
Andrzej Matynia

**Problemy krystalizacji siarczanu sodowego
z kąpeli przewodniczących**

Wrocław 1986



PRACE NAUKOWE POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Scientific Papers of the Institute of Inorganic Technology
and Mineral Fertilizers

No 32 of the Technical University of Wrocław No 32

Monographs

No 11

1986

Andrzej MATYNIA

Problems of sodium sulphate crystallization
from spinning baths

Andrzej Matynia

**Problemy krystalizacji
siarczanu sodowego
z kąpeli przedziałniczych**



Recenzenci

Zbigniew ROJKOWSKI

Jerzy TOMASZEWSKI

Redaktor naczelny

Jerzy CIEKOT

Opracowanie redakcyjne

Janina SURMACZYŃSKA

Korekta

Maria GALIK

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1986

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISSN 0084 – 2907

Nakład 200 + 70 egz. Ark. wyd. 10. Ark. druk. 8½. Papier offset. kl. III, 70 g, B1.

Oddano do druku w czerwcu 1986 r. Druk ukończono w sierpniu 1986 r.

Zakład Graficzny Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 2841/86 – Cena zł 150,–

Andrzej MATYNIA*

Przedstawiono wyniki badań krystalizacji siarczanu sodowego z roztworów o składzie typowym dla kąpieli przedzalniczych. Ustalono wpływ właściwości układu krystalizacyjnego i parametrów procesu na jakość otrzymywanych kryształów $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Opracowano oryginalny podciśnieniowy krystalizator, z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny, ze strumieniową cieczą. W badaniach modelowych określono podstawowe zależności kinetyczno-hydrodynamiczne procesu. Wyprowadzono i wyznaczone charakterystyki pracy krystalizatora w ruchu ciągłym wykorzystano do opracowania algorytmu jego obliczania. Na podstawie wyników badań zaproponowano nowe rozwiązania technologiczne-aparaturowe procesu krystalizacji dziesięciowodnego siarczanu sodowego z kąpieli przedzalniczych na potrzeby zakładów włókien chemicznych.

- A - pole powierzchni, m^2
- a - aktywność substancji rozpuszczonej w roztworze, $kg/100\text{ kg H}_2O$, kg/m^3
- Ar - liczba Archimiedesa,
- c - stężenie substancji rozpuszczonej w roztworze, $kg/100\text{ kg H}_2O$, kg/m^3
- c_{eq} - stężenie substancji rozpuszczonej w nasycenym roztworze, rozpuszczalność, $kg/100\text{ kg H}_2O$, kg/m^3
- Δc - przesycenie bezwzględne roztworu, $kg/100\text{ kg H}_2O$, kg/m^3

*) Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, 50-370 Wrocław, Wybrzeże Wyspiańskiego 27.

- $\Delta c_{\max}$ - maksymalne przesycenie roztworu, kg/100 kg H₂O, kg/m³
 Δc_r - przesycenie robocze roztworu, zdefiniowane wzorem (24), kg/m³
 CV - współczynnik zmienności rozkładu, %
 D, d - średnica, m
 e - chropowatość bezwzględna, m
 f - gęstość populacji kryształów, 1/m⁴
 G - potencjał termodynamiczny, J/kmol
 G_s - zdolność produkcyjna, kg/s
 g - rząd szybkości wzrostu; przyspieszenie ziemskie, /s²
 H, h - wysokość, m
 K, k - stałe
 k_B - stała Boltzmanna, J/K
 K_G - stała szybkość wzrostu kryształów, m/s (kg/m³)^g
 k_d - stała szybkości dyfuzji, m/s
 k_G - stała szybkości wzrostu kryształów, kg/s m² (kg/m³)^g
 k_n - stała szybkości zarodkowania, 1/s m³ (kg/m³)ⁿ
 k_r - stała szybkości reakcji powierzchniowej, kg/s m² (kg/m³)^r
 k_v - współczynnik objętościowy kształtu kryształów
 $L, \bar{L}$ - rozmiar kryształów, średni rozmiar, m
 L_D - dominujący masowo rozmiar kryształów, m
 L_{50} - średni rozmiar otworu sita, przez które przesypuje się 50% mas. kryształów, m
 $\dot{L}$ - liniowa szybkość wzrostu kryształów, m/s
 l - długość, m
 Lu - liczba Laszczenki
 m - moduł strumienicy; masa, kg
 $\dot{m}$ - masowe natężenie przepływu, kg/s; masowa szybkość wzrostu kryształów, kg/s
 N - liczba kryształów; liczba obrotów mieszadła, 1/s; liczba pomiarów
 $\dot{N}$ - szybkość zarodkowania, 1/sm³
 n - rząd zarodkowania
 p - ciśnienie, N/m²
 Δp_e - spadek ciśnienia w dyszy zasilającej strumienicę, N/m²
 Δp_t - przyrost ciśnienia wytwarzany przez strumienicę, N/m²
 $\Delta p_t / \Delta p_e$ - charakterystyka strumienicy
 q - jednostkowe obciążenie powierzchni parowania, kg/sm²
 R - oporność hydrauliczna, 1/kgm; stała gazowa, J/K kmol
 Re - liczba Reynoldsa
 r - rząd reakcji powierzchniowej; entalpia parowania, kJ/kg
 T - temperatura, K
 $(-\dot{T})$ - liniowa szybkość chłodzenia, K/s

- $\Delta T_{\max}$ - maksymalne przechłodzenie roztworu, K
 u - stopień eejkcji strumienicy
 V - objętość, m^3
 $\dot{V}$ - objętościowe natężenie przepływu, m^3/s
 v - prędkość, m/s
 v_{∞} - prędkość opadania niezakłóconego kryształów, m/s
 w - wytrzymałość mechaniczna, N/m^2
 α - kąt zbieżności dyszy podchwytyjącej
 β - kąt rozwarcia dyfuzora
 γ - Gibbsa energia powierzchniowa, J/m^2 ; kąt rozwarcia tacy zbier-
 czej
 δ - bezwymiarowa siła napędowa krystalizacji
 ϵ - porowatość
 ζ - współczynnik oporu miejscowego
 λ - współczynnik oporu liniowego
 μ - potencjał chemiczny, $J/kmol$
 ν - kinematyczny współczynnik lepkości, m^2/s
 ρ - gęstość, kg/m^3
 ρ^* - stosunek gęstości fazy stałej do ciekłej
 σ - przesycenie względne roztworu
 $\tau = V/\dot{V}$ - czas przebywania, s
 $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ - współczynniki prędkości odpowiednio: strumienia zasila-
 jącego, w komorze mieszania, w dyfuzorze, w części wlo-
 towej komory mieszania

Indeksy dotyczące krystalizatora ze strumienicą cieczową:

- a - świeży roztwór
 c - roztwór
 d - dyfuzor
 e - strumień zasilaający, dysza zasilaająca
 k - strumień mieszany, komora mieszania
 o - strumień cyrkulujący wewnątrz krystalizatora
 p - strefa klarowania, przegroda cylindryczna
 r - opary
 s - kryształy
 z - strumień zasysany, dysza podchwytyjąca

Oznaczenia w analizie statystycznej wyników [139]:

- $F = s_y^2/s_r^2$ - test F
 F_{p,f_1,f_2} - wartość kryterium F-Fishera (z tablic rozkładu F-Snedecora)
 dla poziomu istotności p i liczby stopni swobody: $f_1 = k$,
 $f_2 = N-k-1$

- $F > F_{p, f_1, f_2}$ - potwierdzenie hipotezy o istotności równania regresji
 r - współczynnik korelacji - ocena stopnia zależności liniowej między wielkościami
 R - współczynnik korelacji wielokrotnej - miara stopnia zależności między zmiennymi dla wielowymiarowej funkcji regresji
 s_r^2 - wariancja resztkowa
 s_y^2 - wariancja względem średniej
 $\bar{s}_w = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\hat{y}_i - y_i}{\hat{y}_i} \right)^2 \right]^{1/2}$ - średni błąd względny
 $\hat{y}_i$ - wartość obliczona z równania regresji
 y_i - wartość doświadczalna

1. WSTĘP

W okresie ostatnich kilku dziesięcioleci nastąpił dynamiczny rozwój krystalizacji masowej z roztworów, jednego z najstarszych procesów jednostkowych stosowanych w technologii chemicznej. Okazało się, że prowadząc krystalizację, można poszczególne substancje nie tylko rozdzielać i oczyszczać, lecz także nadawać im pożądaną postać fizyczną. Ołbrzymie zapotrzebowanie na masowo wytwarzane produkty krystaliczne spowodowało, że budowane dzisiaj krystalizatory pozwalają na uzyskanie do 250 tys. Mg produktu na rok. Równocześnie umożliwiają one otrzymywanie kryształów o określonych rozmiarach, jednorodności i kształcie, co ma istotne znaczenie w dalszym ich wykorzystaniu.

Mimo znaczącego postępu w poznaniu mechanizmów i praw rządzących powstawaniem i wzrostem kryształów oraz osiągnięć w eksploatacji krystalizatorów przemysłowych, krystalizacja jest w dalszym ciągu procesem wymagającym wyjaśnienia. Przyczyna tkwi w wyjątkowej złożoności zjawiska zachodzącego w układzie wielofazowym, w którym to układzie dyfuzyjny ruch mas połączony jest z reakcją zabudowy n -tego rzędu na powierzchni kryształów. Skomplikowany mechanizm wydzielania fazy stałej z roztworu i jej wzrostu do postaci makroskopowej, różnorodność czynników wpływających na ten proces oraz odmienne normatywy dla produktu sprawiają, że - w zasadzie - każdy problem z zakresu krystalizacji przemysłowej wymaga uwzględnienia specyfiki rozpatrywanego układu i indywidualnego rozwiązania aparaturowego. Opracowany proces winien charakteryzować się niskimi wskaźnikami zużycia energii i surowców, niezawodnością ruchową aparatów i urządzeń oraz możliwością mechanizacji i automatyzacji. Konkretnie zadanie wymaga więc wszechstronnych badań laboratoryjnych i modelowych,

zebrania wiarygodnych danych fizykochemicznych i kinetycznych procesu - oraz zaprojektowania właściwego krystalizatora.

2. CEL I ZAKRES PRACY

Jednym z procesów wymagających szybkiego i skutecznego rozwiązania jest krystalizacja siarczanu sodowego z roztworów o składzie typowym dla kąpieli przedziałniczych w przemyśle włókien wiskozowych.

W metodzie wiskozowej otrzymywania włókien i folii produktem ubocznym jest woda i siarczan sodowy. Usunięcie ich nadmiaru przez odparowanie i krystalizację pozwala na racjonalną gospodarkę kąpielami przedziałniczymi i odzyskiwanie poszukiwanego i deficytowego siarczanu sodowego. Węzły krystalizacji w polskim przemyśle wiskozowym są mało wydajne, energochłonne i uciążliwe dla obsługi, dlatego regeneracja kąpieli nie jest i nie może być prowadzona w optymalny sposób.

Krystalizacji siarczanu sodowego poświęcono w literaturze niewiele uwagi. Dostępne są głównie informacje ofertowe renomowanych firm zachodnich dotyczące propozycji rozwiązań aparaturowych, brak jest natomiast danych o podstawach fizykochemicznych i kinetyce krystalizacji siarczanu sodowego z roztworów wieloskładnikowych, o wpływie składu roztworu i parametrów procesu na jakość otrzymywanego produktu itp.

Celem pracy była próba analizy i identyfikacji procesu krystalizacji siarczanu sodowego z roztworów wieloskładnikowych oraz opracowanie nowych krystalizatorów.

Wstępną część badań stanowiły prace nad ustaleniem podstaw fizykochemicznych procesu. Wyznaczono rozpuszczalności w układzie: Na_2SO_4 - H_2SO_4 - ZnSO_4 - H_2O w zakresie stężeń i temperatur istotnych dla krystalizacji siarczanu sodowego z kąpieli przedziałniczych.

Badania o charakterze poznawczym prowadzono w laboratoryjnym krystalizatorze z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny, o działaniu okresowym. W badaniach tych:

- określono wpływ właściwości układu krystalizacyjnego na parametry procesu krystalizacji dziesięciowodnego siarczanu sodowego,
- ustalono warunki otrzymywania $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ o pożądanym składzie granulometrycznym, czystości i o ograniczonej tendencji do zbrylania.

Do praktycznej realizacji procesu opracowano oryginalny podciśnieniowy krystalizator ze strumienicą cieczą. Zaprojektowane modele krystalizatora poddano weryfikacji doświadczalnej:

- scharakteryzowano strumienicę cieczową wymuszającą wewnętrzną cyrkulację zawiesiny w krystalizatorze oraz określono optymalne parametry układu strumienicowo-pompowego krystalizatora,
- przeanalizowano hydrodynamiczne warunki pracy testowanych urządzeń,
- wyznaczono kinetykę procesu ciągłej krystalizacji dziesięciowodnego siarczamu sodowego,
- określono wpływ parametrów pracy badanych modeli krystalizatora na jakość otrzymywanego produktu.

Z uzyskanych danych doświadczalnych oraz wyprowadzonych i wyznaczonych zależności kinetyczno-hydrodynamicznych sporządzono algorytm obliczania podciśnieniowego krystalizatora ze strumienicą cieczową. Na tej podstawie zaprojektowano jego prototyp do przemysłowego odzysku siarczamu sodowego z kąpieli przedzalniczych.

Zebrany materiał eksperymentalny posłużył do opracowania kolejnych, nowych konstrukcji krystalizatorów z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny.

Praktycznym rezultatem omawianych w niniejszej pracy badań laboratoryjnych i modelowych oraz prac studialno-projektowych są cztery projekty procesowe instalacji do krystalizacji dziesięciowodnego siarczamu sodowego dla zakładów włókien chemicznych, w których wykorzystano opracowane oryginalne konstrukcje krystalizatorów. Do trzech z zaproponowanych rozwiązań technologiczno-aparaturowych wykonano projekty techniczne. W 1983 roku rozpoczęto budowę instalacji w ZWCh "Chemitex-Wistom" w Tomaszowie Mazowieckim.

Tak sformułowany program badań wymagał różnych metod i technik badawczych, a osiągnięcie założonego celu - rozwiązania wielu problemów cząstkowych z zakresu technologii chemicznej, inżynierii chemicznej i procesowej, projektowania i budowy aparatury chemicznej.

Na potrzeby niniejszej pracy autor dokonał niezbędnej selekcji obszernego materiału doświadczalnego i projektowo-konstrukcyjnego. Zamiarzeniem autora było przedstawienie, w syntetyczny sposób, wszystkich istotnych problemów badawczych analizowanego procesu krystalizacji - od badań podstawowych do zaprojektowania instalacji przemysłowej. Niektóre z badanych zagadnień omówiono szerzej, inne jedynie zasygnalizowano, podając tylko rezultaty badań i literaturę, w której przedstawiono dokładniejszą analizę badanego zjawiska. Do niezbędnego minimum ograniczono również omówienie sposobu prowadzenia badań i interpretację wyników. Większość wyników badań opracowano w postaci korelacji lub zależności graficznych.

Stan wiedzy z zakresu podstaw teoretycznych procesu krystalizacji, metodyki badań, problemów projektowania i rozwiązań aparaturowych zanaliz-

zowano skrótowo i ogólnie. Wyczerpujące informacje przedstawione są w cytowanych materiałach źródłowych, z których znaczna część to opracowania przeglądowe.

W monografii wykorzystano w całości pięć indywidualnych prac autora oraz fragmenty kilkunastu publikacji zespołowych i patentów. Powtórnie wykorzystany materiał doświadczalny opracowano na nowo oraz uzupełniono o nie publikowane wytyczne projektowe i wnioski wynikające z całości przeprowadzonych badań, a zmierzające do określenia optymalnych parametrów procesu krystalizacji w skali przemysłowej.

W podsumowaniu wyników badań zamieszczono wykaz cytowanych prac autora. Zainteresowani czytelnicy znajdą w nich dokładniejsze omówienie niektórych prezentowanych tutaj problemów badawczych.

3. WPROWADZENIE LITERATUROWE

3.1. Krystalizacja masowa z roztworów

3.1.1. Podstawy teoretyczne procesu

Wytworzenie przesycenia, zarodkowanie i wzrost powstałych zarodków do odpowiednich rozmiarów to trzy wzajemnie sprzężone etapy krystalizacji masowej z roztworów [1-3]. Nierozłącznie związane są z nimi procesy wymiany masy, energii i pędu, a na ich przebieg wpływają różnorodne czynniki: własności fizykochemiczne układu krystalizacyjnego, obecność substancji trzecich i dodatków w roztworze, hydrodynamika, rozdrabnianie i aglomeracja kryształów, temperatura, bodźce zewnętrzne itp. [4-10].

Decydujący wpływ na przebieg i rezultaty procesu ma konstrukcja krystalizatora i sposób wytworzenia przesycenia [11-14].

Rzeczywistą bezwymiarową siłę napędową krystalizacji wyraża się równaniem [6]

$$\delta = \frac{\Delta \mu}{RT} = \nu \ln \frac{a}{a_{eq}} \quad (1)$$

W praktyce określa się ją jako tzw. przesycenie względne

$$\sigma = \frac{\Delta c}{c_{eq}} \quad (2)$$

o wartości zależnej od wybranych jednostek stężenia substancji rozpuszczonej w roztworze.

Przesycenie w roztworze można osiągnąć kilkoma sposobami: przez chłodzenie przeponowe lub bezprzeponowe, odparowanie rozpuszczalnika, chłodzenie adiabaticzne pod zmniejszonym ciśnieniem, reakcję chemiczną, dodatek substancji zmniejszającej rozpuszczalność itp. Najbardziej rozpowszechnione są trzy pierwsze sposoby, a o wyborze decydują: charakter zmian rozpuszczalności krystalizującej substancji wraz ze zmianą temperatury, względy energetyczne i ekonomiczne oraz uwarunkowania technologiczne [15-19].

Tworzenie zarodka nowej fazy w roztworze przesyconym może zachodzić według mechanizmów bardzo różnych w sensie fizycznym [7]. Przyjął się podział typów zarodkowania na pierwotne i wtórne, przy czym do pierwotnego zalicza się zarodkowanie homogeniczne i heterogeniczne. Przyczyną zarodkowania homogenicznego jest tylko przesycenie roztworu. Szybkość tworzenia zarodków wyprowadza się ze wzoru

$$\dot{N} = k_1 \exp \left(- \frac{\Delta G}{k_B T} \right), \quad (3a)$$

który po przekształceniach [1] można zapisać w postaci [7,10,20]

$$\dot{N} = k_2 \exp \left(- \frac{k_3 \gamma^3}{T^3 \ln^2 (\alpha + 1)} \right). \quad (3b)$$

Wzór (3b) przewiduje silne zwiększenie szybkości zarodkowania ze wzrostem temperatury i przesylenia. Intensywne zarodkowanie homogeniczne zachodzi po przekroczeniu pewnej wartości przesylenia (tzw. przesylenia krytycznego) [1]. Obecność w roztworach, nawet dokładnie filtrowanych, cząstek stałych (pyłów) zdecydowanie obniża barierę energetyczną układu związaną z tworzeniem się nowej fazy. Do wywołania zarodkowania w tych warunkach potrzebne są mniejsze przesylenia (zarodkowanie heterogeniczne) [1,7,21]. W równaniu (3b) pojawia się wówczas wpływ powierzchni zanieczyszczeń stałych. Złożoność zjawiska, zależność od wielu czynników, często przypadkowych i nierejestrowalnych, oraz brak teoretycznego opisu spowodował, że do celów praktycznych stosuje się empiryczną zależność potęgową [1,2]

$$\dot{N} = k_n (\Delta c)^n. \quad (4)$$

Zarodkowanie wywołane kryształami substancji krystalizującej w roztworze nazywa się zarodkowaniem wtórnym [22]. Mechanizmy tego procesu są różnorodne i do końca nie wyjaśnione [7,23-27]. Na podstawie znanych dotychczas teorii przyjęto, że zarodki mogą powstawać w warstewce roztworu przylegającej do powierzchni kryształów (tzw. adsorpcyjna warstew-

ka graniczna) i na powierzchni kryształów. Wydaje się, że o szybkości procesu decyduje stan powierzchni kryształów, a powstawanie zarodków jest spowodowane ścinającym działaniem roztworu emyającego kryształy oraz zderzeniami kryształów ze sobą, z urządzeniami mieszającymi i elementami konstrukcyjnymi krystalizatora (tzw. zarodkowanie kontaktowe) [27-30]. Uwzględniając rozważania teoretyczne i liczne prace eksperymentalne, zaproponowano empiryczną zależność na szybkość zarodkowania wtórnego [7,26,29,30]

$$\dot{N} = K \rho_z^m (\Delta c)^n. \quad (5)$$

Ponieważ przesycenie jest zwykle małe i trudno je zmierzyć, można je zastąpić szybkością wzrostu kryształów pod warunkiem, że stała szybkości wzrostu K_G (równanie 9b) nie jest funkcją hydrodynamiki zawiesiny. Uzyskuje się wówczas zależność [7,8]

$$\dot{N} = K_N N^i L^j \rho_z^m, \quad (6)$$

gdzie: K_N - współczynnik zależny głównie od temperatury, konstrukcji krystalizatora i urządzeń mieszających,
 i, j, m - wykładniki wyznaczone doświadczalnie, mieszczące się w granicach: $0 \leq i \leq 4$; $0,5 \leq j \leq 3$; $0,4 \leq m \leq 2$ [7].

Z zarodkowaniem wtórnym nierozłącznie związany jest proces wzrostu kryształów. Jednolity opis teoretyczny zjawiska nie jest do tej pory znany [31-33]. Istniejące modele teoretyczne wyjaśniają niektóre aspekty wzrostu kryształów, ale ich uogólnienia prowadzą do skomplikowanych zależności o dużej liczbie stałych, trudnych do wyznaczenia [1-3,24,32]. Ogólnie można przyjąć, że proces wzrostu kryształów przebiega dwuetapowo: przez dyfuzję objętościową substancji krystalizującej do powierzchni kryształu i reakcję powierzchniową wbudowywania się cząsteczek (jonów) w siatkę krystaliczną [2,3,33]. Przy założeniu, że gradient stężenia jest stały i niezależny od powierzchni, równanie dyfuzji ustalonej ma postać

$$\dot{m}_d = A k_d (c - c_1), \quad (7)$$

gdzie: c_1 - stężenie na granicy warstwy Volmera.

Szybkość etapu wbudowywania substancji w siatkę krystaliczną zależy od rozkładu stężeń w warstwie Volmera i w przybliżeniu wynosi

$$\dot{m}_r = A k_r (c_1 - c) \quad (8)$$

W tej sytuacji, do ilościowego opisu danych doświadczalnych, przyjęto proste równanie empiryczne

$$\dot{m} = A k_G (\Delta c)^G \quad (9a)$$

lub inaczej

$$\dot{L} = K_G (\Delta c)^G. \quad (9b)$$

Wieloetapowe i wzajemnie uzależnione procesy zarodkowania i wzrostu kryształów oraz oddziaływanie wielu czynników utrudniając zebranie wiarygodnych danych doświadczalnych, ich interpretację i zastosowanie praktyczne.

3.1.2. Podstawy projektowania krystalizatorów

Istotną miarą jakości produktu krystalicznego jest rozkład rozmiarów tworzących go kryształów, uwarunkowany kinetyką i hydrodynamiką procesu. Laboratoryjne określenie podstawowych zależności między nimi może dostarczyć wielu informacji o rozwiązywanym problemie. W pewnym przybliżeniu pozwala to przewidzieć wpływ różnych parametrów procesu i konstrukcji krystalizatora na wielkość odbieranych kryształów.

Bilans populacji kryształów w krystalizatorze zasilanym klarownym roztworem, pracującym stacjonarnie z idealnie wymieszaną zawiesiną i odbiorem produktu o reprezentatywnym rozkładzie rozmiarów kryształów, przy założeniu, że szybkość wzrostu kryształów nie zależy od ich rozmiaru, można przedstawić w postaci równania [34,35]

$$f(L) = f_0 \exp \left(- \frac{L}{L \tau} \right). \quad (10)$$

Krystalizator taki nosi nazwę krystalizatora MSMPR (Mixed Suspension Mixed Product Removal) i mimo znacznych uproszczeń (powstające zarodki mają rozmiar zerowy, pomijanie aglomeracji i ścierania makroskopowego kryształów, stałość pokroju kryształów) jest najczęściej wykorzystywanym narzędziem ilościowego ujęcia kinetyki krystalizacji ciągłej [36,37]

Przy opracowywaniu wyników badań z wykresu powyższej funkcji rozkładu w układzie półlogarytmicznym odczytuje się wartość gęstości populacji f_0 dla $L \rightarrow 0$, a z nachylenia prostej i znanego średniego czasu przebywania wyznacza się liniową szybkość wzrostu $\dot{L}$. Znając wartość gęstości populacji zarodków oraz liniową szybkość wzrostu, z zależności

$$\dot{N} = f_0 \dot{L} \quad (11)$$

oblicza się szybkość zarodkowania. Ponadto z rozkładu rozmiarów kryształów można wyznaczyć gęstość kryształów w zawieszinie proporcjonalną do tzw. trzeciego momentu rozkładu

$$\rho_z = (1 - \varepsilon) \rho_s = 6 k_v \rho_s f_0 (\dot{L}\tau)^4 \quad (12)$$

oraz stałe charakteryzujące rozkład masy kryształów

$$L_D = 3 \dot{L}\tau, \quad (13)$$

$$\bar{L} = 4 \dot{L}\tau, \quad (14)$$

$$L_{50} = 3,67 \dot{L}\tau. \quad (15)$$

Do celów projektowych z powyższych równań uzyskuje się zależności

$$G_s = \frac{2}{9} \rho_s \dot{N} L_D^3 V \quad (16)$$

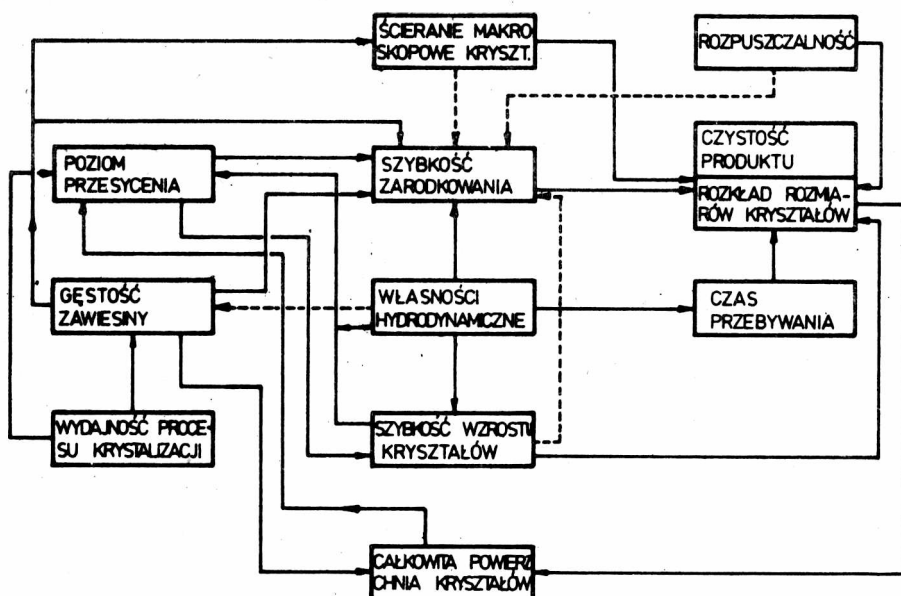
lub

$$V = \frac{G_s L_D}{3 \dot{L} \rho_z}. \quad (17)$$

Model krystalizatora MSMPR umożliwia opisanie procesu krystalizacji w warunkach idealnych. Wyniki pomiarów mają jednak dużą wartość praktyczną. Pozwalają na ilościowe oszacowanie łącznego efektu wszystkich procesów składowych, czego nie zapewniają inne metody badawcze [2, 12]. Uzyskane podczas eksperymentów informacje o zachowaniu się badanego układu i kierunkach zmian rozkładu rozmiarów kryształów mogą stanowić użyteczne dane projektowe, przynajmniej w wstępnej fazie rozwiązywania określonego problemu.

Rzeczywisty rozkład rozmiarów kryształów nie zawsze jest zgodny z rozkładem teoretycznym [10]. Przyczyny mogą być różnorodne: zamierzona lub niezamierzona klasyfikacja produktu, usuwanie drobnych ziarn z krystalizatora czy przeciwnie - zasilanie krystalizatora roztworem zawierającym kryształy o małych rozmiarach, makroskopowe rozdrabnianie kryształów, bardziej złożona kinetyka niż wyżej opisana itp. [34-39]. Próby ich uwzględnienia w matematycznym opisie procesu prowadzą do mniej lub bardziej skomplikowanego równania bilansu populacji, rozwiązanie którego często nie jest łatwe, a w przypadkach bardziej złożonych - wręcz niemożliwe [10].

Na podstawie metody Randolpha i Larsona [34] wyznaczania danych kinetycznych z rozkładu rozmiarów kryształów skonstruowano wiele innych modeli. Zaliczyć można do nich metodę zaproponowaną przez Nývltá [40, 41], w której kinetykę zarodkowania wyznacza się niezależnie, a zatem



Rys. 1. Schemat blokowy wzajemnego powiązania wielkości wejściowych i wyjściowych w procesie krystalizacji

Fig. 1. Diagram of interrelation between the input and output quantities in crystallization process

w innych warunkach niż panujące w badanym krystalizatorze. Znane są również procedury obliczeń krystalizatorów opracowane przez Toyokurę [42].

W przemysłowym krystalizatorze ilościowe zależności między jakością produktu, kinetyką procesu, własnościami mieszanej zawiesiny i warunkami hydrodynamicznymi są zwykle złożone i nie dają się jednoznacznie określić. Graficzną ilustrację ich wzajemnych oddziaływań i uwarunkowań przedstawiono, za de Jongiem [14], na rysunku 1. Jak już wspomiano, złożoność problemu stwarza duże trudności w znalezieniu jednoznacznej formuły projektowej.

Do obliczeń krystalizatorów ciągłego działania z cyrkulacją roztworu i z cyrkulacją zawiesiny Synowiec [43,44] zaleca niżej podane zależności. Ujmują one wpływ czynników kinetycznych i hydrodynamicznych na średni rozmiar kryształów związków nieorganicznych w postaci

$$\bar{L} = 10^{-3} a_1 \left(\frac{1}{S} \right)^{a_2}, \quad (18)$$

$$\bar{L} = 10^{-3} l_b \tau^h, \quad (19)$$

gdzie: S - stosunek tzw. przesycenia roboczego do przesycenia granicznego

$$S = \frac{\Delta c_r}{\Delta c_{\max}}, \quad (20)$$

a_1, a_2 - współczynniki będące funkcjami porowatości zawiesiny; dla krystalizatorów z cyrkulacją zawiesiny wynoszą:

$$a_1 = 0,204 - 0,401 \varepsilon + 0,295 \varepsilon^2 \quad (21)$$

$$a_2 = 0,433 + 5,065 \varepsilon - 3,950 \varepsilon^2 \quad (22)$$

l_b - współczynnik, którego wartość można obliczyć z porównania wyznaczonego w krystalizatorze doświadczalnym średniego rozmiaru kryształów soli badanej $(l_b)_{\text{lab}}$ i wzorcowej $(l_w)_{\text{lab}}$ oraz znanej wartości średniego rozmiaru kryształów soli wzorcowej w krystalizatorze przemysłowym $(l_w)_{\text{przem}}$

$$\left(\frac{l_b}{l_w} \right)_{\text{lab}} \approx \left(\frac{l_b}{l_w} \right)_{\text{przem}} \quad (23)$$

h - wykładnik potęgowy wyznaczany w badaniach modelowych ($\bar{L} = f(\tau)$), zależny głównie od typu krystalizatora i hydrodynamicznych warunków jego pracy.

Dla krystalizatorów z cyrkulacją zawiesiny wzór (18) jest ważny, gdy: $0,02 \leq S \leq 0,4$ i $0,6 \leq \varepsilon \leq 0,9$ [43]. Został on wyprowadzony przez Synowca [44] z badań modelowych dla kilku soli nieorganicznych i sprawdzony w skali przemysłowej (średni błąd względny $\pm 20\%$).

Z równania (18) oblicza się wartość umownego przesycenia roboczego Δc_r . Przesycenie to, zdefiniowane zależnością

$$\Delta c_r = \frac{G_s}{V_o}, \quad (24)$$

powinno w praktyce stanowić jeden z warunków uzyskania produktu o wymaganym średnim rozmiarze [43,44].

Z równania (19) wyznacza się średni czas przebywania kryształów w zawieszynie.

Na tej podstawie oblicza się objętościowe natężenie przepływu zawiesiny cyrkulującej wewnątrz krystalizatora $\dot{V}_o$ (24) oraz objętość zawiesiny w krystalizatorze

$$V = \frac{G_s \tau}{\rho_s (1 - \epsilon)} . \quad (25)$$

Jest to jedna z nielicznych metod umożliwiających znalezienie podstawowych danych do obliczeń krystalizatorów przemysłowych.

3.2. Regeneracja kąpieli przedzalniczych

Przewiduje się, że w 2000 roku zapotrzebowanie w świecie na włókna zwiększy się do 50 mln Mg, przy czym wzrost ten dotyczyć będzie włókien chemicznych, natomiast zużycie włókien naturalnych zmniejszy się [45-47]. Udział włókien z celulozy wzrośnie z obecnego poziomu 12% do 16%, czyli z 3,6 mln Mg (1980) do 8 mln Mg (2000).

W przemyśle włókien wiskozowych istotnym zagadnieniem, i szczególnie jaskrawym w świetle przewidywanego rozwoju, jest ciągle niedoskonały sposób prowadzenia regeneracji kąpieli przedzalniczych. Problem ten wymaga szybkiego rozwiązania zarówno jeśli chodzi o technologię, aparaturę, jak i gospodarkę kąpielami w obrębie zakładu oraz ochronę środowiska [48,49] .

O istniejących możliwościach poprawy sprawności procesu regeneracji świadczy analiza światowej produkcji siarczanu sodowego odzyskiwanego z tych kąpieli. W 1977 roku produkcja włókien wiskozowych wynosiła ok. 3,5 mln Mg, co umożliwiało otrzymanie ok. 3 mln Mg siarczanu sodowego. Wynika to z faktu, że z kąpieli przedzalniczych odzyskać można od 0,5 do 1,1 kg Na_2SO_4 w przeliczeniu na 1 kg włókna [50]. W rzeczywistości łączny światowy odzysk siarczanu sodowego w przemyśle włókien wiskozowych wyniósł ok. 1,2 mln Mg, co stanowiło tylko 40% praktycznych możliwości [51,52].

Zapotrzebowanie kraju na bezwodny siarczan sodowy w 1985 roku ocenia się na ok. 36 tys. Mg na rok (ok. 38 tys. Mg pod koniec lat osiemdziesiątych). Zapotrzebowanie na dziesięciowodny siarczan sodowy odpowiada obecnej (ok. 25 tys. Mg/rok) i docelowej jego produkcji (ok. 33 tys. Mg/rok). Niedobór bezwodnego siarczanu sodowego na rynku krajowym uzupełniany jest importem (ok. 20 tys. Mg w 1979 roku, ok. 14 tys. Mg w 1984 roku), prawie w całości ze strefy dolarowej [53].

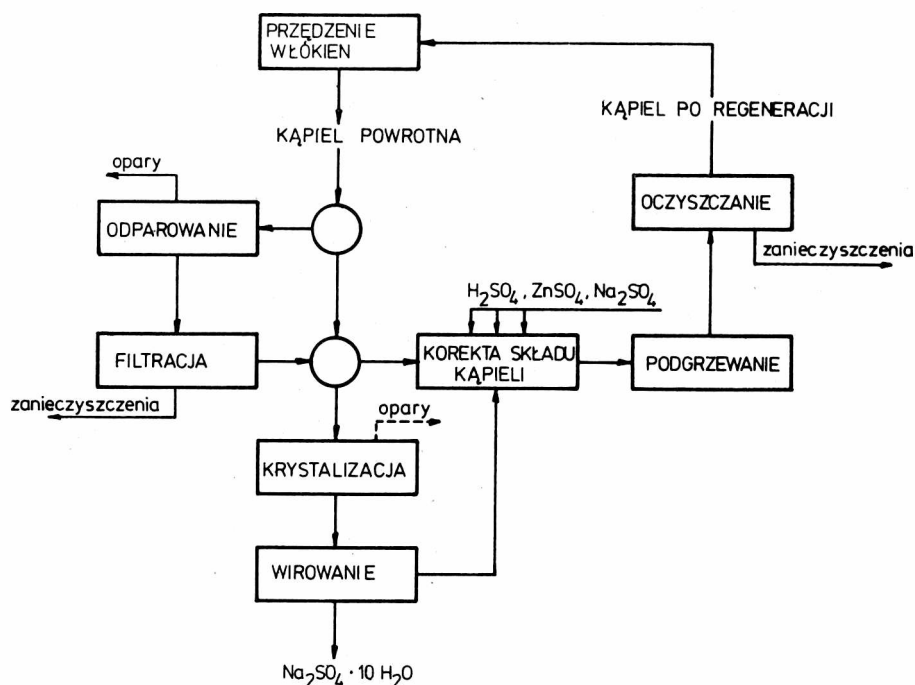
Intensyfikacja procesu regeneracji kąpieli przedzalniczych, oprócz ograniczenia strat surowców, poprawy efektywności produkcji itp., pozwoliłaby na całkowite wyeliminowanie importu siarczanu sodowego i pełne zaspokojenie potrzeb krajowych [54].

Kąpiele przedzalnicze to roztwory wieloskładnikowe. Obok zasadniczych składników (siarczan sodowy, kwas siarkowy, siarczan cynkowy i woda) występują w nich również dodatki i zanieczyszczenia organiczne

T a b e l a 1

Średnie zawartości podstawowych składników
kąpeli przędzalniczych

Rodzaj włókna, folii	Stężenie, kg/m^3		
	Na_2SO_4	H_2SO_4	ZnSO_4
Jedwab włókienniczy	300-320	130	10
Jedwab kordowy	140-200	70	40
Tomofan	200-230	130-160	-
Argona	300-320	130	10
Wiskona	100	40	0,5



Rys. 2. Schemat regeneracji kąpeli przędzalniczych
Fig. 2. Scheme of spinning bath regeneration

(środki powierzchniowo czynne, produkty rozpadu celulozy itp.) i nieorganiczne (dwusiarczek węgla, siarkowodór i inne pochodzące głównie z korozji aparatury). Skład kąpeli zależy od rodzaju wytwarzanego włókna wiskozowego lub folii, od technologii wytwarzania i ulega stosunkowo znacznym zmianom w trakcie prowadzenia procesu (tabela 1).

Podczas regeneracji (rys. 2) kąpiel powrotną zatęże się, wydziela się z niej nadmiar siarczanu sodowego i uzupełnia świeżymi składnikami (H_2SO_4 , $ZnSO_4$ i ewentualnie Na_2SO_4). Usuwa się również substancje lotne i zanieczyszczenia stałe.

Jak wynika z rysunku 2, obieg kąpeli powinien być obiegiem zamkniętym. Jednak konieczność zmniejszenia poziomu zanieczyszczeń, kumulujących się w roztworze na skutek stałego ich dopływu z wiskozą, i brak możliwości skutecznego ich usuwania powodują, że pewne ilości odpadowej kąpeli muszą być odprowadzane do ścieków.

W procesie regeneracji kąpeli stosuje się wiele różnych metod i aparatów [55]: począwszy od przestarzałych i mało wydajnych krystalizatorów bębnowych z chłodzeniem przeponowym, przez najbardziej obecnie rozpowszechnione podciśnieniowe krystalizatory wielokomorowe firm Ebner, Lurgi, Standard-Messo, aż do krystalizatorów typu DTB z wewnętrzną cyrkulacją zawiesziny zalecanych przez firmę Swenson [4,5,11,56-58]. Ponadto prowadzi się próby zastosowania nietypowych rozwiązań polegających na wykorzystaniu wysalania metanolem lub acetonem, bezpośrednim chłodzeniu ciekłymi węglowodorami albo kombinacji różnych sposobów krystalizacji.

Już sama różnorodność proponowanych typów krystalizatorów sugeruje że proces nie jest, jak do tej pory, optymalnie rozwiązany.

Omówienie stosowanych współcześnie urządzeń do krystalizacji siarczanu sodowego z kąpeli przedzalnich autor przedstawił w pracy [55].

W polskim przemyśle włókien wiskozowych regeneracja powrotnych kąpeli przedzalnich polega na odparowaniu wody w wyparkach próżniowych i krystalizacji dziesięciowodnego siarczanu sodowego, tzw. soli glauberskiej. Wydzielanie soli zachodzi w krystalizatorach bębnowych starego typu, w których czynnik chłodzący przepływa przez walce częściowo zanurzone w korycie wypełnionym roztworem zatężonej kąpeli. Sposób jest przestarzały (zarówno technologia, jak i aparatura), energochłonny i uciążliwy dla obsługi. Wywołuje to określone skutki ekonomiczne i stwarza zagrożenie dla środowiska naturalnego.

Obieg kąpeli nie jest zamknięty, a parametry kąpeli po regeneracji często nie odpowiadają parametrom wymaganych w procesie przedzenia włókien. Również jakość otrzymywanej soli glauberskiej jest niezadowalająca. Produkt jest najczęściej drobnokrystaliczny, zanieczyszczony, łatwo ulegający zbryleniu.

Nowoczesny węzeł krystalizacji w przemyśle włókien wiskozowych powinien - zdaniem autora - zapewniać:

- a) usuwanie z kąpeli dużej ilości wody,
- b) największy odzysk siarczanu sodowego,

- c) oszczędność energii i surowców,
- d) pełne zamknięcie obiegu kąpieli (przy niewielkim uzupełnianiu strat podstawowych składników),
- e) możliwość przerobu zmiennych w czasie ilości kąpieli,
- f) poprawę warunków pracy przez odgazowanie i utylizację substancji lotnych zawartych w kąpieli (CS_2 , H_2S i inne),
- g) mechanizację i automatyzację podstawowych operacji.

Ze względu na korozyjne środowisko kąpieli i bilans wody w układzie korzystne jest, aby proces odparowania i krystalizacji przebiegał pod zmniejszonym ciśnieniem, a jako produkt wydzielał się dziesięciowodny siarczan sodowy. Otrzymywana sól powinna charakteryzować się odpowiednią granulacją i czystością, co jest szczególnie ważne w dalszym jej wykorzystaniu do produkcji środków myjących i piorących. Po dalszym przerobie (termiczne odwodnienie, krystalizacja wyparna) można uzyskać bezwodny siarczan sodowy [59-61]. Brak takich możliwości przerobu w niektórych zakładach włókien chemicznych powoduje, że produktem handlowym staje się sól glauberska. Wobec dużego deficytu bezwodnego siarczanu sodowego i ona znajduje odbiorców, mimo niekorzystnej postaci fizycznej. Konieczne jest zatem również opracowanie skutecznego sposobu zapobiegania zbrylaniu tej soli.

Nie wszystkie ze stosowanych w świecie rozwiązań spełniają w całości powyższe wymagania. Większość instalacji jest przeznaczona jedynie do odzysku siarczanu sodowego [55] i nie jest powiązana z innymi etapami regeneracji kąpieli. Wynika stąd np. niewłaściwe wykorzystanie ciepła (pary grzejnej, oparów itp.), brak możliwości manewru masami kąpieli, małe sprzężenie procesu odparowania z krystalizacją itp. Wyjątek stanowią instalacje proponowane przez firmę Ebner (Lurgi) [62]. Zaprojektowane specjalnie do regeneracji kąpieli są oszczędne energetycznie, chociaż oparte na nieco już przestarzałych krystalizatorach wielokomorowych, a otrzymywana z nich sól glauberska nie jest najwyższej jakości.

Modernizacja procesu regeneracji kąpieli przedziałniczych, a szczególnie stosowanych aparatów i urządzeń, jest zagadnieniem ważnym nie tylko w kraju. Plany współpracy naukowo-technicznej krajów zrzeszonych w RWPG przewidują do 1985 roku [49] m.in.:

1. Opracowanie procesu i aparatury wyparnej do kąpieli koagulacyjnej o wydajności 50 Mg odparowywanej wody/h i zużyciu pary grzejnej nie większym niż 0,5 kg/kg odparowywanej wody.
2. Opracowanie procesu i aparatury do krystalizacji siarczanu sodowego o wydajności 50-100 Mg/dobę.

Późniejszym ich wdrożeniem zainteresowane są: NRD, Polska i ZSRR.

Badania autora dotyczyły drugiego z rozwiązywanych zagadnień. Ich wynikiem jest m.in. opracowany oryginalny podciśnieniowy krystalizator ze strumienicą cieczową [63,64] (rozdz. 6.1). Można go zaliczyć do krystalizatorów z wewnętrzną cyrkulacją typu DTB [58]. W porównaniu z innymi stosowanymi w świecie urządzeniami do krystalizacji siarczanu sodowego [55] konstrukcja tego krystalizatora jest prosta. Nie ma on wewnętrznych elementów ruchomych ani skomplikowanego wyposażenia, co daje duże możliwości w doborze tworzyw konstrukcyjnych (agresywne środowisko kąpieli) i nie stawia wysokich wymagań obsłudze. Sterowanie odbywa się łatwo dostępnymi zaworami. Obecność kryształów we wszystkich strefach aparatu nie dopuszcza do lokalnych przesycień i wynikającego stąd nadmiernego zarodkowania lub tworzenia narostów krystalicznych. Proces krystalizacji może być prowadzony przy większych przesyceniach, co zwiększa szybkość wzrostu kryształów i tym samym czasową wydajność aparatu. Odbierany produkt odznacza się stosunkowo dużymi rozmiarami ziarn.

Krystalizator ze strumienicą cieczową wymaga jednak starannego zaprojektowania i właściwego doboru pompy cyrkulacyjnej. W czasie jego eksploatacji nie ma bowiem możliwości regulacji, w szerokim zakresie, natężenia przepływu roztworu i cyrkulującej zawiesiny.

Opracowany aparat jest konkurencyjny w stosunku do innych znanych konstrukcji krystalizatorów. Może być stosowany nie tylko do otrzymywania siarczanu sodowego, lecz także innych soli, których krystalizacja przebiega wydajnie w niskich temperaturach pod zmniejszonym ciśnieniem.

3.3. Ważniejsze wnioski wynikające z przeglądu literatury

1. Brak jednolitej teorii wyjaśniającej mechanizm wydzielania fazy stałej z roztworu i jej wzrostu do postaci makroskopowej.
2. W krystalizatorach przemysłowych ciągłego działania przeważa proces zarodkowania wtórnego.
3. Do opisu zarodkowania wtórnego stosuje się powszechnie zaakceptowaną empiryczną zależność (5) lub (6).
4. Do opisu danych doświadczalnych - ze względu na ograniczone możliwości praktycznego wykorzystania ogólnych teorii wzrostu kryształów - przyjmuje się empiryczne równanie (9).
5. Kinetyka procesu krystalizacji jest ściśle uzależniona od warunków hydrodynamicznych.
6. Technika krystalizatora MSMPR jest użytecznym narzędziem modelowania procesów krystalizacji ciągłej.
7. Do obliczeń krystalizatorów przemysłowych ciągłego działania z cyrkulacją roztworu i z cyrkulacją zawiesiny zalecane są korelacje (18) i (19).

8. Podstawowym warunkiem zaprojektowania sprawnie działającego krystalizatora przemysłowego jest całkowite opanowanie jego konstrukcji i dobranie hydrodynamicznych parametrów pracy aparatu.

9. Odzyskiwanie siarczanu sodowego z kąpieli przedziałniczych jest procesem nie w pełni poznany, mimo znaczących osiągnięć produkcyjnych niektórych instalacji w przemyśle światowym.

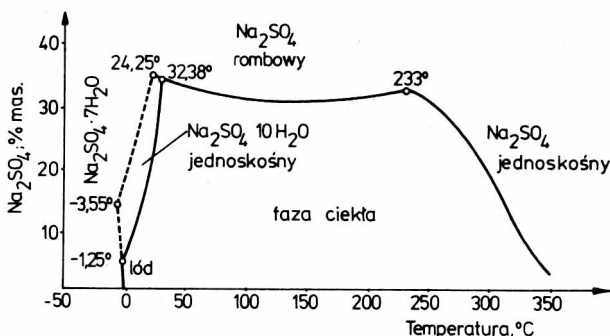
10. W literaturze brak jest, nawet podstawowych, danych o krystalizacji siarczanu sodowego z roztworów wieloskładnikowych.

11. Firmy zachodnie oferujące instalacje do krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z kąpieli przedziałniczych nie ujawniają szczegółów technologicznych, a proponowane przez nie rozwiązania urządzeń są chronione wieloma patentami.

4. CHARAKTERYSTYKA UKŁADU KRYSTALIZACYJNEGO

4.1. Właściwości siarczanu sodowego

Siarczan sodowy w stanie naturalnym występuje w postaci minerałów: tenardyt Na_2SO_4 , mirabilit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (tzw. sól glauberska), glauberyt $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$, astrachanit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, glazeryt $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ i inne, lub jako składnik solanek [65,68].



Rys. 3. Politerma rozpuszczalności układu $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$
Fig. 3. Solubility in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system

Z roztworów wodnych może krystalizować w trzech formach stabilnych jednoskośny mirabilit w temperaturach niższych od $32,38^\circ\text{C}$ ($305,38\text{ K}$), rombowy tenardyt w zakresie temperatur $32,38\text{--}233^\circ\text{C}$ ($305,38\text{--}506\text{ K}$) i jednoskośny tenardyt w temperaturach wyższych od 233°C (506 K). Oprócz tego w zakresie temperatur od $-3,55^\circ\text{C}$ do $24,25^\circ\text{C}$ ($269,45\text{--}297,25\text{ K}$) może występować metastabilna faza: siedmiowodny siarczan sodowy $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, który krystalizuje w układzie tetragonalnym.

Punkty przejścia faz stałych układu $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Temperatura przemiany, °C	Skład roztworu równowagowego, % mas.	Faza stała
32,38	33,2	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ / Na_2SO_4 rombowy
233,0	32,0	Na_2SO_4 rombowy / jednoskośny
24,25	34,0	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / Na_2SO_4 nietrwały

Ważniejsze punkty przejścia faz stałych układu $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ podano w tabeli 2, a politermę rozpuszczalności przedstawiono na rysunku 3 [65, 66].

Do temperatury 32,38 °C (305,38 K) rozpuszczalność siarczanu sodowego zwiększa się wraz z jej wzrostem, a roztwór pozostaje w równowadze z krystalicznym $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Powyżej tej temperatury ilość siarczanu sodowego w roztworze nasyconym zmniejsza się do wartości minimalnej (29,5% mas.) w temperaturze 120 °C (393 K), po czym nieco wzrasta, aż do temperatury przejścia Na_2SO_4 rombowego w Na_2SO_4 jednoskośny (rys. 3).

Dziesięciowodny siarczan sodowy krystalizuje z roztworów wodnych w postaci przezroczystych bezbarwnych słupków, topiących się niekongruentnie w temperaturze 32,7 °C (305,7 K). W suchym powietrzu kryształy soli pokrywają się nieprzezroczystą warstewką bezwodnego siarczanu sodowego, a w wilgotnym pochłaniają wodę z powrotem. Ten drugi proces przebiega jednak znacznie wolniej.

Bezwodny siarczan sodowy tworzy białe kryształy o kształcie nieregularnym, najczęściej zbliżonym do podwójnej piramidy. W czasie ogrzewania przechodzi w jednoskośną odmianę alotropową, trwałą do temperatury topnienia 884 °C (1157 K).

Nietrwałą sól $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ można otrzymać przez powolne chłodzenie przesyconych roztworów siarczanu sodowego: od temperatury powyżej 33 °C (306 K) do temperatury 6–7 °C (279–280 K). W powietrzu sól ta uwadnia się do dziesięciowodnego siarczanu sodowego.

Ważniejsze właściwości siarczanu sodowego zestawiono poniżej:

	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Na_2SO_4
Masa cząsteczkowa, kg/kmol	322,19	142,04
Gęstość, kg/m ³	1464	2660–2680
Ciepło molowe (T=298 K), J/mol K	575,7	127,2
Ciepło rozpuszczania (T=291 K), kJ/mol	78,44	-1,17

Rozpuszczalność siarczanu sodowego w wodzie w temperaturach 288-298 K podaje równanie wg [65]

$$\log c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 0,6600577 + 0,0296154 t + 0,6961 \cdot 10^{-4} t^2, \quad (26a)$$

gdzie: $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ - stężenie siarczanu sodowego, kg Na_2SO_4 /100 kg H_2O ,
 t - temperatura, $^{\circ}\text{C}$.

Określoną na podstawie badań własnych i danych z literatury [65,67,69] rozpuszczalność siarczanu sodowego w wodzie (kg/m^3), w zakresie temperatur 288-303 K, przedstawia równanie

$$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \exp \left(- \frac{6093,5}{T} + 26,0278 \right), \quad (26b)$$

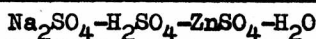
z dokładnością $\pm 0,8\%$.

Gęstość wodnych roztworów siarczanu sodowego w temperaturze 298 K można obliczyć za pomocą zależności [65]

$$\rho_c = 997,077 + 8,935 x + 0,02094 x^2 + 0,0006075 x^3, \quad (27)$$

gdzie: x - stężenie siarczanu sodowego w roztworze, % mas.

4.2. Oznaczenie rozpuszczalności w układzie



Dostępne w literaturze informacje o rozpuszczalności w układzie $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ oraz w jego układach cząstkowych są stosunkowo nieliczne [67,69-72]. Nie obejmują one na ogół pełnego zakresu zmian stężeń składników i interesującego dla prowadzenia krystalizacji dieksiciejowego siarczanu sodowego zakresu temperatur [73]. Wykorzystanie ich do celów praktycznych jest ograniczone.

Jako przykład można przytoczyć dane Kleinerta i Wurma [74]. Wyznaczyli oni izotermę rozpuszczalności 318 K w układzie czteroskładnikowym w którym stężenie kwasu siarkowego zmieniało się od 5 do 9% mas. oraz jeden punkt równowagi tego układu w temperaturze 283 K. W tym punkcie roztwór o składzie: 21,08% mas. Na_2SO_4 , 14,17% mas. H_2SO_4 , 4,12% ZnSO_4 znajdował się w równowadze z dwiema fazami stałymi: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Usuwanie siarczanu sodowego i dużej ilości wody z kapieli przedzielniczych zwiększa względną zawartość pozostałego w roztworze kwasu siarkowego i siarczanu cynkowego. Szczególnie w wypadku kapieli o stosunkowo dużej początkowej zawartości obu tych składników istnieje prawdopodobieństwo krystalizacji soli podwójnej $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [74].

Ze względu na powyższe należało oznaczyć rozpuszczalności w układzie $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Zakres pomiarów ustalono na podstawie składów różnych kapieli przed i po częściowym odparowaniu z nich wody oraz na podstawie temperatur, w których krystalizować może dziesięciowodny siarczan sodowy. W badaniach wykorzystano wnioski wynikające z analizy układów trójskładnikowych: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [72].

4.2.1. Wyniki pomiarów

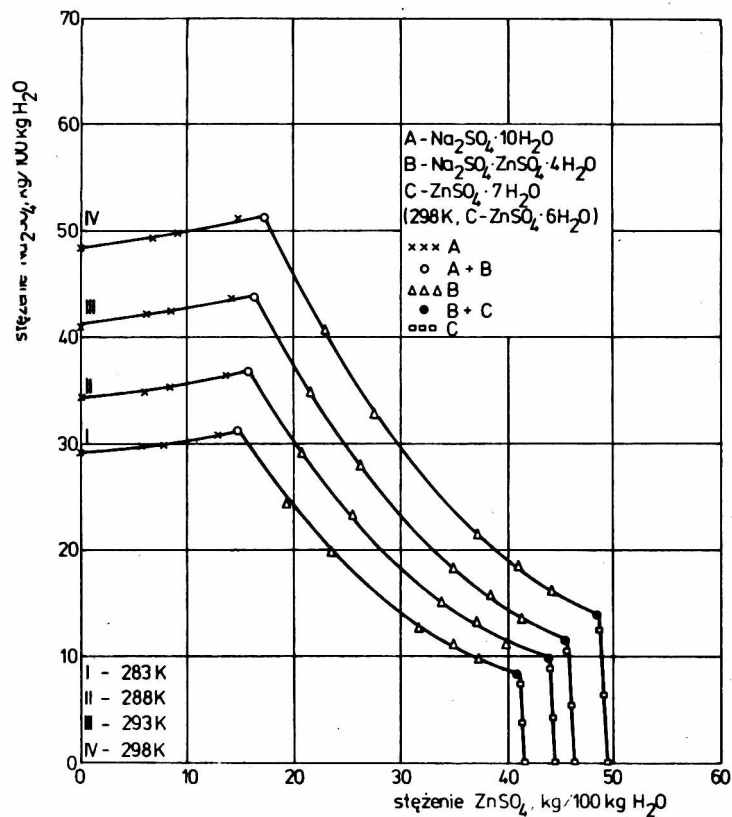
Badania rozpuszczalności w rozpatrywanym układzie czteroskładnikowym wykonano w temperaturach: 283, 288, 293 i 298 K dla stałej zawartości kwasu siarkowego w roztworze: 10, 15, 20, 25, 30, 35 i 40 kg H_2SO_4 /100 kg H_2O [75].

Pomiary przeprowadzono w następujący sposób. Do roztworu kwasu siarkowego o określonym stężeniu i temperaturze wprowadzano porcjami odwodnione sole badanego układu aż do ich pojawienia się w fazie stałej. Zawiesinę intensywnie mieszano, po czym próbki w szczelnie zamkniętych naczyniach umieszczano w termostacie i pozostawiano w zadanej temperaturze do czasu ustalenia się równowagi, co stwierdzano przez oznaczenie niezmiennego w czasie stężenia poszczególnych jonów w fazie ciekłej. Zawartość kwasu siarkowego oraz jonów siarczanowych i cynkowych oznaczano analitycznie [76]. Zawartość jonów sodowych określano z bilansu stężeń składników roztworu, a w razie wystąpienia rozbieżności oznaczano fotometrycznie (fotometr płomieniowy Flapho-4). Dokładność oznaczeń oszacowano na $\pm 1,5\%$.

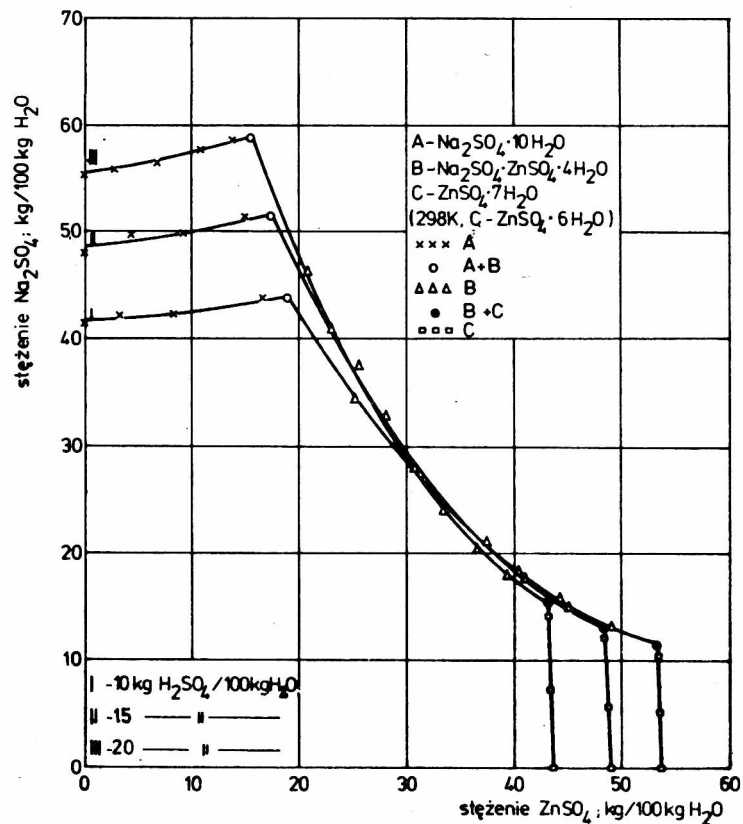
Fazy stałe identyfikowano za pomocą mikroskopu (typ MIN-8) przez porównanie pokroju otrzymanych kryształów soli z danymi z literatury [77] lub z obrazami mikroskopowymi preparatów przygotowanych z czystych soli. Pozwoliło to na określenie składu faz stałych.

Stan równowagi w poszczególnych punktach wyznaczano co najmniej dwukrotnie, a w pobliżu punktów współistnienia dwóch faz stałych pomiar powtarzano nawet trzy i więcej razy. Najmniejszą powtarzalność wyników obserwowano w temperaturach niższych od temperatury otoczenia (283 K i 288 K). W celu oszacowania dokładności oznaczeń w temperaturze 283 K i dla zawartości kwasu siarkowego w roztworze: 15 kg/100 kg H_2O wykonano 10 niezależnych pomiarów w pobliżu punktu, w którym roztwór był w równowadze z dwiema fazami stałymi: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Stwierdzono, że średni błąd względny, którym są obarczone wyznaczone wartości stężeń w tym punkcie, wynosił około 12%.

Wybrane wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 4 i 5 oraz ujęto w tabeli 3.



Rys. 4. Izotermy rozpuszczalności 283, 288, 293 i 298 K w układzie $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ dla stężenia kwasu siarkowego 15 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/100$ kg H_2O
 Fig. 4. Solubility in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 283, 288, 293 and 298 K for 15 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/100$ kg H_2O



Rys. 5. Izokonzentraty 10, 15 i 20 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/100$ kg H_2O dla izotermy rozpuszczalności 298 K w układzie $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$
 Fig. 5. Isoconcentrates 10, 15, 20 kg of $\text{H}_2\text{SO}_4/100$ kg H_2O of solubility isotherm 298 K in $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system

T a b e l a 3

Skład roztworów równowagowych układu $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$
w temperaturze 283 K

$\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{kg/100 kg H}_2\text{O}}$	$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{\text{kg/100 kg H}_2\text{O}}$	$\frac{\text{ZnSO}_4}{\text{kg/100 kg H}_2\text{O}}$	Faza stała
10	20,0	-	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
10	21,5	17,9	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
10	5,7	50,0	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
10	-	50,3	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
15	29,1	-	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
15	31,1	14,7	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
15	8,2	40,9	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
15	-	41,7	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
20	38,4	-	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
20	41,1	12,4	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
20	10,8	34,6	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
20	-	35,0	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Na rysunku 4 przedstawiono izotermy rozpuszczalności 283, 288, 293 i 298 K dla stężenia kwasu siarkowego w roztworze 15 kg H_2SO_4 /100 kg H_2O , natomiast na rysunku 5 przekroje izotermy rozpuszczalności 298 K dla zawartości kwasu siarkowego w roztworach 10, 15 i 20 kg H_2SO_4 /100 kg H_2O . W tabeli 3 zestawiono składy roztworów równowagowych badanego układu w temperaturze 283 K.

Z wyznaczonych w różnych temperaturach wartości stężeń składników roztworu będącego w równowadze z dziesięciowodnym siarczanem sodowym opracowano (techniką cyfrową) uogólnioną zależność rozpuszczalności siarczanu sodowego (kg Na_2SO_4 /100 H_2O) w postaci korelacji

$$c_{\text{eq}} = 1,0729 \cdot 10^3 - 8,4635 T + 1,6612 \cdot 10^{-2} T^2 + 1,4390 c_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 0,2082 \cdot 10^{-2} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2 - 1,7390 \cdot 10^{-2} c_{\text{ZnSO}_4}, \quad (28)$$

gdzie: $c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ - stężenie kwasu siarkowego, kg/100 kg H_2O , w zakresie

0-15 kg H_2SO_4 /100 kg H_2O ,

c_{ZnSO_4} - stężenie siarczanu cynkowego, kg/100 kg H_2O , w zakresie

0-5 kg ZnSO_4 /100 kg H_2O ,

T - temperatura w zakresie 283-298 K.

Z powyższego równania można obliczyć rozpuszczalność dziesięciowodnego siarczanu sodowego z dokładnością $\pm 2,14$ kg $\text{Na}_2\text{SO}_4/100$ kg H_2O (średni błąd względny $\bar{s}_w = \pm 5,4\%$; $F = 538,9 > F_{0,05, 5,66} = 2,36$).

4.2.2. Omówienie wyników

W założonych temperaturach, w zależności od stężeń poszczególnych składników, mogą z roztworu krystalizować: siarczan sodowy $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ siarczan cynkowy $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (w temperaturze 298 K: $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) albo sól podwójna $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (rys. 4). Istotny wpływ na ich rozpuszczalność w układzie wywiera kwas siarkowy. Wzrost jego stężenia w roztworze przesuną granice obszarów stabilności soli w kierunku wyższych stężeń siarczanu sodowego i niższych stężeń siarczanu cynkowego (rys. 5). Obecność siarczanu cynkowego w roztworze (do stężenia ok. 10–15 kg $\text{ZnSO}_4/100$ kg H_2O) zwiększa rozpuszczalność dziesięciowodnego siarczanu sodowego (o ok. 10%) do punktu, w którym z układu zaczyna krystalizować sól podwójna. Dalszy wzrost stężenia siarczanu cynkowego powoduje zmniejszanie się ilości siarczanu sodowego w roztworze równowagowym i wydzielanie się kryształów soli podwójnej. Krystalizacja $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zależy ponadto od zawartości kwasu siarkowego i temperatury.

Z analizy stanów równowagi badanego układu wynika, że dziesięciowodny siarczan sodowy korzystnie jest otrzymywać z kąpeli przedziałniczych, w których stężenie kwasu siarkowego nie przekracza 20 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/100$ kg H_2O . Stwierdzono [78], że uzyskuje się wówczas dużą wydajność procesu, a produkt pozbawiany jest, niemal całkowicie, zanieczyszczeń w postaci soli cynkowych. Ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego maleje wydajność procesu i zwiększa się możliwość niepożądanej krystalizacji soli podwójnej $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Regenerację kąpeli przedziałniczych można prowadzić różnymi sposobami. Do procesu można kierować kąpiel wstępnie zatężoną, roztwór macierzysty po oddzieleniu kryształów $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ można ponownie zatężyć i ponownie krystalizować itp. Stężenia poszczególnych składników kąpeli mogą wtedy osiągać wartości, przy których z układu krystalizuje sól podwójna (rys. 4 i 5). Można jednak z tej soli – według patentu [79] – odzyskać $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ przez ekstrakcję siarczanu cynkowego nasyconym roztworem siarczanu sodowego.

Wybór sposobu prowadzenia procesu zależy przede wszystkim od ilości i rodzaju kąpeli kierowanej do regeneracji, lokalnych możliwości energetycznych i określonych potrzeb technologicznych.

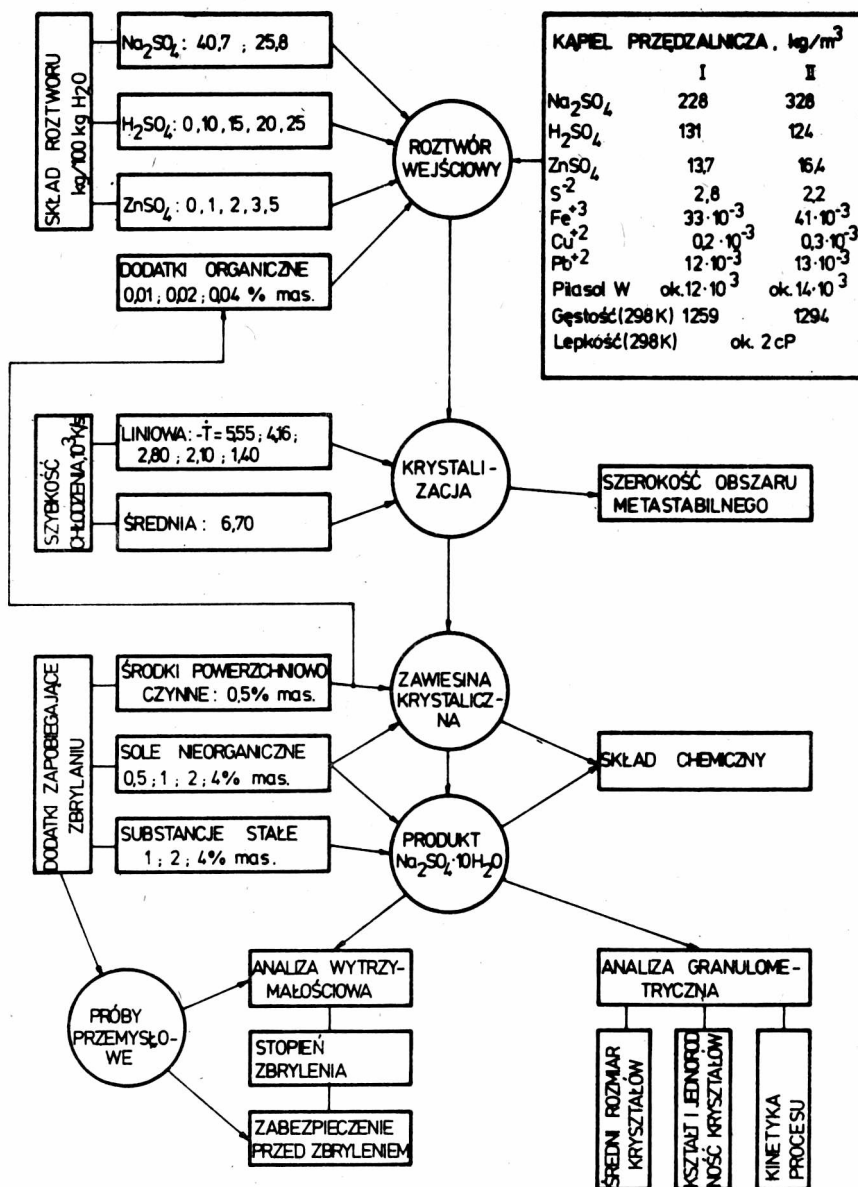
5. BADANIE WPŁYWU NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW NA PROCES KRYSZTAŁIZACJI $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ I JAKOŚĆ OTRZYMYWANEGO PRODUKTU

Otrzymanie dziesięciowodnego siarczanu sodowego o dobrze wykształczonej postaci krystalicznej i czystości wymaga znajomości podstaw fizykochemicznych procesu jego krystalizacji. Na podstawie danych z literatury [1,2,11,23,57] i wyznaczonych rozpuszczalności siarczanu sodowego zaplanowano serię doświadczeń zmierzających do ilościowego ujęcia wpływu właściwości układu krystalizacyjnego i parametrów procesu na jakość uzyskiwanych kryształów. Badania prowadzono okresowo, w krystalizatorze laboratoryjnym z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny, o pojemności roboczej $6,3 \text{ dm}^3$.

5.1. Metodyka badawcza

Krystalizator laboratoryjny to zbiornik cylindryczno-stożkowy, o średnicy $D = 215 \text{ mm}$ i wysokości $H = 385 \text{ mm}$, wykonany z polimetakrylanu metylu. W osi urządzenia zainstalowano przegrodę cylindryczną ($D_p = 140 \text{ mm}$), wewnątrz której zamontowano czterolopatkowe mieszadło śmigłowe o regulowanej liczbie obrotów. Przegrodę cylindryczną stanowiła wężownica chłodząca, ze stali kwasoodpornej, zasilana wodą z termostatu. W części stożkowej zbiornika znajdował się króciec spustowy służący do odbioru produktu. Do pomiaru temperatury stosowano termistor NTC-210, umożliwiający, po wycechowaniu, odczyt temperatury z dokładnością do $\pm 0,1 \text{ K}$.

Krystalizację prowadzono okresowo, z zadanymi liniowymi szybkościami chłodzenia. Cykl pracy rozpoczynano od napełnienia krystalizatora roztworem poddawanym krystalizacji o temperaturze 305 K . Równocześnie uruchamiano mieszadło, ustalając jego obroty na $6,5 \text{ 1/s}$. Były one stałe we wszystkich cyklach pracy krystalizatora, zapewniały dobre wymieszanie i transport zawiesiny wewnątrz aparatu. Po ustabilizowaniu się parametrów rozpoczynano regulowany proces chłodzenia. Po schłodzeniu badanego roztworu nieco poniżej temperatury nasycenia wprowadzano do krystalizatora ok. 100 szt. dobrze wykształconych kryształów dziesięciowodnego siarczanu sodowego [7,82]. Chłodzenie kończono, gdy średnia gęstość kryształów w zawieszinie osiągała wartość około $380 \text{ kg Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O/m}^3$ ($\epsilon = 0,74$) lub około $250 \text{ kg Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O/m}^3$ ($\epsilon = 0,83$) - w roztworach siarczanu sodowego z kwasem siarkowym o stężeniu wyższym od $15 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/100 \text{ kg H}_2\text{O}$. Zawiesinę krystaliczną przenoszono do zbiornika, który dozował ją do wirówki, a następnie odwirowywano do stałej zawartości ($5 \pm 0,2\%$ mas.) wilgoci w produkcie. Sól uzyskaną z roztworów zawierających kwas siarkowy przemywano, na bębnie laboratoryjnej wirówki, nasyconym roztwo-



Rys. 6. Program badań krystalizacji Na₂SO₄·10H₂O i jakości otrzymywanego produktu

Fig. 6. Research program of Na₂SO₄·10H₂O crystallization and product quality assessment

rem siarczanu sodowego z dodatkiem 5% mas. wodorotlenku sodowego (do uzyskania pH 7-8 w produkcie). Część produktu, po wysuszeniu, przeznac-

czano do analizy granulometrycznej, a w pozostałej ilości analitycznie określano zawartość składników i stopień zbrzylenia.

Sól krystalizowano z wodnych roztworów siarczanu sodowego o stężeniach 25,8 i 40,7 kg Na_2SO_4 /100 kg H_2O (co odpowiada temperaturom nasycenia roztworu siarczanem sodowym T_{eq} : 297 i 303 K), w obecności kwasu siarkowego i siarczanu cynkowego, a także z rzeczywistych kąpieli przedziałniczych, pobranych w jednym z zakładów włókien chemicznych.

Parametry procesu, zakres badanych zmiennych oraz mierzone i obliczane wielkości, stanowiące wyniki pomiarów, przedstawiono na schemacie programu badań (rys. 6). Sposób wyznaczania poszczególnych wielkości podano w dalszych częściach niniejszego rozdziału. Wyniki opracowano w formie przydatnej do obliczeń bilansowych i projektowych.

5.2. Szerokość obszaru metastabilnego

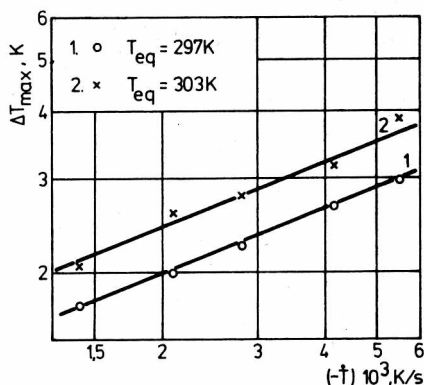
Szerokość obszaru metastabilnego Ostwalda-Miersa (wielkość granicznego przesycenia) wskazuje na możliwość regulacji przesycenia w analizowanym procesie krystalizacji. Jeśli obszar ten jest dostatecznie rozległy, istnieją dość proste możliwości otrzymywania kryształów o pożądanych rozmiarach i jednorodności. Uzyskanie podobnych efektów, gdy zakres obszaru metastabilnego jest wąski, wymaga stosowania znacznie sprawniejszych konstrukcyjnie i eksploatacyjnie krystalizatorów (np. konieczność odprowadzania nadmiaru zarodków). Duży wpływ na graniczne przesycenie wywierają takie czynniki, jak: szybkość chłodzenia, intensywność mieszania, obecność substancji trzecich, bodźce zewnętrzne, kształt i rozmiary krystalizatora itp. [80-83].

Praktycznie szerokość obszaru metastabilnego wyznacza się na drodze liniowej chłodzenia roztworu (nasyconego w temperaturze T_{eq}), aż do momentu zauważalnego spontanicznego zarodkowania (T_{kr}). Związek między liniową szybkością chłodzenia ($- \dot{T}$) i maksymalnym przechłodzeniem roztworu $\Delta T_{\text{max}} = T_{\text{eq}} - T_{\text{kr}}$ podaje zależność [2]

$$(-\dot{T}) = k_N (\Delta T_{\text{max}})^n \left(\frac{dc_{\text{eq}}}{dT} \right)^{n-1}. \quad (29)$$

Dla znanej postaci funkcji $c_{\text{eq}} = f(T)$ (równanie 26 lub 28) można wyznaczyć maksymalne przesycenie roztworu

$$\Delta c_{\text{max}} = \frac{dc_{\text{eq}}}{dT} \Delta T_{\text{max}}. \quad (30)$$



Rys. 7. Zależność maksymalnego przechłodzenia wodnych roztworów siarczanu sodowego od liniowej szybkości chłodzenia
 Fig. 7. The dependence of the maximum over-cooling on linear cooling rate for sodium sulphate solution

Badania prowadzono w sposób opisany w rozdziale 5.1, a stosowane szybkości chłodzenia podano na rysunku 6. Maksymalne przechłodzenia wyznaczono dla:

a) roztworów siarczanu sodowego o zawartościach składników [kg/100 kg H_2O]:

Na_2SO_4 : 25,8; 40,7,

H_2SO_4 : 0, 10, 15, 20, 25,

$ZnSO_4$: 0, 1, 2, 3, 5,

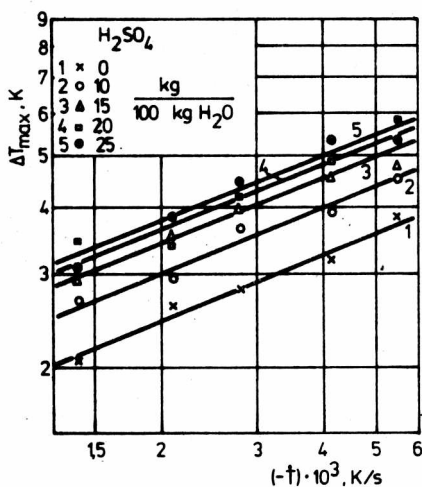
przy czym kwas siarkowy i siarczan cynkowy wprowadzano jedynie do roztworu siarczanu sodowego o stężeniu 40,7 kg Na_2SO_4 /100 kg H_2O ,

b) dwóch kąpieli przewodniczących o składach podanych poniżej (po przeliczeniu jednostek z rys. 6):

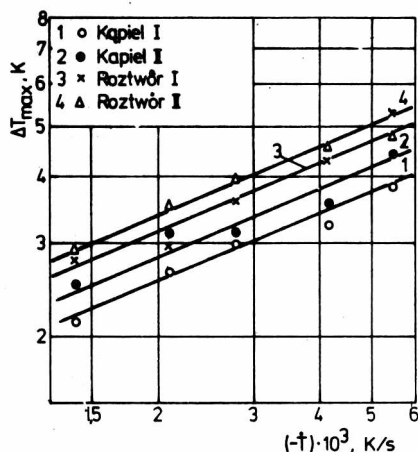
	Kąpiel I [kg/100 kg H_2O]	Kąpiel II [kg/100 kg H_2O]
Na_2SO_4	25,7	39,8
H_2SO_4	14,8	15,0
$ZnSO_4$	1,5	2,0

Pomiary ΔT_{max} wykonano co najmniej dwukrotnie. Metodą najmniejszych kwadratów wyznaczono proste w układzie: $\log(\Delta T_{max}) - \log(-\dot{T})$, przy czym współczynniki korelacji r poszczególnych prostych wynosiły: $0,90 \pm 0,04$, a średni błąd względny $\bar{s}_w$ zawierał się w granicach od 2 do 6%.

Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunkach 7, 8 i 9. Omówiono je również w pracy autora [84].



Rys. 8. Wpływ kwasu siarkowego na zakres obszaru metastabilnego
Fig. 8. The influence of sulphuric acid on the range of metastable region



Rys. 9. Maksymalne przechłodzenie kapieli przędzalniczych jedwabiu włókienniczego (1,2) i roztworów siarczanu sodowego o zbliżonych stężeniach podstawowych składników (3,4)
Fig. 9. Maximum over-coolings of viscose rayon spinning baths (1,2) and solutions of sodium sulphate in which the concentrations of basic components are similar (3,4)

Na rysunku 7 przedstawiono maksymalne przechłodzenia roztworów siarczanu sodowego, nasyconych w temperaturach 297 i 303 K. Jak wynika z rysunku, w wyższej temperaturze obserwuje się większe wartości $\Delta T_{\max}$.

Obliczone na podstawie równań (26b) i (29) wartości stałej szybkości k_N [$\text{kg}^{1-n} \text{m}^{3n-3} \text{s}^{-1}$] i rzędu zarodkowania n wynoszą:

$$T_{eq} = 297 \text{ K}; k_N = 6,13 \cdot 10^{-6}; n = 2,45,$$

$$T_{eq} = 303 \text{ K}; k_N = 1,57 \cdot 10^{-6}; n = 2,53.$$

Dla dziesięciowodnego siarczanu sodowego Nývlt [85] podaje: $k_N = 348 \cdot 10^{-6}$, $n = 2,55 \pm 0,15$ ($T_{eq} = 298 \text{ K}$). Stałe szybkości k_N są, oczywiście, nieporównywalne, choćby dlatego, że warunki pomiarów ΔT_{max} były odmienne. Warto natomiast zwrócić uwagę, że tzw. rzędy zarodkowania są zbliżone do siebie.

Kwas siarkowy powoduje zmianę zakresu obszaru metastabilnego (rys. 8). Wraz ze wzrostem jego stężenia w roztworze wzrasta również maksymalne przechłodzenie: od około 0,7 K (10 kg H_2SO_4 /100 kg H_2O) do około 1,6 K (25 kg H_2SO_4 /100 kg H_2O), przy równoczesnym obniżaniu się temperatury nasycenia roztworu.

W przebadanym zakresie stężeń i temperatur (rys. 6) nie stwierdzono wpływu siarczanu cynkowego na wartość granicznego przesycenia roztworów siarczanu sodowego. Zanotowane zmiany ΔT_{max} mieściły się w granicach błędu $\pm 0,3 \text{ K}$.

Maksymalne przechłodzenia kąpieli przedzalnicych zamieszczono na rysunku 9, na którym zaznaczono również wartości ΔT_{max} roztworów siarczanu sodowego o stężeniach składników zbliżonych do składu badanych kąpieli:

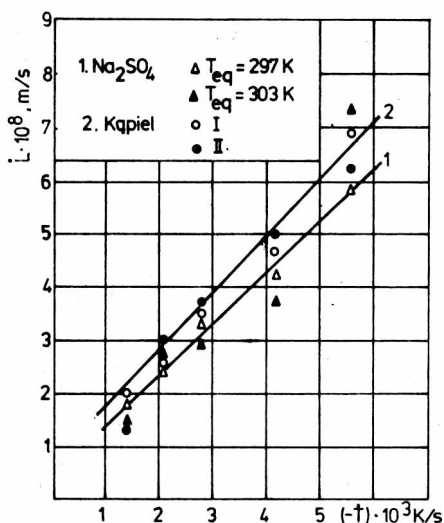
Roztwór I: 25,8 kg Na_2SO_4 /100 kg H_2O , 15 kg H_2SO_4 /100 kg H_2O [78].

Roztwór II: 40,7 kg Na_2SO_4 /100 kg H_2O , 15 kg H_2SO_4 /100 kg H_2O (rys. 8).

Z porównania wynika, że w rzeczywistych roztworach obserwuje się mniejsze wartości maksymalnych przechłodzeń (o ok. 0,6 K). Uwidacznia się niekorzystny wpływ zanieczyszczeń i dodatków zawartych w kąpielach.

5.3. Liniowa szybkość wzrostu kryształów

Oszacowanie liniowej szybkości wzrostu kryształów wprost ze złożonej zależności wiążącej skład granulometryczny produktu z parametrami procesu krystalizacji okresowej jest utrudniony. Zdaniem Nývlt [86] wyniki serii pomiarów krystalizacji okresowej, prowadzonych w ten sam sposób i przy tych samych wartościach parametrów początkowych i końcowych, można opracować ilościowo za pomocą równania dla rozkładu rozmiarów kryształów z krystalizatora MSMPR [34] (rozdział 3.1.2) o pracy ciągłej.



Rys. 10. Liniowa szybkość wzrostu kryształów $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ w wodnych roztworach siarczanu sodowego i w kąpielach przedziałniczych
 Fig. 10. Linear growth rates of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ crystals in aqueous solutions of sodium sulphate and in spanning baths

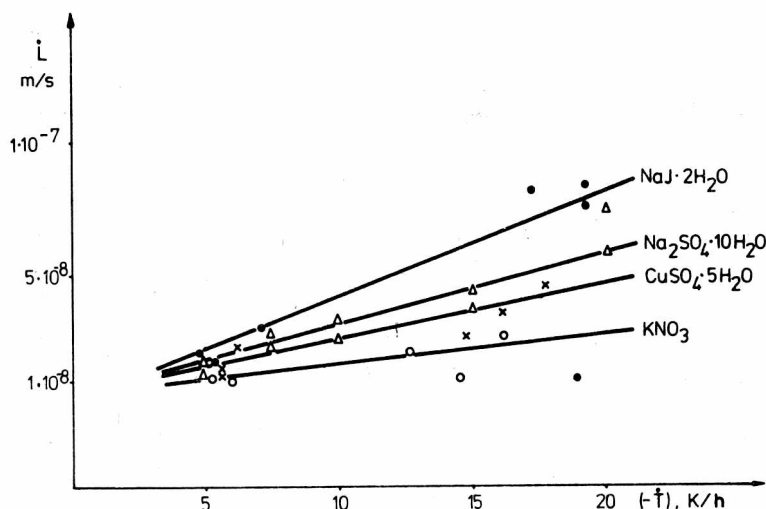
Kryształizację okresową $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ prowadzono z wodnych roztworów siarczanu sodowego nasyconych w temperaturach 297 i 303 K oraz z dwóch kąpielei przedziałniczych o składach podanych na rysunku 6. Proces kończono, gdy stężenie kryształów w zawieszynie osiągnęło wartość około 380 kg/m^3 zawiesziny.

Z otrzymanego z analizy sitowej tzw. masowego rozkładu rozmiarów kryształów sporządzono ich rozkład liczbowy $\ln f(L)$. Oszacowane na tej podstawie liniowe szybkości wzrostu kryształów $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ przedstawiono, w zależności od liniowej szybkości chłodzenia, na rysunku 10.

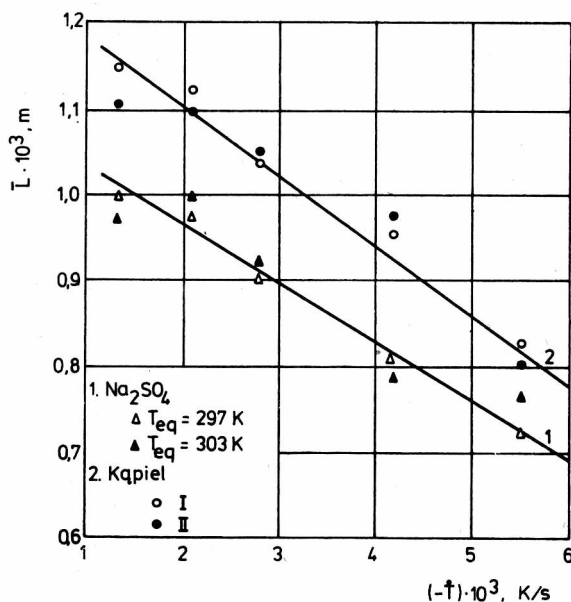
Błędy pomiarowe i nieliniowość funkcji rozkładu rozmiarów kryształów nie pozwalają na precyzyjne określenie tych szybkości.

Interesujące wydaje się porównanie uzyskanych danych z wartościami liniowych szybkości wzrostu kryształów kilku innych soli nieorganicznych wyznaczonymi przez Nyvlt'a i współpracowników [86] również z analizy rozkładu rozmiarów kryształów (rys. 11), z tym że pojemność krystalizatora okresowego wynosiła 2 dm^3 . Zaznaczone na wykresie punkty doświadczalne wskazują na równie małą dokładność ich pomiarów.

Z dalszej analizy rysunku 11 wynika, że dla małych szybkości chłodzenia obserwuje się niewielkie różnice szybkości wzrostu kryształów poszczególnych soli ($L = 1\text{--}2 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$). Można nawet przyjąć, wziawszy pod uwagę dokładność ich wyznaczenia, że są one jednakowe [1]. Jest to is-



Rys. 11. Liniowa szybkość wzrostu kryształów $\text{NaJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\bullet$), $\text{CuSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($\times$), KNO_3 ($\circ$) wg [86] i $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Δ) - badania własne, w zależności od liniowej szybkości chłodzenia
 Fig. 11. Growth rates of $\text{NaJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\bullet$), $\text{CuSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ($\times$), KNO_3 ($\circ$) crystals acc. to [86] and of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Δ) - acc. to the author investigations



Rys. 12. Wpływ szybkości chłodzenia na średni rozmiar kryształów $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 Fig. 12. The effect of cooling rate on the mean size of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ crystals

totne spostrzeżenie, szczególnie ważne dla doboru i projektowania krystalizatorów przemysłowych.

5.4. Charakterystyka produktu krystalicznego

5.4.1. Rozmiar kryształów

W zależności od składu roztworu i zadanej szybkości chłodzenia otrzymano produkty krystaliczne o zróżnicowanym składzie granulometrycznym. Analizę sitową wykonano, wg PN-71/C-04501, przy użyciu wytrząsarki mechanicznej, a średni rozmiar kryształów obliczano ze wzoru [87]

$$\bar{L} = \sum_i x_i \bar{L}_i, \quad (31)$$

gdzie: x_i - udział masowy poszczególnych frakcji w produkcie,
 $\bar{L}_i = \frac{1}{2} (L_i + L_{i+1})$ - średni rozmiar otworów dwóch kolejnych sit.

Zależność średniego rozmiaru kryształów $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ od liniowej szybkości chłodzenia można przedstawić równaniem [88]

$$\bar{L} = a + b(-\dot{T}). \quad (32)$$

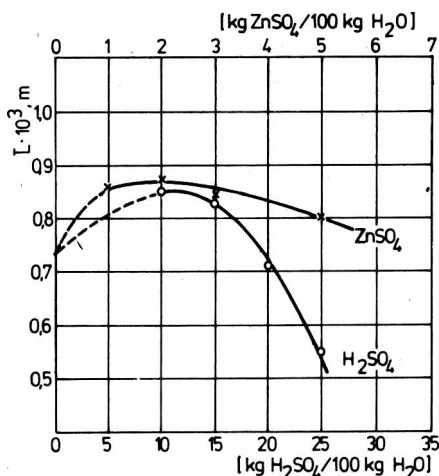
Współczynniki korelacji poszczególnych prostych wynosiły: $-0,97 \pm 0,01$, średnie błędy względne $\bar{s}_w$ nie przekraczały $\pm 4\%$, wartości F zawierały się w granicach 28,08-77,68, a kryterium $F_{0,05, 1,3} = 10,13$.

Wyznaczone metodą najmniejszych kwadratów parametry a i b powyższego równania zestawiono w tabeli 4.

Z roztworów zawierających siarczan sodowy i wodę otrzymano, w zależności od szybkości chłodzenia, produkty o średnim rozmiarze ziarn od ok. 0,7 mm do ok. 1,0 mm (rys. 12). Nie stwierdzono wpływu temperatury na rozmiar wydzielających się kryształów.

Kwas siarkowy i siarczan cynkowy sprzyjały formowaniu się większych kryształów dziesięciowodnego siarczanu sodowego. Formowały się one w roztworach, w których stężenie kwasu siarkowego nie przekraczało 15 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/100$ kg H_2O , a siarczanu cynkowego 2 kg $\text{ZnSO}_4/100$ kg H_2O . Obserwowano wówczas zwiększenie średniego rozmiaru o około 0,15 mm (rys. 13). Większe stężenia powodowały zmniejszanie się wielkości kryształów. Powodem jest m.in. zmniejszająca się wytrzymałość mechaniczna kryształów soli glauberskiej wraz ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego lub siarczanu cynkowego w roztworze macierzystym.

Z kąpieli przedziałniczych otrzymano dziesięciowodny siarczan sodowy o większym średnim rozmiarze ziarn (0,80-1,15 mm) niż z roztworów zawierających jedynie siarczan sodowy i wodę (rys. 12). Wpływa na to korzyst-



Rys. 13. Wpływ kwasu siarkowego i siarczamu cynkowego na średni rozmiar kryształów $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $(-T) = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ K/s}$
 Fig. 13. The influence of sulphuric acid and zinc sulphate on the mean size of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ crystals, $(-T) = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ K/s}$

ne oddziaływanie kwasu siarkowego i siarczamu cynkowego oraz środków powierzchniowo czynnych (rozdz. 5.5). Niewykluczony jest również dodatni wpływ innych substancji i zanieczyszczeń obecnych w kąpielach przędzalniczych.

W eksploatowanych instalacjach w przemyśle włókien viskozowych otrzymuje się sól glauberską o średnim rozmiarze kryształów, nie większym od 0,4 mm, a więc co najmniej dwukrotnie mniejszym od uzyskiwanego w niniejszych badaniach.

5.4.2. Kształt kryształów

Kształt ziarn produktu krystalicznego można w pewnym przybliżeniu scharakteryzować współczynnikiem objętościowym kształtu kryształów k_v . Jest on określany jako stosunek masy kryształów o rozmiarze L do masy sześcianu o boku L o tej samej gęstości.

Pomiar współczynnika kształtu nie jest powtarzalny. Uzyskuje się różne jego wartości dla tej samej frakcji kryształów zależnie od użytych sit, stosowanej wytrząsarki itp. [89]. Również różne kryształy tej samej frakcji mają różne współczynniki. Często z tych właśnie powodów współczynnik kształtu w rozważaniach kinetycznych, opartych na analizie rozkładu rozmiarów kryształów [34–37], jest pomijany; przyjmuje się $k_v = 1$.

Charakterystyka produktów krystalicznych otrzymanych w procesie okresowej krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ w zależności od składu roztworu i liniowej szybkości chłodzenia

L.p.	Skład roztworu kg/100 kg H_2O			Średni rozmiar $\bar{L}=a+b(-T)$, m		Średni współ- czynnik kształ- tu k_v	Jednorodność ^{§§}	
	Na_2SO_4	H_2SO_4	ZnSO_4	$a \cdot 10^3$	b		$L_{50} \cdot 10^3$, m	CV, %
1	25,6	-	-	1,11	-0,064	0,73	0,74	42,6
2	40,7	-	-	"	"	"	0,80	43,6
3	40,7	10	-	1,24	-0,071 [§]	0,68	0,84	42,3
4	"	15	-	1,22	"	0,65	0,83	42,7
5	"	20	-	1,10	"	0,52	0,71	39,8
6	"	25	-	0,94	"	0,46	0,60	33,6
7	"	-	1	1,15	-0,052 [§]	0,72	0,87	42,9
8	"	-	2	1,16	"	0,68	0,87	43,2
9	"	-	3	1,13	"	0,54	0,85	41,6
10	"	-	5	1,09	"	0,52	0,81	44,2
11	25,7	14,8	1,5	1,27	-0,073	0,72	0,81	38,8
12	39,8	15,0	2,0	"	"	"	0,84	37,9

§) Wartość średnia.

§§) Dla $(-T) = 5,55 \cdot 10^{-3}$ K/s.

Poz. 11 i 12 - kąpiel przedziałnicza jedwabiu włókienniczego.

Średnia gęstość kryształów w zawieszynie produktu:

poz. 1-4 i 7-12: ok. 380 kg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$,

poz. 5 i 6: ok. 250 kg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$.

Najmniejsze kryształy $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, otrzymane w niniejszych badaniach, miały postać kulistą, więc współczynnik kształtu dla nich przyjęto za równy $\pi/6$. Współczynnik kształtu dla kryształów o rozmiarach $L > 0,3$ mm obliczano w następujący sposób

$$k_v = \frac{m_N}{N \rho_s \bar{L}^3}, \quad (33)$$

gdzie: m_N - masa dokładnie określonej liczby N kryształów danej frakcji ($N = 200$).

Na podstawie pomiarów stwierdzono, że współczynnik ten osiąga wartość maksymalną w pobliżu dominanty rozkładu. We wszystkich seriach doświadczeń określano go dla kryształów o rozmiarach $L = \bar{L}$ [88].

Dla ustalonego składu roztworu rejestrowane zmiany wartości współczynników kształtu mieściły się, w zależności od szybkości chłodzenia, w granicach błędu (ok. 15%). Świadczy to o małym wpływie warunków prowadzenia procesu na kształt otrzymywanych kryształów $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Wartości średnie wyznaczonych współczynników umieszczono w tabeli 4.

Wraz ze wzrostem stężenia kwasu siarkowego i siarczanu cynkowego w roztworze poddawany krystalizacji wartości współczynników maleją. Tendencja ta jest zauważalna, mimo stosunkowo dużych odchyłeń poszczególnych współczynników od wartości średniej ($\pm 0,06$). Obserwacje mikroskopowe wykazały, że w produkcji zwiększała się liczba form krystalicznych zbliżonych kształtem do sześcianu o ściętych narożach. Podobne efekty zanotowano również w obecności środków powierzchniowo czynnych (rozdz. 5.5).

Należy zwrócić uwagę, że z roztworów siarczanu sodowego i z kąpeli przedziałniczych krystalizowała sól o zbliżonym kształcie ziarn ($k_v = 0,72-0,73$). Jest to najprawdopodobniej wynik oddziaływań różnych innych substancji w kąpielach, które kompensowały omawiany tu wpływ kwasu siarkowego czy siarczanu cynkowego.

5.4.3. Jednorodność

Jednorodność produktu oceniono przez określenie tzw. współczynnika zmienności CV (Coefficient of Variation), zdefiniowanego przez zależność [56]

$$CV = \frac{L_{15,87} - L_{84,13}}{2 L_{50}} 100\%, \quad (34)$$

gdzie: $L_{15,87}$ i $L_{84,13}$ - rozmiary otworów sita, na którym pozostaje odpowiednio 15,87% mas. i 84,13% mas. kryształów produktu,

L_{50} - środkowy rozmiar otworów sita, przez które przesypuje się 50% mas. analizowanego materiału (tzw. MA).

Dla produktów krystalicznych otrzymywanych z krystalizatorów z mieszaną zawiesziną współczynnik ten przyjmuje na ogół wartości od 30% do 50%, natomiast z krystalizatorów klasyfikujących jest niższy i wynosi 10-20% [2,90].

Współczynniki zmienności CV i środkowe rozmiary ziarn L_{50} , wyznaczone dla szybkości chłodzenia $(-\dot{T}) = 5,55 \cdot 10^{-3}$ K/s, zestawiono w tabeli 4. Z ich wartości wynika, że w badanym procesie krystalizacji uzyskano produkty o zbliżonej jednorodności (CV ok. 42%) [88]. Pewnej

poprawie jednorodności kryształów sprzyjał wzrost stężenia kwasu siarkowego w roztworze macierzystym (dla 25 kg H_2SO_4 /100 kg H_2O : CV = 33,6%) oraz dłuższy czas krystalizacji (mniejsze szybkości chłodzenia, dla $(-T) = 1,40 \cdot 10^{-3}$ K/s, CV = 32-38%).

Wartości L_{50} różnią się nieznacznie od średnich rozmiarów ziarn wyznaczonych ze wzoru (31); są wyższe o 0,01-0,06 mm.

5.4.4. Czystość produktu

Otrzymywana w przemyśle włókien wiskozowych sól glauberska nie jest dobrej jakości. Produkt jest najczęściej drobnokrystaliczny, nie zawsze ma białą barwę i zawiera duże ilości zanieczyszczeń. Zawartość siarczanu cynkowego może wynosić nawet ok. 0,2% mas., substancji nierozpuszczalnych w wodzie ok. 0,2% mas., nie zneutralizowanego kwasu siarkowego ok. 0,1% mas. i więcej. Poszczególne partie soli różnią się znacznie składem chemicznym; ilości zanieczyszczeń mogą być większe.

Dziesięciowodny siarczan sodowy otrzymany w warunkach laboratoryjnych z badanych kąpeli przedzalnicych zawierał średnio (obok podano wymagania dla gat. I wg BN-67/6016-12):

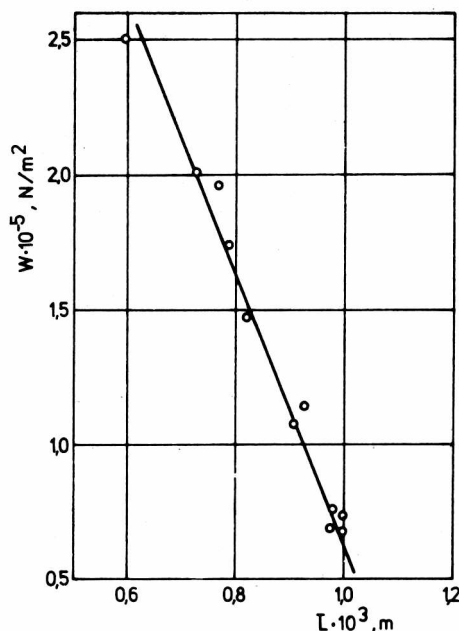
	[% mas.]	gat. I, % mas. najwyżej
- wilgoci	5,0	6,0
- substancji nierozpuszczalnych w wodzie	0,08	0,2
- wolnych kwasów w przeliczeniu na H_2SO_4	0,0	1,0
- jonów cynku (Zn^{+2})	0,0053	0,02
- jonów żelaza (Fe^{+3})	0,00035	0,002
- jonów ołowiu (Pb^{+2})	0,00045	0,0002

z maksymalnym odchyleniem od wartości średniej $\pm 6\%$ [88].

Zawartość poszczególnych jonów w próbkach soli oznaczano spektrofotometrycznie (AAS Perkin-Elmer 403).

Z powyższego porównania wynika, że jedynie zawartość jonów ołowiu przekraczała wymagania normy. Powodem jest stosunkowo duże ich stężenie w kąpeli macierzystej (ok. $12 \cdot 10^{-3}$ kg/m³), będące skutkiem korozji powłok ołowianych, którymi są wykładane elementy aparatury w obecnie eksploatowanych instalacjach.

Ilości pozostałych zanieczyszczeń są zdecydowanie mniejsze od dopuszczalnych, co jest efektem kontroli procesu i właściwego wymieszania zawiesiny w krystalizatorze. Dobrze wykształcone kryształy ułatwiają penetrację roztworu neutralizującego i pozwalają na skuteczne odmycie kruszywa macierzystego. Ograniczają również tym samym naturalną skłonność soli do zbrylania.



Rys. 14. Zależność stopnia zbrylenia dziesięciowodnego siarczanu sodowego od średniego rozmiaru jego kryształów

Fig. 14. The correlation between caking degree of $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ and mean size of its crystals

5.4.5. Zbrylanie

Dziesięciowodny siarczan sodowy wykazuje niepożądaną skłonność do zbrylania wskutek niskiej temperatury topnienia (305,38 K) oraz znacznej zawartości wody krystalizacyjnej (56% mas.) [65]. Zbrylenie utrudnia magazynowanie, transport oraz dalszy przerób soli.

Mechanizm zbrylania się soli nieorganicznych nie jest w pełni poznany [91–95]. Powszechnie tłumaczy się to zjawisko tworzeniem się trwałych mostków międzykryształicznych spajających kryształy. Mostki powstają w procesie rekrytalizacji i sprzyja temu niewielka ilość wilgoci w produkcie (większa ruchliwość jonów). Na stopień zbrylania mają wpływ kształt i rozmiary kryształów, jednorodność produktu, zanieczyszczenia itp.

Stopień zbrylania dziesięciowodnego siarczanu sodowego wyznaczano przez pomiar mechanicznej wytrzymałości próbek na ściskanie (siła krusząca na $1 m^2$ powierzchni prasowanej próbki, N/m^2). Próbkę przygotowano w następujący sposób. Do naczynia, w kształcie rozwartego stożka ściętego, wsypywano 0,150 kg soli. Formowano z niej placek o dolnej średnicy 7,5 cm, górnej 9 cm i grubości 3 cm. Próbkę suszono 4 dni w

niezmiennych warunkach, w temperaturze 293 K, a następnie przy użyciu uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej (typ ZD-10/90) mierzono siłę potrzebną do jej rozkruszenia. Metodą tą określono wpływ właściwości soli na stopień jej zbrylenia [96] oraz wytypowano dodatki zapobiegające zbrylaniu się dziesięciowodnego siarczanu sodowego [97].

Omówione poniżej wyniki pomiarów są wartościami średnimi z czterech próbek testowych. Oszacowano, że błąd względny, którym są obarczone, jest mniejszy od 12%.

5.4.5.1. Wpływ rozmiaru kryształów

Badaniom poddano produkty otrzymane z wodnych roztw.ów siarczanu sodowego: średni rozmiar kryształów od ok. 0,6 mm do 1,0 mm, współczynnik zmienności CV ok. 43%, współczynnik kształtu $k_v = 0,73 \pm 0,03$, zawartość wilgoci $5 \pm 0,2\%$ mas. Zmierzone wytrzymałości mechaniczne zbrylonych próbek przedstawiono na rysunku 14. Wynika z niego, że wraz ze wzrostem rozmiarów kryształów dziesięciowodnego siarczanu sodowego maleje stopień jego zbrylenia. Zależność tę można przedstawić w postaci równania

$$w = 5,733 \cdot 10^5 - 5,125 \cdot 10^8 \bar{L}, \text{ N/m}^2 \quad (35)$$

dla

$$\bar{L} \in (0,6 \cdot 10^{-3} - 1,0 \cdot 10^{-3}) \text{ m}.$$

Współczynnik korelacji $r = -0,990$; średni błąd względny $\bar{s}_w = \pm 10,4\%$; $F = 443,2 > F_{0,05, 1, 9} = 5,12$.

5.4.5.2. Wpływ wilgoci i kwasu siarkowego

W warunkach przemysłowych odzyskiwana z kąpieli przedziałniczych sól glauberska zawiera oprócz wilgoci (do ok. 10% mas.) pewne ilości nie zneutralizowanego kwasu siarkowego. W celu ilościowego określenia wpływu tych składników na stopień zbrylenia $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ wykonano serię testów. Polegały one na wyznaczeniu wytrzymałości mechanicznej na ściskanie próbek zawierających od 0 do 0,36% mas. H_2SO_4 oraz próbek suszonych w różnym czasie o początkowej zawartości wilgoci ok. 12% mas. Sól glauberską ($\bar{L} = 0,82 \text{ mm}$) uzyskano z roztworu siarczanu sodowego ($T_{eq} = 297 \text{ K}$) przy szybkości chłodzenia $(-T) = 4,16 \cdot 10^{-3} \text{ K/s}$.

Kwas siarkowy wprowadzano do zawiesiny kryształów, które następnie odwirowywano do stałej zawartości wilgoci $5,0 \pm 0,2\%$ mas. Po czterech dniach suszenia zmierzono stopień zbrylenia próbek. Wyniki ujęto w tabeli 5.

Wpływ wilgoci na zbrylanie soli glauberskiej przedstawiono w tabeli 6. Pomiary wykonano w następujący sposób. Kryształy $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ o

T a b e l a 5

Wpływ zawartości nie zneutralizowanego kwasu siarkowego
w produkcie na zbrylanie $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Ilość H_2SO_4 , % mas.	Wytrzymałość na ściskanie w $\cdot 10^{-5}$, N/m^2
0	1,47
0,053	0,77
0,089	0,26
0,178	0,35
0,267	0,38
0,356	0,31

Początkowa zawartość wilgoci w produkcie:
 $5,0 \pm 0,2\%$ mas.

T a b e l a 6

Wpływ zawartości wilgoci na zbrylanie $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Czas suszenia t $\cdot 10^{-5}$, s	Ubytek wilgoci, % mas.	Ilość wody w produkcie, % mas.	Wytrzymałość na ściskanie*) w $\cdot 10^{-5}$, N/m^2
3,46	12,1	0	1,97
2,59	10,7	1,4	0,74
1,73	7,5	4,6	0,10
0,86	3,9	8,2	rozсыpuje się
Próbka szczelnie zamknięta	1,4	10,7	rozсыpuje się

*) Po czasie $3,46 \cdot 10^5$ s.

ściśle określonej wilgotności. podzielono na pięć części, z których uformowano próbki testowe. Pierwsze próbki zamknięto w worki polietylenowe, następne próbki zamknięto po upływie 24 godzin itd., ostatnich nie zamykano w ogóle. Po czterech dniach wszystkie próbki poddano analizie wytrzymałościowej.

Z przedstawionych danych wynika, że zarówno kwas siarkowy, jak i woda obniżają stopień zbrylenia soli. Obecność H_2SO_4 w ilości 0,05% mas. dwukrotnie zmniejsza wytrzymałość mechaniczną próbek na ściskanie, a przy ilości kwasu siarkowego wynoszącej 0,1% mas. wytrzymałość ta

zmniejsza się czterokrotnie w porównaniu z wytrzymałością próbek nie zawierających kwasu. Większa od 8% mas. zawartość wilgoci w produkcie spowodowała, że testowane próbki podczas badań wytrzymałościowych rozsypywały się.

5.4.5.3. Dodatki zapobiegające zbrylaniu się $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Zależność stopnia zbrylania od wielu czynników, również tych przypadkowo zmiennych (warunki magazynowania, wilgotność powietrza, wstrząsy mechaniczne itp.), utrudnia znalezienie właściwego sposobu przeciwdziałania. Dla każdej więc soli i sposobu jej wytwarzania poszukuje się - najczęściej losowo - odpowiednio skutecznych dodatków. Mogą nimi być związki nieorganiczne, środki powierzchniowo czynne, substancje stałe stosowane jako tzw. pudry itp. [91,93].

W niniejszych badaniach, mając na uwadze dalsze wykorzystanie soli w przemyśle chemii gospodarczej, dodawano jedynie takie substancje, które w swym składzie nie zawierały jonów metali ciężkich. Skuteczność działania (SD) badanego dodatku określano z zależności

$$\text{SD} = \left(1 - \frac{w_1}{w_0}\right) 100, \% \quad (36)$$

gdzie: w_1 - wytrzymałość próbki z dodatkiem, N/m^2 ,

w_0 - wytrzymałość próbki bez dodatku, N/m^2 ,

SD = 100% - próbka przy ostrożnym wyjmowaniu z naczynia rozsypywała się.

Parametry pracy instalacji doświadczalnej dobrano tak (temperatura nasycenia roztworu siarczanem sodowym 297 K, średnia szybkość chłodzenia $6,7 \cdot 10^{-3}$ K/s), aby skład granulometryczny otrzymanego produktu krystalicznego i zawartość w nim wilgoci były zbliżone do odpowiednich wartości dla produktów przemysłowych ($L = 0,4$ mm, około 10% mas. H_2O w produkcie).

Sole nieorganiczne i środki powierzchniowo czynne rozpuszczalne w ługu macierzystym lub tworzące z nim emulsje wprowadzano do zawiesiny kryształów produktu w ilościach $5 \cdot 10^{-3}$ kg na 1 kg zawiesiny zawierającej 50% mas. fazy stałej (tj. 1% mas. dodatku w fazie ciekłej). Po odwirowaniu produkt krystaliczny poddawano testowi zbrylania.

Przebadano kilka substancji organicznych i nieorganicznych produkcji krajowej [97]. Najskuteczniej działające (SD > 50%) zestawiono w tabeli 7.

Stwierdzono, że dodatkami zapobiegającymi zbrylaniu się dziesięciowodnego siarczanu sodowego są niejonowe środki powierzchniowo czynne o-

T a b e l a 7

Skuteczność przeciwbrylającego działania dodatków wprowadzanych do zawiesiny krystalicznej dziesięciowodnego siarczanu sodowego w ilości 1% mas. w stosunku do ługu macierzystego

Nazwa dodatku	Skuteczność działania SD, %
Bez dodatku	0
Rokanol L-4	84,6
Rokamid S-7	83,3
Rokanol L-10	68,2
Olej turecki W	64,4
Pilasol W	55,9
Chlorek amonowy	72,8
Ortofosforan dwuamonowy	67,3
Azotan amonowy	62,5
Ortofosforan jednoamonowy	55,2

Skład i właściwości środków powierzchniowo czynnych przedstawione są w katalogach [98,99].

parte na produktach addycji tlenku etylemu do nasyconych alkoholi alifatycznych (Rokanol L-4 i L-10) i amidów kwasów tłuszczowych (Rokamid S-7) (SD = ok. 84%). Zanotowano również korzystny wpływ soli amonowych typowych kwasów nieorganicznych. Należy dodać, że skuteczność ich działania zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości jonu amonowego w dodawanym związku (SD = 55-72%).

Badaniom testowym poddano również dodatki substancji stałych, takich jak krzemionki aktywne i bezwodny siarczan sodowy, które mieszano z odwirowanymi kryształami soli w ilościach 1, 2 i 4% mas. w stosunku do masy produktu. Krzemionki aktywne dały pozytywne wyniki dopiero wtedy, gdy ich zawartość w produkcie wynosiła 4% mas. (dla 1 i 2% mas.: SD = 0):

Sipernat 22S	SD = 48%,
Cab-O-Sil M5	SD = 58%,
Aerosil 380	SD = 72%.

Bezwodny siarczan sodowy już przy 2-procentowej zawartości w badanej soli powodował, że produkt był nieznacznie zbrylony (SD = 87%), a po zwiększeniu ilości do 4% mas. próbki przy wyjmowaniu z naczynia rozsypywały się.

Dwa spośród wytypowanych w badaniach laboratoryjnych dodatków, tj. Rokamid S-7 i bezwodny siarczan sodowy, sprawdzono w skali przemysłowej.

5.4.5.4. Próby przemysłowe

Próby przeprowadzono w ZWCh "Chemitex-Celwiskoza" w Jeleniej Górze. Testowana w warunkach przemysłowych sól ($\bar{L} = 0,4$ mm, CV = 48%, $k_v = 0,58$) zawierała średnio 0,07% mas. nie zneutralizowanego kwasu siarkowego i około 8% mas. wilgoci. Ze względu na wymogi procesu regeneracji kąpieli (rozdz. 3.2) środek powierzchniowo czynny wprowadzano wprost do wirówki wraz z żugiem neutralizującym (2-procentowy roztwór NaOH) w ilości od 0,1 do 1,5% mas. Odwirowane kryształy poddawano testowi zbrylania, podobnie jak w wypadku badań laboratoryjnych. Wyniki pomiarów ujęto w tabeli 8.

T a b e l a 8

Skuteczność przeciwbrylającego działania
Rokamidu S-7 w warunkach przemysłowych

Zawartość w żugu neutralizującym, % mas.	Zużycie kg/Mg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Skuteczność działania SD, %
0,1	0,32	15,2
0,5	1,58	33,3
1,0	3,17	53,9
1,5	4,75	62,9

W drugiej serii prób kolejne partie dziesięciowodnego siarczanu sodowego opuszczające wirówkę mieszano z bezwodnym siarczanem sodowym w takich proporcjach, jak w badaniach laboratoryjnych. Wyniki przedstawiono poniżej:

ilość dodatku w produkcie % mas.	skuteczność działania SD, %
1	40,5
2	75,0
4	88,8

Część wyprodukowanej soli zapakowano w worki polietylenowe (50 kg). Po 13 dniach magazynowania oceniono stopień jej zbrylenia tzw. testem palcowym [91]. Dla większych ilości dodatków w produkcie skuteczność ich działania można uznać za dostateczną lub dobrą.

Próby przemysłowe wybranych dodatków wykazały ich przydatność w procesie regeneracji kąpieli. Dziesięciowodny siarczan sodowy był zdecydowanie mniej zbrylony i w takiej postaci nie powinien stwarzać większych trudności podczas jego dalszego wykorzystania. W warunkach przemysłowych skuteczność dodatków była nieco mniejsza niż w warunkach laboratoryjnych. Złożyło się na to kilka przyczyn. Znacznie mniej sprawny niż w laboratorium był sposób dozowania środka powierzchniowo czynnego, odmienny był skład granulometryczny kryształów, produkt przemysłowy zawierał zanieczyszczenia itp.

Na podstawie przeprowadzonych badań i prób przemysłowych zaproponowano [100]:

a) wprowadzanie do wirówki - wraz z roztworem neutralizującym - jednego z wytypowanych środków powierzchniowo czynnych (tabela 7) w ilości od 2 do 3,5 kg w przeliczeniu na 1 Mg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,

b) mieszanie produktu z bezwodnym siarczanem sodowym w proporcji: 30-40 kg Na_2SO_4 na 1 Mg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

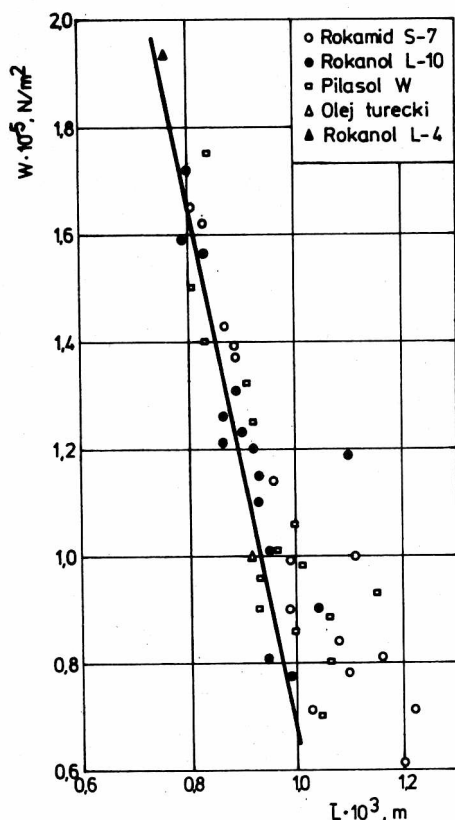
Jak wykazano wcześniej (rozdz. 5.4.1-5.4.4), istnieją praktyczne możliwości otrzymywania z kąpieli przedzalniczych soli glauberskiej o znacznie lepszej jakości. Należy oczekiwać, że ilości dodatków zapobiegających jej zbrylaniu zostaną zmniejszone.

5.5. Środki powierzchniowo czynne w układzie krystalizacyjnym

Istotny wpływ na przebieg procesu krystalizacji i jego rezultaty wywierają wprowadzone do układu krystalizacyjnego minimalne ilości substancji organicznych bądź nieorganicznych [80]. Niektóre z nich sprzyjają wzrostowi kryształów, modyfikują ich kształt, zmniejszają zarodkowanie [6,7,83,101-107]. W wypadku krystalizacji dziesięciowodnego siarczanu sodowego mogą to być m.in. alkiloarylosulfoniany [108].

Wpływowi różnego rodzaju dodatków na krystalizację masową z roztworów poświęcono w literaturze wiele uwagi, przy czym większość opublikowanych dotąd prac ma empiryczny charakter. Najczęściej notuje się efekt, nie wyjaśniając przyczyn [83]. Na przeszkodzie szerszemu zastosowaniu dodatków w praktyce przemysłowej stoją: obawa przed wprowadzaniem niepożądanych zanieczyszczeń do siatki kryształu i zakłócenia w technologii wytwarzania.

Jednym z dodatków stosowanych w procesie otrzymywania włókien viskozowych jest Pilasol W (wodorosiarczan dodecylopirydyniowy), wprowadzany do kąpieli przedzalniczych jako środek do ich klarowania (BN-67/6069-07). Jego oddziaływanie na krystalizację dziesięciowodnego siarczanu sodowego jest nieznane.



Rys. 15. Wpływ dodatków organicznych w układzie krystalizacyjnym na stopień zbrylania produktu w zależności od średniego rozmiaru kryształów

Fig. 15. The influence of organic additives in crystallization system on the caking degree of product, depending on the mean crystal size

Pilasol W oraz inne wybrane substancje organiczne, najskuteczniej zapobiegające zbrylaniu się dziesięciowodnego siarczamu sodowego (tabela 7), przebadano jako modyfikatory procesu krystalizacji. Dodatki kolejno wprowadzano do układu krystalizacyjnego (roztwór nasycony w temperaturze 297 K) w ilości 0,02% mas. w stosunku do masy roztworu. Badania prowadzono przy stałej szybkości chłodzenia $(-\dot{T}) = 5,55 \cdot 10^{-3}$ K/s. Średnie rozmiary kryształów produktu i odpowiadające im wytrzymałości mechaniczne zbrylonej soli przedstawiono na rysunku 15, na którym, dla porównania, naniesiono przebieg zależności (35).

Obecność w układzie krystalizacyjnym badanych dodatków powodowała zwiększenie średniego rozmiaru kryształów. Dodatek oleju tureckiego zwiększał rozmiary tych kryształów o około 0,20 mm. Pozostałe dodatki wpływały mniej korzystnie; zanotowano zwiększenie rozmiarów kryształów jedynie o 0,05–0,07 mm.

T a b e l a 9

Charakterystyka produktów krystalicznych otrzymanych w procesie okresowej krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ w obecności dodatków organicznych

Nazwa dodatku	Ilość dodatku, % mas.	Średni rozmiar $\bar{L}=a+b$ ($-\dot{T}$), m ^{*)}		Średni współ- czynnik kształtu k_v	Jednorodność ^{***)}	
		$a \cdot 10^3$	b		$L_{50} \cdot 10^3$, m	CV, %
Rokamid S-7	0,01	1,22	-0,080	0,70	0,81	39,2
	0,02	1,24	-0,077	0,68	0,85	40,6
	0,04	1,33	-0,085	0,59	0,90	36,2
Pilasol W	0,01	1,12	-0,057	0,75	0,79	45,2
	0,02	1,14	-0,059	0,71	0,88	45,0
	0,04	1,28	-0,083	0,54	0,82	43,6
Rokanol L-10	0,01	1,04	-0,044	0,69	0,80	43,2
	0,02	1,05	-0,045	0,76	0,82	45,0
	0,04	1,04	-0,041	0,60	0,82	43,8
Bez dodatku	-	1,11	-0,064	0,73	0,74	42,6

Stężenie siarczamu sodowego w roztworze: 25,8 kg Na_2SO_4 /100 kg H_2O .

**) Dla ($-\dot{T}$) = $5,55 \cdot 10^{-3}$ K/s.

*) Współczynniki korelacji $r = -0,97 \pm 0,02$, średnie błędy względne $\bar{s}_w = 3,4 \pm 1,1\%$, $F = (30,48-75,24) > F_{0,05,1,3} = 10,13$.

Wpływ Pilasolu W i Rokanolu L-10, dodatków, które mają znaczenie w procesie regeneracji kąpeli przędzalniczych, oraz Rokamidu S-7, który wykorzystano w próbach przemysłowych [96,97], przebadano dla pięciu szybkości chłodzenia i dla trzech różnych ilości (0,01, 0,02, 0,04% mas.) w roztworze poddawany krystalizacji.

Charakterystykę produktów krystalicznych (jak w rozdz. 5.4) ujęto w tabeli 9. Wytrzymałości mechaniczne testowanych próbek w zależności od średniego rozmiaru ich ziarn zaznaczono na rys. 15.

Wyniki pomiarów omówiono również w pracy autora [109], w której oceniono także skuteczność działania badanych dodatków jako środków do klarowania kąpeli przędzalniczych.

W zależności od parametrów procesu, rodzaju i ilości dodatku w roztworze uzyskano kryształy $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ o średnim rozmiarze: od około 0,75 do około 1,20 mm. W porównaniu z produktami otrzymywanymi z roztworów bez dodatków ich rozmiary wzrosły o 0,05–0,20 mm. Formowaniu się większych kryształów soli sprzyjała obecność Rokamidu S-7 i, w nieco mniejszym stopniu, Pilasolu W. Dodatek Rokanolu L-10, niezależnie od jego stężenia w roztworze, wpływał nieznacznie na wzrost kryształów, i

to jedynie przy większych szybkościach chłodzenia.

Kształt kryształów wydzielających się z roztworów zawierających mniejsze ilości dodatków (0,01, 0,02% mas.) nie ulegał istotnym zmianom ($k_v = 0,73 \pm 0,04$). Natomiast większe ich stężenie (0,04% mas.) sprzyjało tworzeniu się kryształów, których kształt był zbliżony do sześciangu o ściętych narożach ($k_v = 0,60$ i mniej).

Jednorodność produktu, oceniona współczynnikiem zmienności, nie różniła się znacząco od rozkładów ziarnowych soli otrzymanej z roztworów bez dodatków organicznych.

W trakcie chłodzenia roztworów siarczanu sodowego z dodatkami organicznymi wyznaczono również maksymalne przechłodzenia tych roztworów. Stwierdzono jednak, że żaden z badanych dodatków nie zmienia wartości $\Delta T_{\max}$ wyznaczonych dla czystych roztworów siarczanu sodowego (rys. 7); rejestrowane zmiany mieściły się w granicach błędu (0,2–0,3 K).

Jak wykazano wcześniej, wytrzymałość mechaniczna zbrylonej soli na ściskanie maleje wraz ze wzrostem średniego rozmiaru jej kryształów (równanie 35). W niniejszych badaniach uzyskano potwierdzenie tej zależności (rys. 15). Rozkład punktów doświadczalnych wokół prostej pozwala ponadto na stwierdzenie, że dodatki w procesie krystalizacji pośrednio ograniczają stopień zbrylenia $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ przez zwiększenie średniego rozmiaru kryształów tej soli. Z analizy rysunku 15 wynika również, że dla kryształów o rozmiarach $\bar{L} > 1,0$ mm występują odchylenia od liniowości omawianej zależności. Wydaje się naturalne, że skłonność soli o coraz większych kryształach do zbrylania zdążać będzie asymptotycznie do pewnej minimalnej wartości.

Pilasol W i Rokanol L-10 są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodnych roztworach siarczanu sodowego, natomiast Rokamid S-7 tworzy z tymi roztworami emulsję. Z tego też względu jedynie dwie pierwsze substancje mogą być wykorzystane jako środki do klarowania kąpieli przedzalnicznych. Skuteczność ich działania porównano w warunkach laboratoryjnych na, pobranej z jednego z zakładów włókien chemicznych, nie oczyszczonej kąpieli przedzalnicznej jedwabiu włókienniczego.

Badania testowe wykazały [109], że lepsze wyniki (o ok. 30–40 %) uzyskuje się po zastosowaniu Rokanolu L-10. Jest to niejonowy środek powierzchniowo czynny, który, podobnie jak Pilasol W, nie zakłóca krystalizacji dziesięciowodnego siarczanu sodowego. Jakość wydzielających się w jego obecności kryształów można uznać za dobrą.

Zastąpienie Pilasolu W Rokanolem L-10, dodatkiem o znacznie lepszych właściwościach klarujących, jest nową propozycją rozwiązania problemu oczyszczania kąpieli przedzalnicznych. Wprowadzenie go do praktyki przemysłowej wymaga jednak dalszych badań, a przede wszystkim określenia jego wpływu na koagulację wiskozy (nie powinien jej przyspieszać).

5.6. Podsumowanie wyników badań

W sprzyjających warunkach dziesięciowodny siarczan sodowy krystalizuje w postaci dobrze wykształconych ziarn fazy stałej. Rozdział zawiesiny nie sprawia trudności i pozwala na skuteczne odmycie roztworu macierzystego. Uzyskuje się wówczas sól bardzo czystą i o ograniczonej skłonności do zbrylania.

Roztwory siarczanu sodowego charakteryzują się stosunkowo dużymi maksymalnymi przesyceniami. Wraz ze wzrostem temperatury rozszerzają się granice obszaru metastabilnego. Podobny wpływ wywiera kwas siarkowy. Również kąpiele przedzalnice są skłonne do tworzenia roztworów o znacznych maksymalnych przesyceniach. Stwarza to korzystne warunki kontroli procesu i pozwala na otrzymywanie dziesięciowodnego siarczanu sodowego o pożądanym rozmiarze ziarn.

Jak wykazano, formowaniu się kryształów o większych rozmiarach sprzyja obecność w roztworze kwasu siarkowego, siarczanu cynkowego i przebadanych dodatków organicznych. Te ostatnie, dodawane do zawiesiny kryształów produktu, obniżają również stopień zbrylenia soli. Podobne działanie wykazuje bezwodny siarczan sodowy, który mieszany z produktem zapobiega jego zbryleniu.

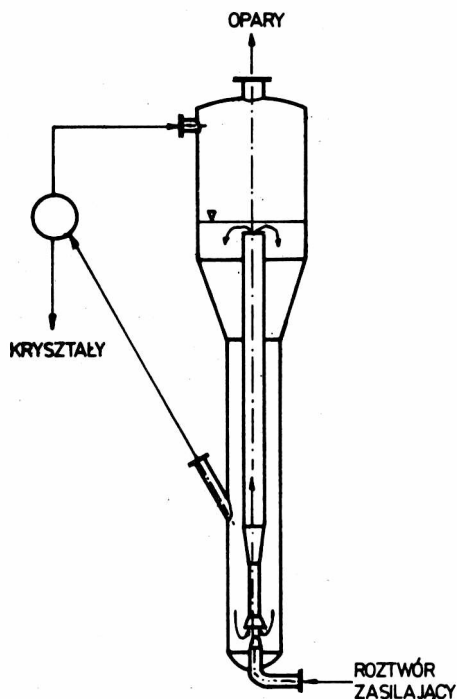
Dane doświadczalne przedstawiono w postaci zależności ilościowo opisujących badany proces. Wykorzystano je do wstępnych obliczeń projektowych, porównań i analiz oraz do opracowania technologicznej koncepcji prowadzenia regeneracji kąpeli przedzalnich (rozdz. 10).

Rezultaty badań stanowią korzystne przesłanki uzyskania zadowalających wyników produkcyjnych i otrzymywania soli glauberskiej o pożądanej czystości i składzie granulometrycznym. Niezbędna jest jednak pełna kontrola parametrów procesu jej krystalizacji oraz opracowanie odpowiedniego krystalizatora wraz z urządzeniami gwarantującymi właściwe odwirowanie, przemycie i neutralizację odbieranych kryształów produktu.

Biorąc pod uwagę wnioski wynikające z przeglądu literatury, a przede wszystkim sformułowane w rozdziale 3.2 wymagania stawiane nowoczesnym węzłom krystalizacji siarczanu sodowego z kąpeli przedzalnich, uznano, że odpowiednim rozwiązaniem konstrukcyjnym byłby podciśnieniowy krystalizator z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny.

6. PODCIŚNIENIOWY KRYSTALIZATOR ZE STRUMIENIĄ CIECZOWĄ

Krystalizatory z wymuszonym wewnętrznym obiegiem zawiesiny i częściową klasyfikacją ziarn stanowią jedno z nowszych i bardziej udanych rozwiązań w dziedzinie krystalizacji [4,11,56-58].

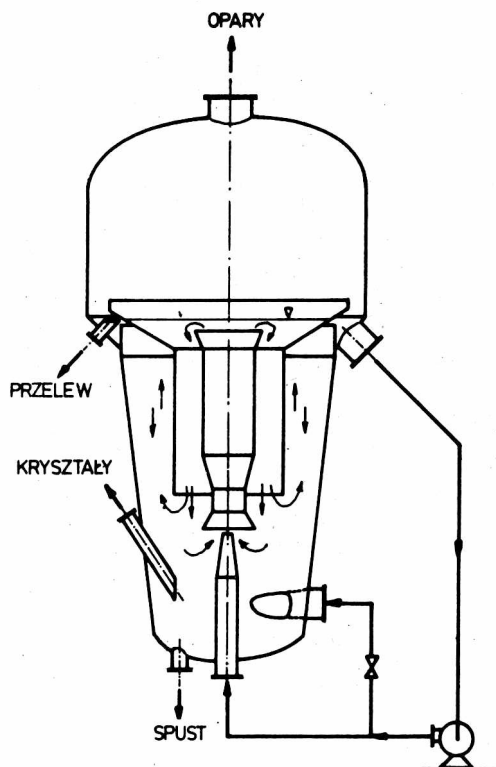


Rys. 16. Krystalizator ze strumienicą cieczową wg Matuseviča [117]
 Fig. 16. Crystallizer with jet pump, acc. to Matusevič [117]

Elementem wymuszającym wewnętrzną cyrkulację zawiesiny może być pompa cyrkulacyjna lub mieszadło. W instalacjach przemysłowych o dużych natężeniach przepływu cieczy pompy cyrkulacyjne zużywają znaczne ilości energii elektrycznej. Mieszadła wymagają natomiast precyzyjnego wyważenia, dobrego ułożyskowania i uszczelnienia przy pracy pod zmniejszonym ciśnieniem. Ponieważ objętość tych aparatów jest duża (kilkadziesiąt do kilkuset metrów sześciennych), stwarza to poważne kłopoty konstrukcyjne i wykonawcze. Wprowadzenie wału mieszadła przez dno krystalizatora skraca wprawdzie jego długość, lecz stwarza trudności związane z jego uszczelnieniem i usuwaniem przecieków. Obydwa urządzenia wywołujące cyrkulację zawiesiny są kosztowne [11,110-113].

Wad tych nie mają strumienice cieczowe [114,115]. Są one, niewątpliwie, najprostszymi konstrukcyjnie i najtańszymi eksploatacyjnie urządzeniami wymuszającymi obieg zawiesiny w krystalizatorze [4,11,116]. Pierwsze konstrukcje krystalizatorów ze strumienicą cieczową przedstawiono na rysunkach 16 i 17.

W pierwszym z rozwiązań (rys. 16) gorący roztwór zasilający jest wprowadzany dyszą do komory mieszania strumienicy. Wypływając z prędkoś-



Rys. 17. Krystalizator IChN wg Synowca [119]
Fig. 17. IChN crystallizer acc. to Synowiec [119]

cią 5–7 m/s, porywa ze sobą część zawiesziny i unosi do przestrzeni odparowania. Tu roztwór macierzysty ulega przesyconieniu, a cała zawieszina opada do dolnej części krystalizatora, gdzie zostaje ponownie zassana przez strumienicę. Zaletą tego rozwiązania jest brak jakichkolwiek części ruchomych, co poprawia szczelność układu i zmniejsza zapotrzebowanie na energię. Stałość poziomu cieczy w aparacie, niezależnie od wahań ciśnienia i natężenia dopływu roztworu zasilającego, zapewnia przelew. Średni rozmiar wytwarzanych w tym urządzeniu kryształów wynosi 0,5–0,7 mm, a nieprzerwana praca trwa od 1 do 3 miesięcy [110,117].

Wadą przedstawionego na rysunku 16 krystalizatora jest całkowite uzależnienie cyrkulacji wewnętrznej od zasilania. W wypadku jego wahań lub przerwania wskutek zakrzepnięcia przewodu doprowadzającego praca krystalizatora ulega zaburzeniu. Aparaty innych wersji [102,118] wyposażono dodatkowo w mieszadła lub pompy cyrkulacyjne wymuszające niezależną cyrkulację zawiesziny.

Na rysunku 17 przedstawiono schemat krystalizatora ze strumienicą cieczową opracowanego w kraju [116,119]. W aparacie tym stworzono rów-

nocześnie warunki do częściowej klasyfikacji kryształów, w dolnej strefie, przez stożkowe ukształtowanie jego korpusu oraz styczne wprowadzenie dodatkowej strugi recyrkulowanego roztworu macierzystego. Roztwór ten unosi drobniejsze kryształy do środkowej części aparatu, przez co umożliwia ich dalszy wzrost, a równocześnie spulchnia złoże, ułatwiając odbiór produktu. Roztwór zasilający jest podawany do króćca ssawnego pompy cyrkulacyjnej. Zależnie od własności krystalizowanych substancji i parametrów prowadzenia procesu średni rozmiar otrzymywanych kryształów wynosi od 0,3 do 0,8 mm [11,119].

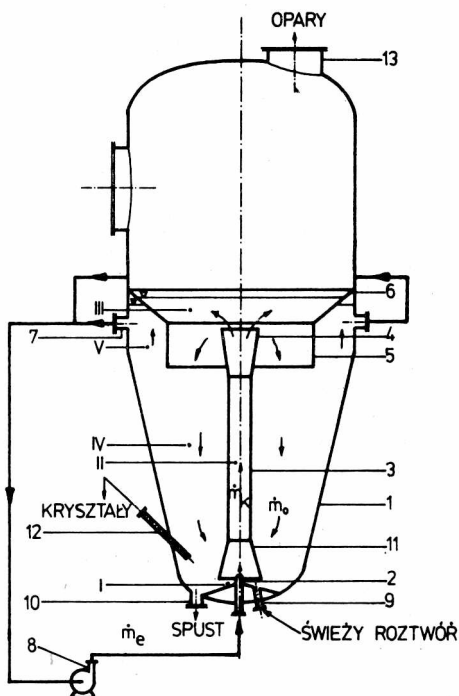
Zasadniczą wadą krystalizatora jest stosunkowo szybkie zarastanie jego dolnej części. Styczne doprowadzenie roztworu macierzystego nie zapobiega sedymentacji kryształów, pojawiają się trudności z odbiorem zagęszczonej zawiesiny, zanika również klasyfikacja ziarn. Regulacja natężenia przepływu roztworu w tej strefie nie może odbywać się dowolnie. Natężenie to jest bowiem ściśle uzależnione od wymaganej intensywności cyrkulacji zawiesiny w środkowej części aparatu i natężenia przepływu roztworu recyrkulowanego, które z kolei jest uwarunkowane prędkością unoszenia kryształów w strefie przelewowej krystalizatora. Złożoność konstrukcji i występujące sprzężenia zwrotne sprawiają, że sterowanie krystalizatorem IChN jest trudne, a z upływem czasu coraz trudniejsze wskutek zarastania rurociągów, króćców, zaworów itp.

Podjęcie przez autora prac nad doskonaleniem konstrukcji znanych krystalizatorów ze strumienicą cieczową miało na celu m.in. wyeliminowanie wyżej opisanych wad. Przede wszystkim jednak badania te zmierzały do opracowania nowego aparatu łączącego w sobie zalety krystalizatorów typu DTB z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny i korzyści wynikające z zastosowania strumienicy cieczowej.

Próby prowadzono w dwóch modelach krystalizatorów o pojemnościach roboczych 5 dm³. Modele różniły się kształtem korpusu, a każdy z nich był zaopatrzony w wymienne elementy układu strumienicowego i różnego rodzaju przegrody. W rezultacie przetestowano kilkanaście wariantów rozwiązań konstrukcyjnych.

Wyniki prób sprawdzających działanie jednego z badanych modeli pod względem możliwości utrzymywania ciągłego obiegu zawartych w nim kryształów, właściwego ich rozdziału w poszczególnych strefach, a także jego regulacji przedstawiono w pracy autora [120].

Opracowaną oryginalną konstrukcję podciśnieniowego krystalizatora ze strumienicą cieczową [63,64,121,122] pokazano schematycznie na rysunku 18.



Rys. 18. Schemat podciśnieniowego krystalizatora
ze strumienicą cieczową

Fig. 18. Scheme of vacuum crystallizer with a jet pump

6.1. Opis rozwiązania konstrukcyjnego

Krystalizator (rys. 18) składa się ze zbiornika (1), którego górna część ma kształt cylindryczny, a dolna - stożkowy, zakończony wyoblonym dnem. Wewnątrz zbiornika umieszczona jest współosiowo strumienica cieczowa, której dysza zasilająca (2) usytuowana jest w dnie zbiornika, przy czym wylot dyszy znajduje się bezpośrednio nad dnem. Komora mieszania (3) strumienicy ma długość zbliżoną do długości dolnej części stożkowej zbiornika (1). Dyfuzor (4) strumienicy, o niewielkiej rozbieżności, mieści się wewnątrz cylindrycznej przegrody opadowej (5), na której zamontowana jest taca zbiorcza (6). W bocznej ścianie górnej części zbiornika (1) znajduje się króciec odpływu (7) recykulowanego roztworu macierzystego, połączony przewodem ssawnym z pompą cyrkulacyjną (8). W dnie zbiornika (1), obok dyszy zasilającej (2), zamontowany jest króciec doprowadzający (9), służący do zasilania krystalizatora świeżym roztworem oraz króciec spustowy (10). W części stożkowej zbiornika, nad dyszą podchwytyjącą (11) strumienicy, mieści się króciec do odbioru za-

wiesiny krystalicznej produktu (12). Zbiornik (1) zamknięty jest pokrywą, wyposażoną, między innymi, w króciec odlotowy (13), odprowadzający opary rozpuszczalnika do układu kondensacyjno-próżniowego.

Wnętrze krystalizatora można podzielić na pięć funkcjonalnie współpracujących stref: I - strefę zasysania strumienicy, II - strefę intensywnego mieszania strumieni, III - strefę wytwarzania przesycenia, IV - strefę wzrostu kryształów i V - strefę klarowania. W każdej z nich panują odmienne kinetyczne i hydrodynamiczne warunki pracy.

Krystalizator zasila się świeżym roztworem przez króciec doprowadzający (9), który dzięki swemu usytuowaniu kieruje go bezpośrednio do strefy zasysania dyszy podchwytyjącej (11) strumienicy (strefa I). Jednocześnie do strefy tej podawany jest, przez dyszę zasilającą (2), roztwór macierzysty, zasysany przez pompę cyrkulacyjną (8) z króćca odpływowego (7). Dysza podchwytyjąca (11) zasysa zawieszoną kryształów i świeży roztwór o odpowiednim stężeniu i temperaturze, a pełne wymieszanie tych składników zachodzi w komorze mieszania (3) strumienicy (strefa II). Zawieszona krystaliczna jest transportowana do powierzchni zwierciadła cieczy w tacy zbiorczej (6) (strefa III), gdzie, pod wpływem zmniejszonego ciśnienia, odparowuje część rozpuszczalnika. Dzięki temu następuje minimalne schłodzenie i przesycenie roztworu, które jest likwidowane na kryształach, zawieszonych w roztworze, w czasie przepływu zawiesziny między cylindryczną przegrodą (5) i komorą mieszania (3) strumienicy do stożkowej części zbiornika (1) (strefa IV), przy czym część najdrobniejszych kryształów, wskutek redukcji prędkości unoszenia, zatrzymywana jest w strefie klarowania roztworu V. Prawie klarowny ług macierzysty, odprowadzany przez króciec odpływowy (7), jest zasysany przez pompę cyrkulacyjną jako czynnik roboczy strumienicy cieczowej. Odbiór kryształów produktu z dolnej części strefy wzrostu IV odbywa się w sposób ciągły króćcem (12).

W celu uproszczenia konstrukcji strumienicy dyfuzor można zastąpić odcinkiem cylindrycznym o średnicy komory mieszania. Uproszczenie to nie zmienia istotnie charakterystyki pracy strumienicy (rozdz. 6.2). Aby odpływ roztworu macierzystego z krystalizatora był równomierny, korzystnie jest instalować cztery króćce (7), rozmieszczone co 90° na obwodzie części cylindrycznej zbiornika (1). Możliwe jest również wprowadzenie świeżego roztworu zasilającego wprost przez króciec ssawny pompy cyrkulacyjnej.

Brak wewnętrznych części ruchomych, a przez to ograniczenie źródeł mechanicznego niszczenia kryształów, stosunkowo duża prostota konstrukcji oraz możliwość uzyskania dobrze wykształconych kryształów to główne zalety omawianego krystalizatora. Regulacja pracy aparatu odbywa się łatwo dostępnymi zaworami, a w razie potrzeby istnieje możliwość wymia-

ny całej strumienicy lub jej części (np. dyszy zasilającej) na inne. Cykulacja zawiesziny wewnątrz aparatu w znacznym stopniu ogranicza tworzenie się narostów krystalicznych i zapobiega szybkiemu zarastaniu ważnych eksploatacyjnie elementów krystalizatora.

Optymalna praca urządzenia zależy od różnicy gęstości fazy stałej i roztworu macierzystego. Im ta różnica jest mniejsza, tym większe muszą być objętości robocze aparatu dla tej samej zdolności produkcyjnej. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że do pompy cyrkulacyjnej dostają się, wraz z roztworem macierzystym, niewielkie ilości drobnych kryształów. Wymagany jest dobór odpowiedniej pompy, nie niszczącej tłoczonych kryształów (ograniczenie zarodkowania wtórnego).

Podstawowym warunkiem sprawnego działania każdego krystalizatora jest utrzymanie w nim właściwych hydrodynamicznych i kinetycznych warunków pracy. Rzutuują one w istotny sposób na jakość wytwarzanego produktu krystalicznego, wydajność aparatu i jego podstawowe rozmiary. Optymalizację tych złożonych zależności dla opisywanego typu krystalizatora przedstawiono w kolejnych rozdziałach niniejszej pracy. W tym celu zaprojektowano i wykonano trzy modele krystalizatora, które poddano różnorodnym badaniom i próbom testowym. Charakterystykę modeli, zakres badań i uzyskane wyniki omówiono poniżej.

6.2. Stopień ejekcji strumienicy

Dobranie odpowiednich natężeń przepływu czynnika zasilającego i zasysanego zapewnia utrzymanie kryształów w zawieszeniu, wyrównane stężenia i temperatury, a także właściwy poziom przesycenia roztworu, a tym samym pozwala na kontrolę powstawania zarodków i wzrostu kryształów. Najczęściej dąży się do uzyskania jak największej ilości czynnika zasysanego przy jak najmniejszym zużyciu czynnika zasilającego, czyli do osiągnięcia najkorzystniejszego stopnia ejekcji - u.

Strumienica w krystalizatorze pracuje w układzie niejednorodnym: prawie klarowny roztwór zasilający i zasysana zawiesina krystaliczna tworzą dwa układy o różnej strukturze wewnętrznej. Przepływ przez strumienicę w tym przypadku jest bardzo złożony. Do jego opisania przyjęto za punkt wyjścia charakterystykę strumienicy do transportu hydraulicznego [114]

$$\frac{\Delta p_t}{\Delta p_e} = 2 \frac{\varphi_1}{\varphi_3} \frac{A_e}{A_k} \left[\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 + \left(\varphi_2 \varphi_3 \varphi_4 - \frac{1}{2} \frac{\varphi_3}{\varphi_1} \right) \frac{A_e}{A_0} \frac{\rho_e}{\rho_0} u^2 - \right. \\ \left. - \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\varphi_3}{\varphi_1} \right) \frac{A_e}{A_k} \frac{\rho_e}{\rho_k} (1 + 1,2] \right] \quad (37)$$

przy czym występujące w równaniu współczynniki prędkości φ , uwzględniające straty wypływu i przepływu medium w zależności od geometrii elementów - dla warunków istniejących w krystalizatorze - nie zależą od liczby Reynoldsa.

Strumienica w krystalizatorze pracuje w obiegu zamkniętym, wytwarzany przez nią przyrost ciśnienia jest całkowicie tracony na pokonanie oporów hydraulicznych występujących w obiegu

$$\Delta p_t = \Delta p_{str}. \quad (38)$$

Ponieważ wartość oporów hydraulicznych zwiększa się wraz ze wzrostem natężenia przepływu, dogodnie jest przedstawianie oporu sumarycznego jako iloczynowi oporności hydraulicznej R charakteryzującej obieg i masowego natężenia przepływu w komorze mieszania $\dot{m}_k$

$$\Delta p_{str} = R \dot{m}_k^2. \quad (39)$$

Część strat hydraulicznych jest odniesiona do całkowitego natężenia przepływu, a część do natężenia przepływu strumienia zasysanego. Wobec tego oporność hydrauliczna obiegu określona jest zależnością

$$R = R_1 \left(\frac{\dot{m}_0}{\dot{m}_k} \right)^2 + R_2. \quad (40)$$

Spadek ciśnienia Δp_e jest spadkiem ciśnienia równoważnym jednostkowej energii kinetycznej strumienia zasilającego

$$\Delta p_e = \rho_e \frac{v_e^2}{2 \varphi_1^2} = \frac{\dot{m}_e^2}{2 \rho_e \varphi_1^2 A_e^2}. \quad (41)$$

Po podstawieniu (39), (40) i (41) do (37) oraz po uwzględnieniu, że

$$\dot{m}_k = \dot{m}_e + \dot{m}_0 \quad (42)$$

i

$$u = \frac{\dot{m}_0}{\dot{m}_e}, \quad (43)$$

a ponadto po wprowadzeniu w celu uproszczenia zapisu oznaczenia

$$A = \frac{\varphi_2}{\rho_e A_e A_k}; \quad B = \left(\frac{\varphi_2 \varphi_4}{\varphi_1} - \frac{1}{2 \varphi_1^2} \right) \frac{1}{A_c A_k} \frac{1}{\rho_0};$$

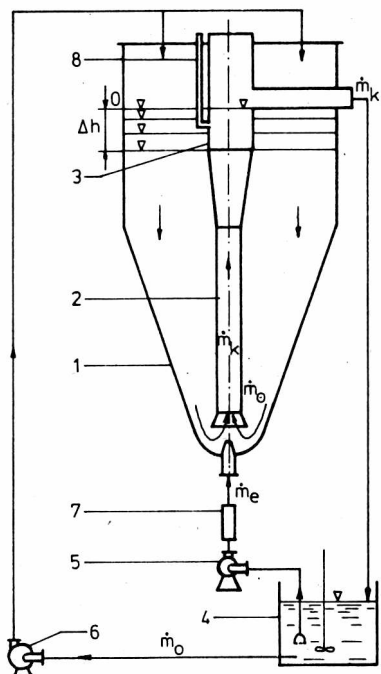
$$C = \left(1 - \frac{1}{2} \varphi_3 / \varphi_1 \right) 1 / \varphi_1 \varphi_3 A_k^2 \rho_k,$$

otrzymuje się równanie

$$R_1 u^2 + R_2(1 + u)^2 = A + B u^2 - C(1 + u)^2. \quad (44)$$

Rozwiązaniem powyższego równania względem u jest:

$$u = \frac{\sqrt{(R_1 - B)(A - R_2 - C) + A(R_2 + C)} - (R_2 + C)}{R_1 + R_2 - B + C}. \quad (45)$$



Rys. 19. Schemat stanowiska doświadczalnego do badań stopnia ejekcji strumienicy

Fig. 19. Experimental set-up for determining the degree of ejection of the jet pump

Z otrzymanego rozwiązania wynika, że stopień ejekcji strumienicy pracującej w układzie zamkniętym zależy wyłącznie od parametrów konstrukcyjnych (średnicy dyszy zasilającej, średnicy komory mieszania itp.) oraz własności fizycznych roztworu i kryształów, nie zależy natomiast od natężenia przepływu zasilania $\dot{m}_e$. Zmiana natężenia przepływu zasilania w trakcie pracy krystalizatora wpływa tylko na intensywność cyrkulacji. Po wykonaniu strumienicy i jej zamontowaniu w krystalizatorze nie ma możliwości regulacji stopnia ejekcji.

Dla potwierdzenia słuszności wprowadzonych założeń (równania 38 i 41) oraz metody obliczania stopnia ejekcji strumienicy (równanie 45) wykonano odpowiednie badania eksperymentalne. Ścisłe doświadczalna weryfikacja wyprowadzonego równania (45) wymaga dość skomplikowanego stanowiska pomiarowego [115]. Układ strumienicowy krystalizatora pracujący w obiegu zamkniętym można jednak zastąpić modelem tego układu pracującym w obiegu otwartym.

Obieg otwarty jest prostszy oraz umożliwia precyzyjne pomiary natężenia przepływu zasilania, zasysania i tłoczenia. Oczywiście, dla obiegu otwartego równanie (45) ulegnie pewnym zmianom.

Schemat stanowiska badawczego pokazano na rysunku 19. W modelowym krystalizatorze (1), o pojemności roboczej 5 dm^3 (średnica korpusu $D = 200 \text{ mm}$), umieszczono współosiowo strumienicę (2) z nadstawką (3), z

bocznym odprowadzeniem tłoczonego przez strumienicę medium. Poszczególne elementy strumienicy były wymienne. Dysponowano trzema zestawami: dysza podchwytyjąca - komora mieszania - dyfuzor oraz czterema dyszami zasilającymi, co pozwoliło na uzyskanie 12 wariantów strumienicy [120].

Podczas pracy instalacji roztwór ze zbiornika (4) tłoczono do dyszy zasilającej pompę (5) przez rotametr (7), a pompą (6) uzupełniano - w zależności od potrzeb - roztwór lub zawiesinę krystaliczną do stałego poziomu w krystalizatorze. Zbiornik (4) zaopatrzony był w szybkoobrotowe mieszadło śmigłowe oraz system przegród zapewniający zasysanie klarownej cieczy przez pompę (5). Do pomiaru natężenia przepływu strumienia zmieszanego zastosowano oryginalną metodę, polegającą na pomiarze wysokości spiętrzenia cieczy w rurce piezometrycznej (8), połączonej z nadstawką (3).

Badania przeprowadzono przy użyciu wody, nasyconego roztworu chloru sodowego ($T_{eq} = 298 \text{ K}$) oraz zawiesiny kryształów NaCl w roztworze macierzystym ($\bar{L} = 1,25 \text{ mm}$, 25% mas. kryształów w zawieszynie). Wysokości podnoszenia Δh (rys. 19) wynosiły 0,01, 0,04 i 0,07 m, a natężenie przepływu zasilania było zmienne w granicach $0,025 < \dot{V}_e < 0,2 \text{ dm}^3/\text{s}$.

Równanie charakteryzujące układ strumienicowy z obiegiem otwartym (rys. 19) ulega, w porównaniu z równaniem (45), pewnym zmianom. Przyrost ciśnienia wytworzony przez strumienicę zapewnia pokonanie oporów hydraulicznych oraz podniesienie cieczy na wysokość Δh , a zatem

$$\Delta p_t = \rho_k g (\Delta h + R_1^* \dot{V}_0^2 + R_2^* \dot{V}_k^2), \quad (46)$$

gdzie: Δh - różnica poziomów cieczy po stronie zewnętrznej i wewnętrznej strumienicy (rys. 19), m,

R^* - oporność hydrauliczna odniesiona do objętościowego natężenia przepływu, s^2/m^5 ,

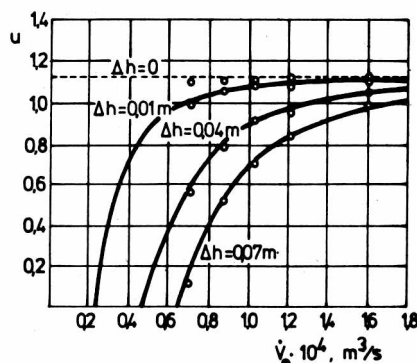
przy czym:

$$R_1^* = \frac{\zeta_1}{2 g A_k^2}, \quad (47)$$

$$R_2^* = \frac{\zeta_2}{2 g A_k^2}, \quad (48)$$

$$\Delta p_e = \rho_e \frac{v_e^2}{2 \varphi_1^2} = \rho_e \frac{\dot{V}_e^2}{2 \varphi_1^2 A_e^2}. \quad (49)$$

Po podstawieniu (46) i (49) do (37), z uwzględnieniem (42) i (43), oraz po rozwiązaniu otrzymanych równań względem u uzyskano zależność [123],



Rys. 20. Zależność stopnia ejekcji od natężenia przepływu strumienia zasilającego dla strumienicy pracującej w krystalizatorze w obiegu otwartym z zawieszoną krystaliczną

Fig. 20. The dependence of the degree of ejection of the flow rate of a jet pump operating in an open system

którą przedstawiono na rysunku 20, dla jednego z badanych wariantów układu strumienicowego:

średnica dyszy zasilającej	$d_e = 3 \text{ mm},$
średnica komory mieszania	$d_k = 30 \text{ mm},$
średnica dyfuzora u wylotu	$d_d = 60 \text{ mm},$
średnica dyszy podchwytującej	$d_z = 50 \text{ mm}.$

Przyjęte za Sokołowem i Zingerem [114], dla zawiesiny krystalicznej, współczynniki prędkości

$$\varphi_1 = 0,95, \quad \varphi_2 = 0,875, \quad \varphi_3 = 0,81, \quad \varphi_4 = 0,83.$$

Oporności hydrauliczne wyliczone z równań (47) i (48) wynoszą

$$R_1^* = 2,64 \cdot 10^4 \text{ s}^2/\text{m}^5, \quad R_2^* = 3,70 \cdot 10^6 \text{ s}^2/\text{m}^5,$$

przy czym współczynnik straty wlotowej ζ_1 i współczynnik straty mieszania ζ_2 , określone na podstawie danych tabelarycznych [124], mają wartości: $\zeta_1 = 2,0$; $\zeta_2 = 36,2$.

Jak wynika z rysunku 20, stopień ejekcji jest w tym wypadku nie tylko funkcją parametrów konstrukcyjnych i własności fizycznych zawiesiny, lecz także wysokości podnoszenia i natężenia przepływu strumienia zasilającego. Uzyskane na drodze doświadczalnej wartości stopnia ejekcji strumienicy były zbliżone do wartości obliczonych. Stwierdzono, że dla:

$$\Delta h_1 = 0,01 \text{ m}, \quad \bar{s}_w = \pm 1,3\%, \quad F = 32,52 > F_{0,05,1,3} = 10,13,$$

$$\Delta h_2 = 0,04 \text{ m}, \quad \bar{s}_w = \pm 3,1\%, \quad F = 171,96 > F_{0,05,1,3} = 10,13,$$

$$\Delta h_3 = 0,07 \text{ m}, \quad \bar{s}_w = \pm 12,8\%, \quad F = 446,80 > F_{0,05,1,3} = 10,13.$$

Podobne rezultaty uzyskano dla wszystkich przebadanych 12 wariantów układów strumienicowych. Obserwowany stopień ejekcji wynosił 0-14.

Na podstawie powyższej analizy należy stwierdzić, że równanie (45) może być stosowane do charakterystyki strumienicy w krystalizatorze oraz określania optymalnych parametrów jej pracy [123,125].

Z wartości przesycenia roboczego roztworu Δc_r (rozdz. 3.1.2, równania 18-24) można obliczyć wymaganą intensywność cyrkulacji $\dot{m}_0$, znającą, której pozwala ustalić, dla obliczonego lub przyjętego praktycznego stopnia ejekcji, odpowiednie natężenie przepływu czynnika zasilającego strumienicę $\dot{m}_e(\dot{V}_e)$.

Dla założonego stopnia ejekcji rozmiary poszczególnych elementów strumienicy można wyznaczyć z maksymalnej sprawności energetycznej, odpowiadającej maksymalnemu stosunkowi $\Delta p_t / \Delta p_e$ (37) [126].

6.3. Układ strumienicowo-pompowy

Z przyjętej charakterystyki strumienicy (równanie 37) wynika, że optymalna wartość jej modułu

$$m = \frac{A_e}{A_k} = \left(\frac{d_e}{d_k} \right)^2 \quad (50)$$

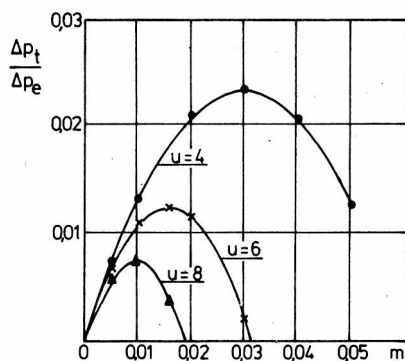
odpowiada maksymalnej wartości stosunku $\Delta p_t / \Delta p_e$. Z warunku

$$\frac{\partial (\Delta p_t / \Delta p_e)}{\partial m} = 0$$

otrzymuje się

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{m} \right)_{\text{opt}} = \frac{2}{\varphi_1 \varphi_2 \varphi_3} \left[\left(1 - \frac{1}{2} \frac{\varphi_3}{\varphi_1} \right) \frac{\rho_e}{\rho_k} (1 + u)^2 - \right. \\ \left. - \frac{A_k}{A_0} \left(\varphi_2 \varphi_3 \varphi_4 - \frac{1}{2} \frac{\varphi_3}{\varphi_1} \right) \frac{\rho_e}{\rho_0} u^2 \right]. \end{aligned} \quad (51)$$

Optymalny moduł strumienicy zależy tylko od wymaganego stopnia ejekcji i własności fizycznych zawiesiny.



Rys. 21. Charakterystyka strumienicy w zależności od modułu strumienicy i stopnia eejkcji
Fig. 21. Characteristics of jet pump depending on its modulus and the degree of ejection

W celu zobrazowania zależności $\Delta p_t / \Delta p_e = f(m)$ na rysunku 21 przedstawiono obliczone krzywe kilku stopni eejkcji.

Gęstość zawiesiny w krystalizatorze można przedstawić jako funkcję porowatości oraz gęstości roztworu i gęstości kryształów

$$\rho = \epsilon \rho_c + (1 - \epsilon) \rho_s. \quad (52)$$

Gęstość strumienia zasilającego:

$$\rho_e = \epsilon_e \rho_c + (1 - \epsilon_e) \rho_s, \quad (53)$$

a po przyjęciu dla uproszczenia: $\epsilon_e \approx 1$ (strefę klarowania (rys. 18) projektuje się tak, aby w roztworze nie było praktycznie kryształów) gęstość strumienia zasilającego jest równa gęstości roztworu macierzystego.

Gęstość strumienia zasysanego:

$$\rho_o = \epsilon_o \rho_c + (1 - \epsilon_o) \rho_s. \quad (54)$$

Gęstość strumienia zmieszanego w komorze mieszania:

$$\rho_k = \epsilon_k \rho_c + (1 - \epsilon_k) \rho_s. \quad (55)$$

Ponieważ gęstość strumienia zmieszanego zależy od porowatości strumienia zasilającego i zasysanego oraz stopnia eejkcji

$$\epsilon_k = (\epsilon_e + \epsilon_o u) / (1 + u), \quad (56)$$

przyjmując $\epsilon_e \approx 1$, otrzymuje się

$$\rho_k = \frac{1 + \varepsilon_0 u}{1 + u} \rho_c + \left(1 - \frac{1 + \varepsilon_0 u}{1 + u}\right) \rho_s. \quad (57)$$

Uwzględnienie powyższych zależności i wartości współczynników prędkości [114] daje wzór na optymalny moduł strumienicy

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{m}\right)_{\text{opt}} = & 1,7 \frac{(1 + u)^3}{1 + \varepsilon_0 u + (1 - \varepsilon_0)u\rho^*} - \\ & - 0,48 \frac{u^2}{\varepsilon_0 + (1 - \varepsilon_0)\rho^*} \frac{A_k}{A_0}, \end{aligned} \quad (58)$$

gdzie: $\rho^* = \rho_s / \rho_c$.

Wartość stosunku A_k/A_0 nie jest znana, ale ponieważ w strumienicach o stopniu ejekcji $u > 2$ moduł $m < 0,1$ (tab. 10), więc

$$\frac{A_k}{A_0} = \frac{A_k}{A_k - A_e} = \frac{1}{1 - m} < 1,1. \quad (59)$$

W obliczeniach przyjmuje się zatem wstępnie

$$\frac{A_k}{A_0} = 1,0-1,1.$$

T a b e l a 10

Wartości $m_{\text{opt}} = f(\rho^*, u)$ dla $\varepsilon = 0,65$

$\rho^* \backslash u$	1	2	4	6	8	10
1,1	0,163	0,0773	0,0297	0,0157	0,00965	0,00655
1,2	0,166	0,0789	0,0305	0,0161	0,00994	0,00675
1,3	0,168	0,0806	0,0312	0,0165	0,01022	0,00694

W tabeli 10 podano obliczone wartości $m_{\text{opt}} = f(\rho^*, u)$ dla $\varepsilon = 0,65$. W trakcie przeprowadzania obliczeń stwierdzono, że wpływ zmiany porównałości na moduł strumienicy jest niewielki. Aby uzyskać wymagany stopień ejekcji, odpowiadający obliczonemu optymalnemu modułowi strumienicy, musi być spełniony warunek

$$\frac{\Delta p_t}{\Delta p_e} = \left(\frac{\Delta p_t}{\Delta p_e} \right)_{\max} = m_{\text{opt}} \left(1,58 + 0,38 \frac{m_{\text{opt}}}{1 - m_{\text{opt}}} \frac{u^2}{\epsilon_0 + (1 - \epsilon_0) \rho^*} - 1,35 \frac{(1 + u)^3 m_{\text{opt}}}{1 + \epsilon_0 u + (1 - \epsilon_0) u \rho^*} \right). \quad (60)$$

Podstawą prawidłowej pracy strumienicy jest:

a) Odpowiednia długość komory mieszania, zapewniająca całkowite wymieszanie strumienia zasilającego i zasysanego. Z doświadczeń [127] wynika, że ma to miejsce, gdy

$$l_k = 10 d_k (1 - \sqrt{m}). \quad (61)$$

b) Optymalna odległość wylotu dyszy zasilającej od wlotu komory mieszania

$$b = (1-1,5) d_k. \quad (62)$$

W badaniach modelowych stwierdzono, że nieco bliższe ustawienie dyszy nie wpływa w istotny sposób na pracę urządzenia, natomiast większe oddalenie dyszy od komory mieszania znacznie pogarsza pracę strumienicy.

c) Zastosowanie dyszy podchwytyjącej, umożliwiającej łagodny wpływ strumienia do komory mieszania. Jak wykazały obserwacje pracy strumienicy zainstalowanej w krystalizatorze modelowym, długość dyszy podchwytyjącej powinna być nieco większa od odległości dyszy zasilającej od komory mieszania ($l_z \geq b$). Zbyt długa lub zbyt krótka dysza podchwytyjąca staje się źródłem zaburzeń przepływu, co prowadzi do spadku stopnia efekcji strumienicy i sprzyja osadzaniu się kryształów na dnie krystalizatora.

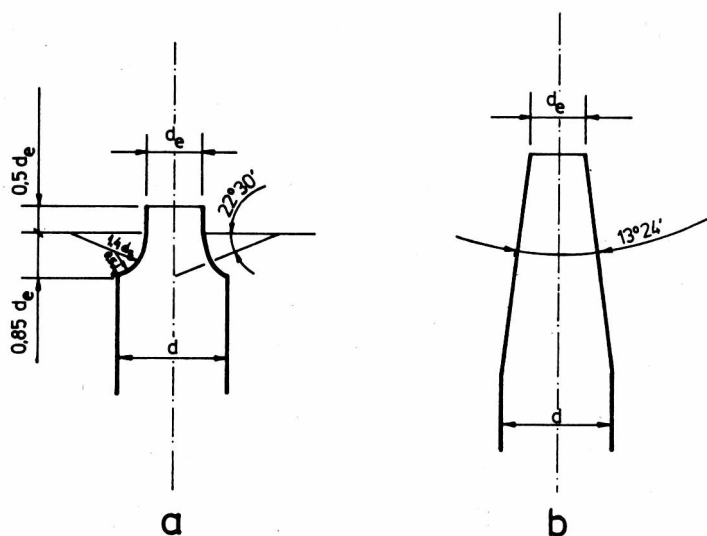
Średnicę komory mieszania, która we wzorach (58)-(62) jest wielkością bazową, można obliczyć z przekształconej zależności (50)

$$d_k = d_e / \sqrt{m}. \quad (63)$$

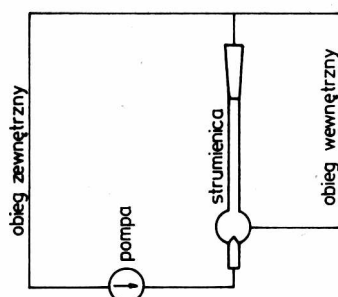
Średnicę dyszy zasilającej natomiast

$$d_e = 2 \sqrt{\frac{\dot{m}_e}{\pi \rho_c v_e}} = 2 \sqrt{\frac{\dot{V}_0}{\pi u v_e}} \quad (64)$$

należy dobrać tak, aby prędkość wypływu strumienia zasilającego v_e wynosiła 10-15 m/s [126].



Rys. 22. Dysze zasilające strumienicy: a - konoidalna, b - stożkowa
Fig. 22. Feeding nozzles of the jet pump: a - conoidal, b - conic



Rys. 23. Urządzenie strumienicowo-pompowe o układzie szeregowo-upustowym pracujące w obiegu zamkniętym
Fig. 23. Jet pump system operating in a closed system

Dysza zasilająca powinna mieć kształt zapewniający otrzymanie strumienia wypływającego o zwartej strukturze i równocześnie powinna charakteryzować się jak najmniejszym współczynnikiem wypływu. Warunki te spełniają dysze konoidalne (rys. 22a) i stożkowe o kącie zbieżności $\delta = 13^{\circ}24'$ (rys. 22b).

Żądane natężenie przepływu roztworu macierzystego winna zapewnić odpowiednio dobrana pompa cyrkulacyjna. Aby określić parametry pracy pompy cyrkulacyjnej, zespół pompa - strumienica dogodnie jest przedstawić schematycznie jako urządzenie strumienicowo-pompowe, o układzie szeregowo-upustowym, pracujące w pionowym obiegu zamkniętym (rys. 23).

Bezpośrednio ze schematu urządzenia wynika, że

$$\dot{V}_p = \dot{V}_e = \frac{\dot{m}_e}{\rho_c} = \frac{\dot{V}_o}{u}, \quad (65)$$

natomiast wysokość podnoszenia pompy musi zrekompensować straty obiegu

$$H_p = \Delta h_s = \Delta h_{s1} + \Delta h_{s2}. \quad (66)$$

Straty obiegu składają się ze strat w odcinku łączącym strefę klarowania z dyszą zasilającą strumienicy (zwanych dalej stratami obiegu zewnętrznego) oraz ze straty w strumienicy.

Strata obiegu zewnętrznego jest równa sumie strat miejscowych i strat liniowych w przewodach łączących strefę klarowania z pompą i pompę z dyszą zasilającą strumienicy

$$\Delta h_{s1} = \left(\sum \zeta + \lambda \frac{1}{d} \right) \frac{v^2}{2g} = \left(\sum \zeta + \lambda \frac{1}{d} \right) \frac{8 \dot{V}_e^2}{\pi^2 g d^4}. \quad (67)$$

Wartości współczynników oporów miejscowych dobiera się z odpowiednich tablic, np. [124,128], w zależności od rodzajów elementów wbudowanych w obieg zewnętrzny.

Do obliczania wartości współczynnika oporu liniowego zaleca się stosować formułę Altšula [129]

$$\lambda = 0,11 \left(\frac{e}{d} + \frac{68}{Re} \right)^{0,25}, \quad (68)$$

w której liczba Reynoldsa dotyczy przepływu przez obieg zewnętrzny

$$Re = \frac{vd}{\nu} = \frac{4\dot{V}_e}{\pi \nu d}. \quad (69)$$

Strata w strumienicy wynosi

$$\Delta h_{s2} = \frac{p_e - p_t}{\rho_c g} = \frac{\Delta p_e - \Delta p_t}{\rho_c g}, \quad (70)$$

a po uwzględnieniu zależności (41) otrzymuje się

$$\Delta h_{s2} = \frac{\dot{m}_e^2}{2g \varphi_1^2 \rho_c^2 A_e^2} \left(1 - \frac{\Delta p_t}{\Delta p_e} \right) = \frac{\dot{V}_e^2}{2g \varphi_1^2 A_e^2} \left(1 - \frac{\Delta p_t}{\Delta p_e} \right), \quad (71)$$

przy czym $\Delta p_t / \Delta p_e$ wyznacza się z zależności (60).

Po podstawieniu (67) i (71) do (66) otrzymuje się zależność określającą wysokość podnośzenia pompy

$$H_p = \frac{\dot{V}_e^2}{2g A_e^2} \left[\left(\sum \zeta + \lambda \frac{1}{d} \right) \left(\frac{d_e}{d} \right)^4 + \frac{1}{\varphi_1^2} \left(1 - \frac{\Delta p_t}{\Delta p_e} \right) \right]. \quad (72)$$

Pompę należy dobrać tak, aby jej punkt pracy odpowiadał wartościom $\dot{V}_p$ (65) i H_p (72), tzn. tak, aby charakterystyka pompy przecinała sumaryczną charakterystykę przepływu obiegu zewnętrznego i strumienicy w punkcie o współrzędnych $\dot{V}_p$, H_p [126].

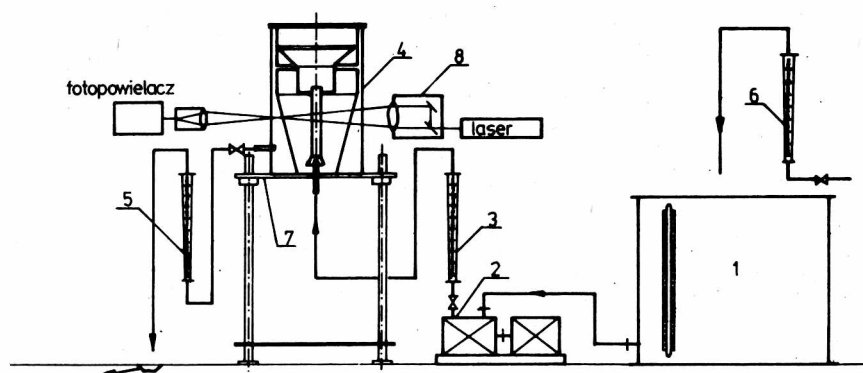
W czasie eksploatacji przewody i inne elementy oprzyrządowania krystalizatora zarastają. Jest to dość złożony proces, zależny od fizykochemicznych własności transportowanego medium, materiału przewodu, a także od parametrów hydraulicznych - średniej prędkości przepływu, ciśnienia cieczy i średnicy przewodu. W celu wyeliminowania zmiany charakterystyki przepływu, a właściwie jej skompensowania, obieg zewnętrzny wyposaża się w odpowiednie urządzenia, a mianowicie: zawory regulacyjne oraz manometr różnicowy podłączone do pompy. Umożliwiają one stałą obserwację parametrów pracy pompy i w razie ich zmiany regulację sprowadzającą je do poprzedniego poziomu. Z tych samych względów konstrukcja krystalizatora musi umożliwiać łatwą wymianę dyszy zasilającej.

Wyprowadzone zależności, pozwalające na wyznaczenie podstawowych parametrów konstrukcyjnych i eksploatacyjnych strumienicy i pompy, wykorzystano do opracowania algorytmu obliczania próżniowego krystalizatora ze strumienicą cieczową (rozdz. 8). Tam też przedstawiono sposób obliczania pozostałych elementów strumienicy.

6.4. Rozkłady prędkości cieczy w poszczególnych strefach krystalizatora

Prędkości przepływu w większości przekrojów krystalizatora (rys.18) są małe, rzędu kilku lub kilkunastu cm/s. Określenie ich rzeczywistych wartości było do niedawna praktycznie niemożliwe, ponieważ brakowało odpowiednich przyrządów pomiarowych. Dopiero wraz z rozwojem nowej techniki pomiarowej - anemometrii laserowej [130,131] - pojawiła się możliwość przeprowadzenia odpowiednich badań w skali modelowej. Znajomość bowiem dokładnych charakterystyk hydrodynamicznych [132,133], a szczególnie rozkładów prędkości [134] we wnętrzu badanego modelu, pozwala na ocenę opracowywanej konstrukcji, jej optymalizację, a przede wszystkim osiągnięcie znaczącego postępu w jej projektowaniu w większej skali.

Rozkłady prędkości cieczy w modelowym krystalizatorze ze strumienicą cieczową zmierzono anemometrem laserowym DISA LDA System VIII, produkcji duńskiej [135].



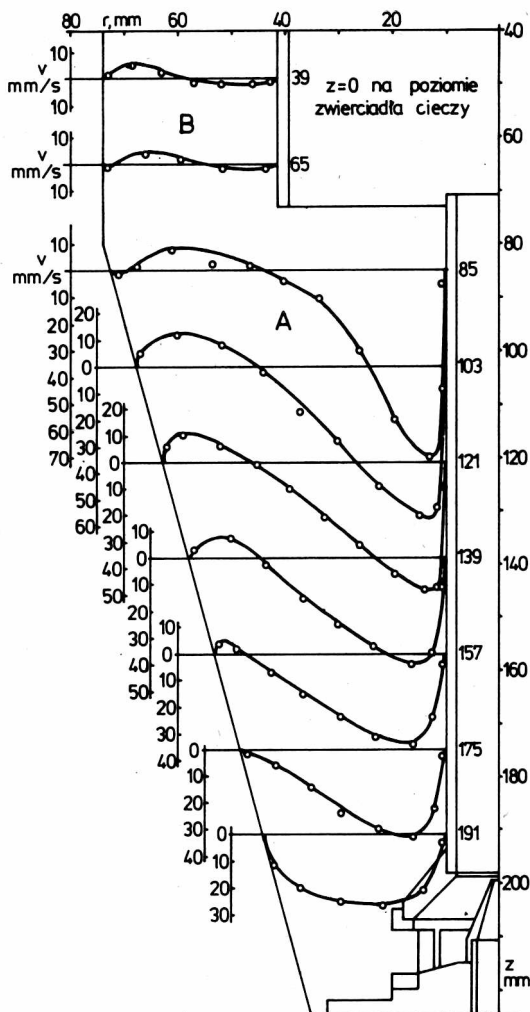
Rys. 24. Stanowisko pomiarowe do badań prędkości przepływu przy użyciu anemometru laserowego

Fig. 24. Experimental set-up for measurements of liquid velocities by means of laser anemometer

Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rysunku 24. Do badań użyto wody z sieci wodociągowej, która była zasysana ze zbiornika (1) pompą (2) i przez rotametr (3) tłoczona do dyszy zasilającej strumienicy modelu krystalizatora (4). Taka sama ilość wody odpływała grawitacyjnie z modelu, poprzez rotametr (5), do kanalizacji. Aby utrzymać stały poziom wody w zbiorniku (1), zasilano go w sposób ciągły przez rotametr (6) bezpośrednio z sieci wodociągowej. Model krystalizatora był umieszczony na specjalnej podstawie (7) umożliwiającej jego przesuwanie w kierunku pionowym i w kierunku poziomym wzdłuż osi anemometru laserowego (8). Dokładność ustawienia punktu pomiarowego wynosiła w kierunku pionowym 1 mm, a w kierunku poziomym 0,05 mm.

Zasadniczym elementem stanowiska pomiarowego był model krystalizatora przedstawiony na rysunku 25. Pojemność robocza modelu wynosiła $4,2 \text{ dm}^3$. Wykonany był ze szkła i polimetakrylanu metylu. Składał się ze zbiornika cylindryczno-stożkowego umieszczonego w zbiorniku cylindrycznym. Cyркуlacja wody w modelu była wywoływana za pomocą strumienicy z dyszą zasilającą, o średnicy $d_g = 1,5 \text{ mm}$, oraz komorą mieszania, o średnicy wewnętrznej $d_k = 16 \text{ mm}$ i długości $l_k = 8 d_k = 128 \text{ mm}$. Zwierciadło wody było utrzymywane na stałym poziomie 71 mm nad wylotem komory mieszania.

Podczas pomiarów objętość między zbiornikiem cylindryczno-stożkowym i cylindrycznym była wypełniona wodą, co eliminowało niekorzystne zjawiska występujące przy przejściu promieni światła laserowego przez ściany nachylone do osi anemometru pod kątem różnym od prostego.



Rys. 26. Profil prędkości w strefie wzrostu kryształów (A)
i w strefie klarowania (B)
Fig. 26. Liquid velocity profiles in the crystal growth (A)
and clarification (B) regions

jego strefach następuje bardzo szybkie wymieszanie znacznika z cieczą cyrkulującą. Najintensywniej proces mieszania zachodzi w komorze mieszania strumienicy oraz w obrębie tacy zbiorczej i przegrody opadowej (w strefie wytwarzania przesycenia).

Między obudową i komorą mieszania (w strefie wzrostu kryształów) zaobserwowano obszar przepływu powrotnego: dość szeroki w pobliżu przegrody opadowej i zanikający w miarę przesuwania się w dół krystalizatora.

W celu wyznaczenia zmian szerokości obszaru przepływu powrotnego oraz określenia jego długości przeprowadzono pomiary rozkładu prędkości:

- w strefie wzrostu kryształów (strefa A, rys. 25) na siedmiu poziomach, co 18 mm (od $z = 85$ mm do $z = 191$ mm),
- w strefie klarowania (strefa B, rys. 25) i w strefie wytwarzania przesycenia (strefa C, rys. 25) na dwóch poziomach odległych o 16 mm ($z = 39$ mm i $z = 65$ mm),

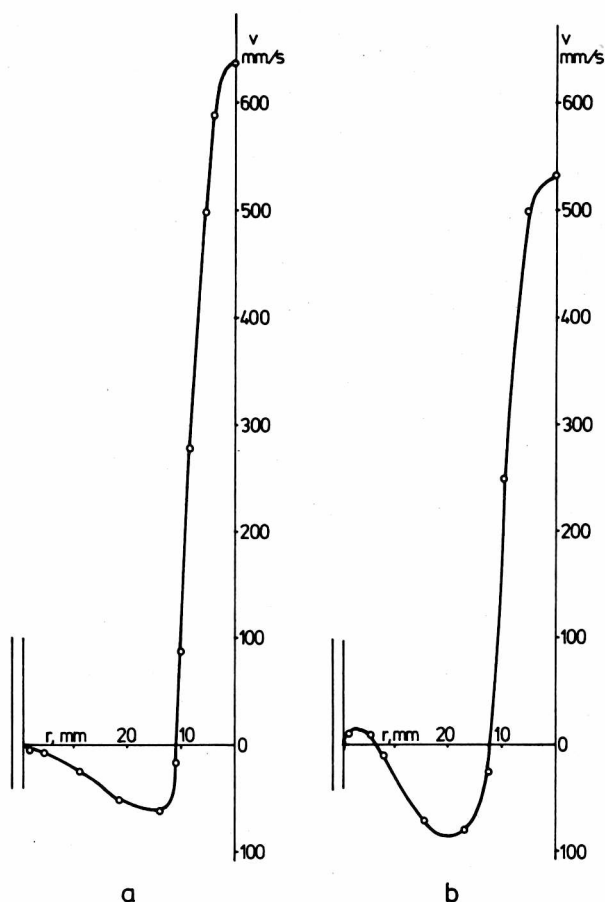
gdzie: z - odległość od poziomu zwierciadła cieczy, liczona wzdłuż osi krystalizatora.

Wszystkie pomiary wykonano przy natężeniu wypływu z dyszy zasilającej $\dot{V}_e = 8,89 \text{ cm}^3/\text{s}$, co odpowiadało prędkości wypływu z dyszy $v_e = 5 \text{ m/s}$. W związku z ograniczeniami wynikającymi z załamania promieni świetlnych przy przejściu przez ściany cylindryczne, w omawianych badaniach przeprowadzono wyłącznie pomiary składowej osiowej prędkości [136].

Wyniki pomiarów rozkładu prędkości w strefie wzrostu i w strefie klarowania przedstawiono na rysunku 26, a w strefie wytwarzania przesycenia na rysunku 27.

Rozkłady prędkości potwierdziły obserwacje wizualne. W strefie wzrostu (rys. 26) wyraźnie widać występowanie obszaru przepływu powrotnego. W górnej części tej strefy, na poziomie 85 mm pod zwierciadłem cieczy, granica obszaru przepływu powrotnego leży mniej więcej w połowie odległości między ścianami komory mieszania i obudowy. Wraz z obniżaniem poziomu granica ta przesuwana się ku ścianie obudowy i zanika zupełnie w odległości 55-60 mm od dna modelu krystalizatora. Taki rozkład prędkości, raczej niekorzystny w aparatach procesowych, ma pewne zalety w przypadku krystalizatorów. Drobne kryształy będą unoszone przez strumień wznoszący, a zatem ich czas przebywania przedłużony się w stosunku do czasu przebywania kryształów o większych rozmiarach. Wymuszenie - przez przepływ powrotny - cyrkulacji wewnątrz strefy wzrostu sprzyja wyrównaniu lokalnych przesycen i stwarza lepsze warunki do redukcji przesycenia na kryształach zawieszonych i cyrkulujących w roztworze oraz opadających ze strefy wytwarzania przesycenia. Wpływa to korzystnie na wzrost kryształów. Również usytuowanie króćca odbioru zawiesiny nie jest w tej sytuacji bez znaczenia. Powinien on być umieszczony w tej części strefy wzrostu, w której nie obserwuje się już przepływu powrotnego, tj. w odległości mniejszej od $1/4$ wysokości roboczej krystalizatora.

Obszar przepływu powrotnego występuje także w strefie klarowania (rys. 26). W tym przypadku jest to jednak zjawisko niepożądane, ponieważ zwiększa prędkość unoszenia, która powinna być w strefie klarowania jak najmniejsza. Należy się więc spodziewać większej ilości drobnych



Rys. 27. Profil prędkości w strefie wytwarzania przesycenia:

a) $z = 65$ mm, b) $z = 39$ mm

Fig. 27. Liquid velocity profiles in the region of supersaturation:

a) $z = 65$ mm, b) $z = 39$ mm

kryształów w obiegu zewnętrznym niż wynikałoby to z obliczonej średniej prędkości unoszenia.

W strefie wytwarzania przesycenia (rys. 27) prędkości osiągają znacznie większe wartości, a pole przepływu jest bardziej zróżnicowane. Wynika to jednak ze specyfiki tego obszaru, w którym następuje zmiana kierunku przepływu z wstępującego na zstępujący. I tutaj obserwuje się przepływ powrotny. Wszystko to razem sprawia, że w przestrzeni ograniczonej tacą zbiorczą i przegrodą opadową występuje intensywne mieszanie, a także lokalna wewnętrzna cyrkulacja cieczy. Dzięki temu możliwe

staje się szybkie rozładowanie efektów powierzchniowego wrzenia roztworu podczas pracy krystalizatora pod zmniejszonym ciśnieniem.

Obserwacje wizualne i wyznaczone rozkłady prędkości wykazały, że pole przepływu wewnątrz badanego modelu okazało się bardziej złożone niż można było oczekiwać. W części analizowanych przekrojów stwierdzono stosunkowo intensywny przepływ powrotny, powodujący lokalne cyrkulacje cieczy (zaznaczone więc na rysunku 18 kierunki przepływu mają jedynie charakter orientacyjny). Jak oceniono powyżej, zjawisko to można uznać za pożądane w procesie krystalizacji i ogólnie korzystnie oddziaływające na pracę samego urządzenia. Uzyskane informacje, chociaż nie wyczerpują całości zagadnienia, stanowią interesujący materiał doświadczalny do dalszych badań i prac konstrukcyjno-projektowych.

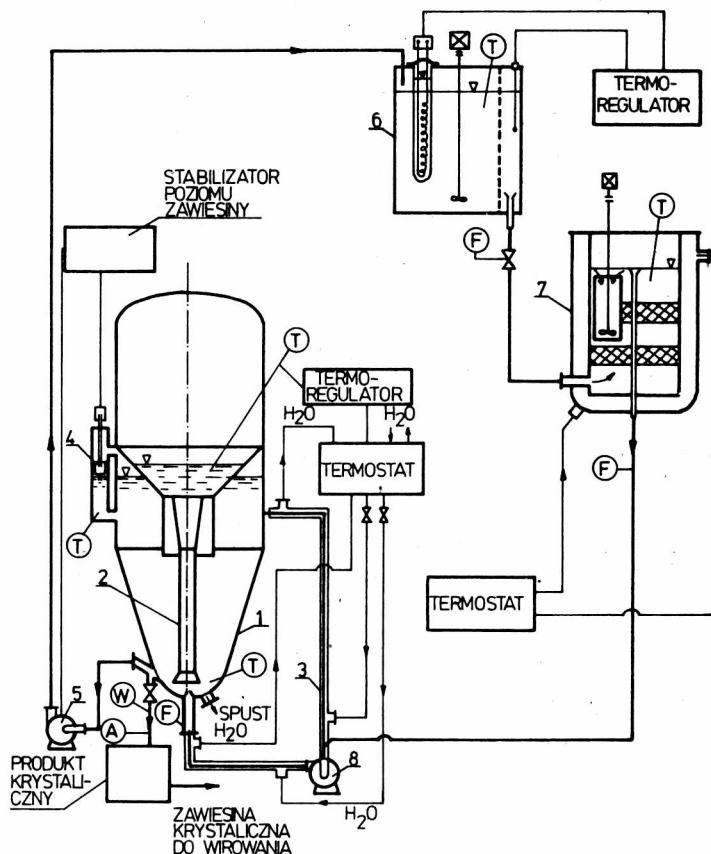
7. KRYSZTALIZACJA DZIESIĘCIOWODNEGO SIARCZANU SODOWEGO W MODELOWYM KRYSZTALIZATORZE ZE STRUMIENICĄ CIECZOWĄ

Na podstawie wyznaczonej charakterystyki układu strumienicowo-pompowego zaprojektowano i wykonano modelowy krystalizator z wewnętrzną cyrkulacją zawiesziny wymuszaną przez strumienicę cieczową. Pojemność robocza modelu wynosiła 15 dm^3 . Był on przystosowany zarówno do pracy pod zmniejszonym ciśnieniem, jak i do chłodzenia przeponowego zainstalowanego na zewnętrznym obiegu roztworu macierzystego. Obie wersje modelowego krystalizatora poddano badaniom testowym. Prowadzono krystalizację dziesięciowodnego siarczanu sodowego z roztworów wodnych i z kąpeli przeździelniczych. Badania prowadzono w sposób ciągły przy zróżnicowanych gęstościach kryształów w zawieszinie i różnych czasach przebywania. Analiza pracy urządzenia i jakości otrzymywanego produktu pozwoliła na ocenę przydatności krystalizatora w rozpatrywanym procesie.

7.1. Krystalizacja z chłodzeniem przeponowym

7.1.1. Stanowisko badawcze

Schemat instalacji doświadczalnej przedstawiono na rysunku 28. Podstawowym jej elementem był modelowy krystalizator, składający się ze zbiornika cylindryczno-stożkowego (1), o wymiarach $D = 250 \text{ mm}$, $H = 600 \text{ mm}$ (w tym część stożkowa $H_s = 240 \text{ mm}$), wykonany ze stali 1H18N9T. Wewnątrz zbiornika (1) zainstalowano przegrodę cylindryczną, o średnicy $D_p = 100 \text{ mm}$, oraz strumienicę cieczową (2), o długości komory mieszania $l_k = 235 \text{ mm}$ i średnicy $d_k = 26 \text{ mm}$, z dyszą zasilającą, o średnicy wylotowej $d_e = 2 \text{ mm}$. Komorę mieszania wyposażono w dyfuzor, o średnicy



Rys. 28. Schemat instalacji doświadczalnej modelowego krystalizatora ciągłego działania ze strumieniową cieczą (chłodzenie izohydryczne)
Fig. 28. Scheme of the experimental set-up (isohydric cooling)

wylotowej $d_d = 38 \text{ mm}$ i długości $l_d = 100 \text{ mm}$, oraz dyszę podchwytyjącą, o średnicy $d_z = 50 \text{ mm}$ i długości $l_z = 15 \text{ mm}$.

Zewnętrzny obieg roztworu zaopatrzone w dwa wymienniki ciepła (3) zasilane wodą o regulowanej temperaturze i natężeniu przepływu. Duża prędkość przepływu roztworu zapobiegała zarastaniu elementów wymiennika ciepła.

Krystalizator pracował izotermicznie przy ciągłym dopływie świeżego roztworu i ciągłym odbiorze zawiesiny krystalicznej. Poziom zawiesiny w krystalizatorze regulowano za pomocą stabilizatora poziomu (4). U-ruchamiał on pompę (5), która pobierała zawiesinę ze strefy wzrostu kryształów i podawała do zbiornika (6) rozpuszczania kryształów. Stąd roztwór spływał grawitacyjnie do zbiornika nasyconego roztworu (7).

Zbiornik (7) zaopatrzono w rurę cyrkulacyjną z mieszadłem śmigłowym wymuszającym przepływ roztworu przez warstwy kryształów siarczanu sodowego. Dzięki temu uzyskiwano nasycenie roztworu w żądanej temperaturze, które kontrolowano analitycznie przez określanie stężenia siarczanu sodowego. Ze zbiornika (7), przez przelew, roztwór spływał do króćca ssawnego pompy cyrkulacyjnej (8). Efektywny czas pracy instalacji odpowiadał 10-krotnej wartości średniego czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze. Punkty zainstalowania aparatury pomiarowej zaznaczono na schemacie instalacji (rys. 28).

Krystalizację dziesięciowodnego siarczanu sodowego prowadzono z wodnych roztworów siarczanu sodowego. Parametry pracy krystalizatora były następujące:

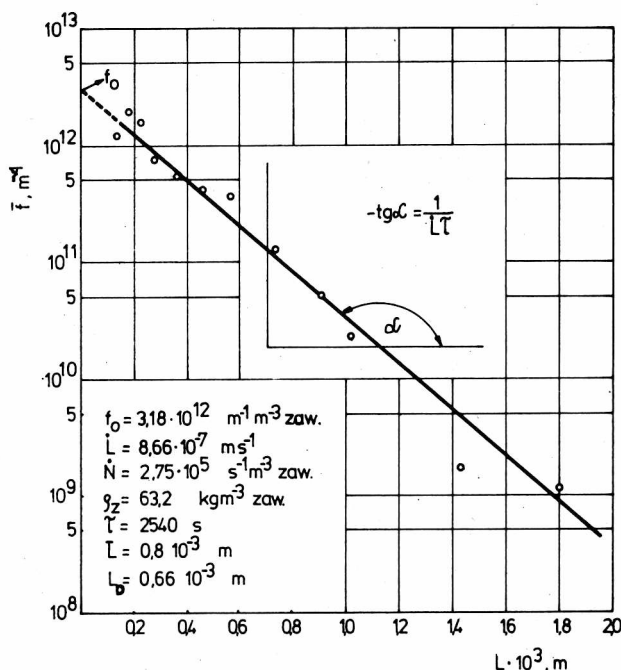
- natężenie przepływu recyrkulującego roztworu	$\dot{V}_e = 3,74 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{s}$
- stopień ejekcji strumienicy	$u = 11$
- temperatura nasyconego roztworu zasilającego krystalizator	$T_{eq} = 298 \pm 0,1 \text{ K}$
- temperatura krystalizacji	$T_{kr} = 292-297 \pm 0,1 \text{ K}$
- czas przebywania	$\tau = 1000-5000 \text{ s}$
- zawartość fazy stałej w zawieszynie	$z = 5-24\% \text{ mas.}$

Badania przeprowadzono w sześciu seriach dla $T_{eq} - T_{kr}$, od 1 K do 6 K i pięciu czasów przebywania w każdej serii. Po zakończeniu każdego pomiaru całość zawiesiny krystalicznej przenoszono do laboratoryjnej wirówki i odwirowywano do stałej zawartości wilgoci w produkcie $5 \pm 0,2\% \text{ mas.}$ Po wysuszeniu produkt poddawano analizie granulometrycznej (wg PN-65/C-0451), na podstawie której określano średni rozmiar ziarn i wartości kinetyczne procesu. Oszacowano, że błąd względny, którym są obarczone dane kinetyczne, jest niższy od 15%.

7.1.2. Kinetyka procesu

Na podstawie obserwacji pracy modelowego krystalizatora oraz wyników pomiarów stwierdzono, że krystalizator ze strumienicą cieczową można traktować - z pewnym uproszczeniem - jak krystalizator z idealnie wymieszaną zawiesziną i odbiorem mieszanego produktu (MSMPR) (rozdz.3.1.2) Z analizy rozkładu rozmiarów kryształów otrzymanego produktu i parametrów pracy instalacji doświadczalnej można zatem określić szybkość wzrostu i zarodkowania kryształów (równania 10 i 11) [137,138].

Na rysunku 29 pokazano przykładowy rozkład gęstości populacji kryształów dziesięciowodnego siarczanu sodowego otrzymanych w jednym z pomiarów.



Rys. 29. Przykładowy rozkład gęstości populacji kryształów $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($T_{kr} = 297 \text{ K}$)

Fig. 29. Example of population density of a $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ crystals ($T_{kr} = 297 \text{ K}$)

Wyznaczone dane kinetyczne dla wybranych parametrów procesu zestawiono w tabeli 11.

W sumie przeprowadzono 30 pomiarów. Ich wyniki poddano analizie statystycznej [139], poszukując odpowiednich równań korelacyjnych [140]. Na tej podstawie stwierdzono, że liniową szybkość wzrostu (m/s) można przedstawić w postaci zależności (rys. 30)

$$\dot{L} = 0,72 \cdot 10^{-4} \tau^{-0,87} \quad (73)$$

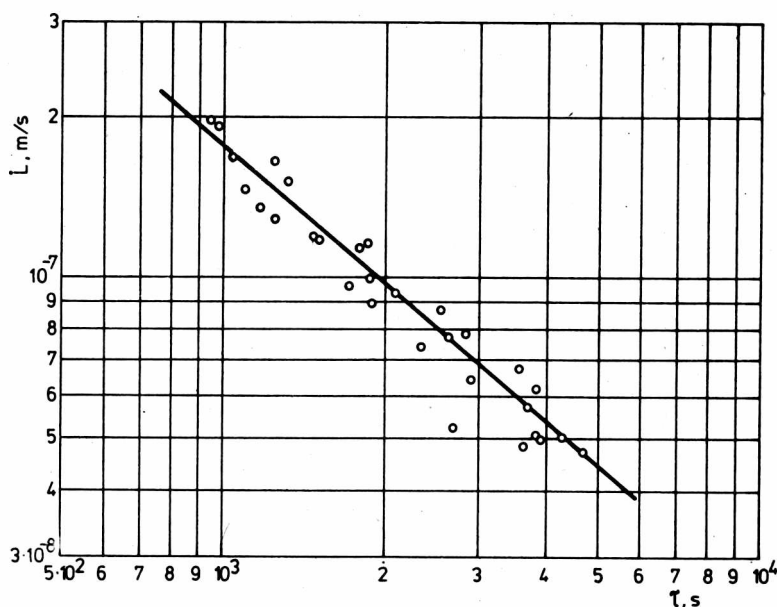
Współczynnik korelacji $r = -0,950$, średni błąd względny $\bar{s}_w = \pm 10,7\%$, $F = 258,1 > F_{0,05,1,28} = 4,20$. Wynika z niej, że szybkość wzrostu kryształów $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ praktycznie nie zależy od ich gęstości w zawiesinie. Świadczy to o tym, że dla ustalonych parametrów krystalizacji poziom przesylenia jest w przybliżeniu stały i nie jest funkcją masy kryształów. Zmniejszenie szybkości wzrostu kryształów z wydłużeniem czasu przebywania należy zatem łączyć jedynie z obniżaniem się poziomu przesylenia roztworu w krystalizatorze.

Parametry kinetyczne krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ w modelowym krystalizatorze
ze strumienicą cieczową

Lp.	Temperatura krystaliza- cji T_{kr} K	Czas prze- bywania τ s	Gęstość kry- ształów w za- wiesinie ρ_z kg soli/m ³	Zdolność produkcyjna $G_s \cdot 10^3$ kg soli/s	Szybkość wzrostu $\dot{L} \cdot 10^7$ m/s	Szybkość za- rodkowania $\dot{N} \cdot 10^{-5}$ 1/sm ³	Dominujący rozmiar ziarn $L_D \cdot 10^3$ m
1	297	1250	63,2	0,76	1,65	6,43	0,62
2		3580	64,8	0,27	0,67	1,48	0,72
3	296	1320	114,7	1,30	1,50	11,36	0,59
4		3820	115,0	0,45	0,62	2,14	0,71
5	295	1040	161,3	2,33	1,67	22,89	0,52
6		3700	164,0	0,66	0,57	4,40	0,63
7	294	1100	200,0	2,73	1,45	34,80	0,48
8		3820	202,7	0,80	0,50	4,86	0,57
9	293	1240	234,7	2,84	1,27	32,70	0,47
10		3640	233,3	0,96	0,48	8,40	0,52
11	292	1180	267,4	3,40	1,35	43,20	0,48
12		3900	270,7	1,04	0,49	5,17	0,57

Stężenie nasyconego roztworu zasilającego krystalizator: 28,0 kg Na_2SO_4 /100 kg H_2O .

Szybkość zarodkowania $\dot{N}$: dla $k_v = 1$.



Rys. 30. Wpływ czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze na liniową szybkość wzrostu kryształów $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 Fig. 30. The influence of retention time on the crystal growth rate

Wyniki badań kinetycznych przedstawia się często [7] przez skorelowanie szybkości zarodkowania w funkcji liniowej szybkości wzrostu i gęstości kryształów w zawieszynie (równanie 6). W omawianym wypadku, przy użyciu techniki cyfrowej, otrzymano następujące równanie

$$\dot{N} = 0,76 \cdot 10^{14} L^{1,60} \rho_z^{1,55}, \quad 1/\text{sm}^3 \text{ zaw.} \quad (74)$$

Współczynnik korelacji wielokrotnej $R = 0,742$, średni błąd względny $\bar{s}_w = \pm 27,6\%$, $F = 16,54 > F_{0,05,2,27} = 3,35$.

Po podstawieniu zależności (73) można je również zapisać w postaci

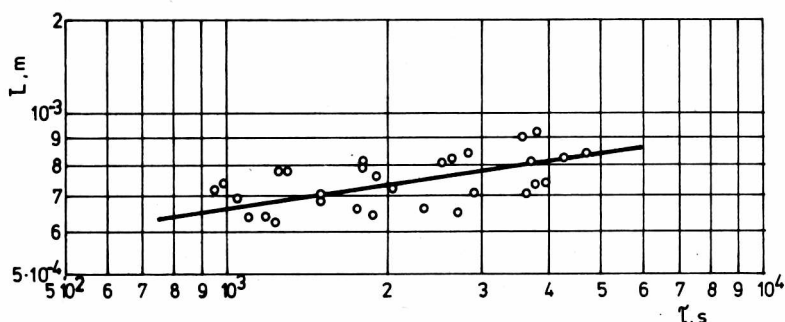
$$\dot{N} = 1,79 \cdot 10^7 \tau^{-1,39} \rho_z^{1,55}, \quad 1/\text{sm}^3 \text{ zaw.} \quad (75)$$

Średni błąd względny $\bar{s}_w = \pm 26,4\%$, $F = 15,04 > F_{0,05,2,27} = 3,35$.

Bezpośrednia korelacja danych doświadczalnych prowadzi do nieco innych stałych w równaniu (75)

$$\dot{N} = 1,34 \cdot 10^7 \tau^{-1,22} \rho_z^{1,32}, \quad 1/\text{sm}^3 \text{ zaw.} \quad (76)$$

Współczynnik korelacji wielokrotnej $R = 0,904$, średni błąd względny $\bar{s}_w = \pm 24,3\%$. Wartość F jest równa 60,35, a wartość kryterium $F - F_i$



Rys. 31. Zależność średniego rozmiaru kryształów od czasu ich przebywania w krystalizatorze

Fig. 31. The correlation between mean crystals size with retention time

shera $F_{0,05,2,27} = 3,35$. Wynika z tego, że otrzymane równanie (76) dobrze opisuje wyniki pomiarów, lepiej nawet niż równanie (74) czy (75).

Równania (74)–(76) są słuszne przy założeniu, że współczynnik objętościowy kształtu kryształów $k_v = 1$. Dla $k_v \neq 1$ wartość szybkości zarodkowania mnoży się przez $1/k_v$.

7.1.3. Produkt krystaliczny

Z krystalizatora modelowego otrzymano, w zależności od parametrów jego pracy, kryształy $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ o średnich rozmiarach od 0,6 do 0,9 mm. Skorelowanie wszystkich wyników pomiarów prowadzi do zależności (rys. 31)

$$\bar{L} = 2,34 \cdot 10^{-4} \tau^{0,15}, \quad \text{m.} \quad (77)$$

Współczynnik korelacji $r = 0,712$, średni błąd względny $\bar{s}_w = \pm 9,4\%$, $F = 28,72 > F_{0,05,1,28} = 4,20$.

Na tej podstawie można wnioskować, że masa kryształów w zawiesinie praktycznie nie ma wpływu na rozmiar ziarn produktu. Jest to dość nieoczekiwane spostrzeżenie. Zwykle bowiem obserwuje się stosunkowo duży wpływ zawartości fazy stałej na rozmiar odbieranych kryształów wielu soli nieorganicznych [44,81]. W tym wypadku gęstość kryształów w zawiesinie nie była zbyt duża – $60 < \rho_z < 270 \text{ kg Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O/m}^3$ zaw. – ($0,96 < \epsilon < 0,81$) – i tym, być może, należy tłumaczyć jej znikomy wpływ. Należy również dodać, że współczynnik korelacji równania (77) wynosi jedynie 0,712. Osłabia to nieco wiarygodność sformułowanego wniosku, nie zmienia jednak jego istoty.

Wiadomo, że wzrost stężenia fazy stałej w zawiesinie korzystnie wpływa na szybkość rozładowania przesycenia. Rozpatrywany proces krystalizacji może być prowadzony przy większych przesyceniach, bez obawy

zmniejszenia średniego rozmiaru kryształów. Zwiększeniu zawartości fazy stałej towarzyszą i ujemne objawy. Zwiększa się zapotrzebowanie na energię do przetłaczania zawiesiny, zwiększa się również szybkość zarodkowania wtórnego (równanie 74). Biorąc to pod uwagę, należy uznać za najbardziej korzystne wartości gęstości kryształów w zawieszynie: 220–350 kg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ zawiesiny ($0,75 < \varepsilon < 0,85$).

Odprowadzane z krystalizatora modelowego produkty odznaczały się – jak to wynika z rysunku 31 – dużymi rozmiarami kryształów, nawet dla krótkich czasów przebywania ($\tau = 1000$ s, $\bar{L}$ ok. 0,65 mm). Wydłużenie tego czasu do 5000 s spowodowało zwiększenie średniego rozmiaru do około 0,9 mm. Otrzymanie więc soli glauberskiej o dużym rozmiarze ziarn nie wymaga stosowania długich czasów przebywania.

Kształt kryształów i ich jednorodność oceniono w sposób opisany w rozdz. 5.4. Stwierdzono, że współczynnik objętościowy kształtu kryształów k_v (równanie 33) zmieniał się nieznacznie i wynosił $0,75 \pm 0,02$, natomiast współczynnik zmienności CV (równanie 34) zawierał się w granicach 40–50%.

Charakterystykę produktów – dla wybranych parametrów pracy krystalizatora (jak w tabeli 11) – zestawiono w tabeli 12.

Z analizy powyższego wynika, że produkty krystaliczne otrzymane z modelowego krystalizatora ze strumienicą cieczową nie różniły się właściwościami od produktów uzyskanych w procesie okresowej krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z roztworów wodnych (rozdz. 5.4). Parametry charakteryzujące rozkład masy kryształów i ich kształt były zbliżone do siebie.

7.2. Krystalizacja pod zmniejszonym ciśnieniem

Badania testowe prowadzono w instalacji doświadczalnej, której schemat przedstawiono na rysunku 32: 1 – krystalizator, 2 – pompa cyrkulacyjna, 3 – zbiornik roztworu zasilającego, 4 – zbiornik dozowania roztworu zasilającego, 5 – zbiornik zawiesiny kryształów produktu, 6 – wymiennik ciepła, 7 – zbiornik kondensatu, 8 – wskaźnik poziomu zawiesiny. Parametry konstrukcyjne modelowego krystalizatora ze strumienicą cieczową były takie same jak podane w rozdz. 7.1. Natężenie przepływu roztworu recyrkulującego było stałe i wynosiło jak poprzednio: $\dot{V}_e = 3,74 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\text{s}$ ($u = 11$).

Krystalizacji poddano wodne roztwory siarczanu sodowego i kąpiel przedzalnica jedwabiu włókienniczego.

W pierwszej serii pomiarów krystalizator zasilano wodnym roztworem siarczanu sodowego. Podczas nieprzerwanej pracy instalacji doświadczalnej czterokrotnie zmieniano stężenie roztworu zasilającego i trzykrotnie czas przebywania. Ciśnienie wewnątrz aparatu regulowano w taki spo-

Charakterystyka kryształów $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
otrzymanych z modelowego krystalizatora ze strumienicą cieczą
(parametry pracy krystalizatora jak w tabeli 11)

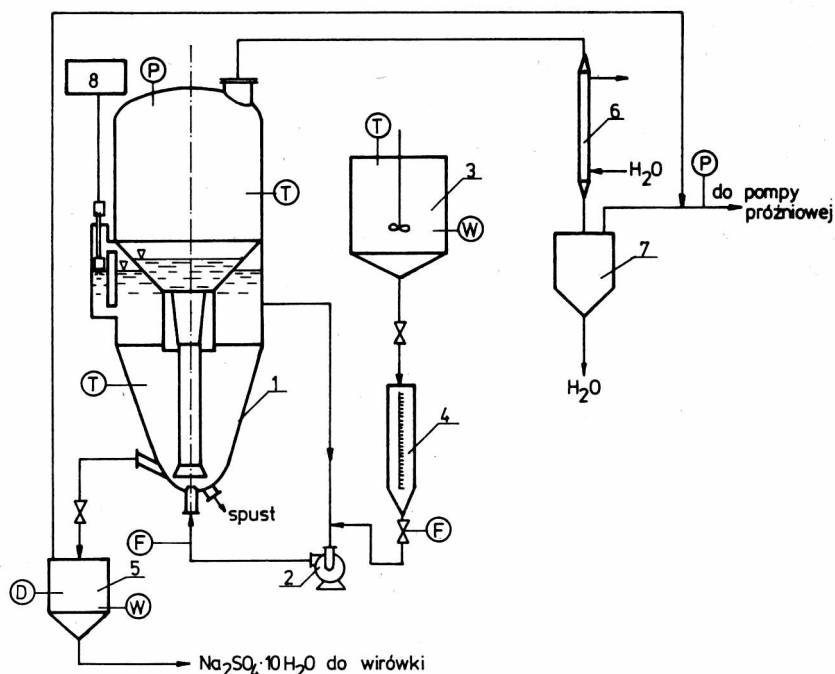
Lp.	Średni rozmiar $\bar{L} \cdot 10^3, \text{ m}$	Współczynnik kształtu k_v	Współczynnik zmienności CV, %
1	0,78	0,73	50,2
2	0,90	0,75	44,6
3	0,78	0,74	48,6
4	0,92	0,76	46,2
5	0,69	0,76	46,3
6	0,81	0,77	42,4
7	0,64	0,76	49,7
8	0,73	0,77	41,8
9	0,62	0,72	46,7
10	0,70	0,74	44,2
11	0,62	0,76	49,3
12	0,74	0,76	41,2

sób, aby temperatura krystalizacji była niezmienna przez cały czas trwania procesu ($T_{kr} = 297,0 \pm 0,2 \text{ K}$). Czas pracy instalacji, dla ustalonych warunków procesu, wynosił 9 τ. Po jego upływie pobierano część uzyskanej zawiesiny do analizy i zmieniano parametry pracy krystalizatora. Sumaryczny nieprzerwany czas pracy instalacji wynosił ok. 108 godzin.

Charakterystykę procesu i osiągnięte rezultaty przedstawiono w tabeli 13.

W zależności od parametrów pracy krystalizatora otrzymano kryształy $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ o średnim rozmiarze $\bar{L} = 0,74\text{--}0,96 \text{ mm}$, współczynnika zmienności $CV = 40\text{--}45\%$ i średnim współczynnikiem kształtu $k_v = 0,70 \pm 0,03$.

W drugiej serii pomiarów [141] do modelowego krystalizatora kierowano kapiel przędzalniczą o składzie: 39,8 kg $\text{Na}_2\text{SO}_4/100 \text{ kg H}_2\text{O}$, 15,0 kg $\text{H}_2\text{SO}_4/100 \text{ kg H}_2\text{O}$, 2,0 kg $\text{ZnSO}_4/100 \text{ kg H}_2\text{O}$ (kapiel II, rys. 6) i temperaturze 297–298 K. Ze względów technicznych i regulacyjnych temperaturę w krystalizatorze ustalono na 288 K, którą utrzymywano na stałym poziomie ($\pm 0,2 \text{ K}$) przez cały czas trwania procesu. Tak jak poprzednio, czas pracy instalacji dla ustalonych parametrów wynosił 9 τ, natomiast sumaryczny nieprzerwany czas pracy krystalizatora – 45 godzin. Zawiesinę krystaliczną odwirowywano w wirówce laboratoryjnej, a produkt przemycano roztworem neutralizującym (5% mas. NaOH). Część odwirowanej soli



Rys. 32. Schemat instalacji doświadczalnej modelowego krystalizatora ciągłego działania ze strumienicą cieczową (chłodzenie adyabatyczne)
Fig. 32. Scheme of the experimental set-up (adiabatic cooling)

przeznaczano do analitycznych oznaczeń jej składu chemicznego, część do oceny stopnia zbrzylenia, a pozostałą ilość - po wysuszeniu - poddawano analizie granulometrycznej.

Parametry procesu i wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 14.

W wyniku badań otrzymano sól glauberską o średnim rozmiarze kryształów od 0,84 do 0,99 mm. Jednorodności produktów, ocenione współczynnikiem zmienności CV, wynosiły ok. 42%, a średni współczynnik kształtu $k_v = 0,72 \pm 0,04$. Wartości te były zbliżone do charakterystyk ziarnowych soli glauberskiej otrzymanej z wodnych roztworów siarczanu sodowego (tabele 12 i 13).

Analiza poszczególnych partii produktów wykazała zawartość:

	[% mas.]
- wilgoci	5,0
- substancji nierozpuszczalnych w wodzie	0,12
- wolnych kwasów w przeliczeniu na H_2SO_4	0
- jonów cynku (Zn^{+2})	0,0086
- jonów żelaza (Fe^{+3})	0,00046
- jonów ołowiu (Pb^{+2})	0,00058

z maksymalnym odchyleniem od wartości średniej $\pm 8\%$.

T a b e l a 13

Dane z eksploatacji modelowego krystalizatora ze strumienicą cieczową pod zmniejszonym ciśnieniem. Krystalizacja $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z wodnych roztworów siarczanu sodowego

Stężenie roztworu zasilającego, kg $\text{Na}_2\text{SO}_4/100$ kg H_2O	Czas przebywania τ , s	Gęstość kryształów w zawieszynie ρ_z , kg soli/m ³	Zdolność produkcyjna $G_S \cdot 10^3$, kg soli/s	Średni rozmiar kryształów $\bar{L} \cdot 10^3$, m	Współczynnik kształtu kryształów k_v	Jednorodność produktu CV, %
28,0	2700	57,1	0,32	0,88	0,69	44,6
	3600	62,3	0,26	0,86	0,73	43,2
	4500	59,8	0,20	0,96	0,70	42,7
30,5	2700	126,2	0,70	0,82	0,72	43,0
	3600	122,6	0,51	0,89	0,69	40,6
	4500	134,3	0,45	0,88	0,70	41,1
32,8	2700	208,6	1,16	0,76	0,70	42,7
	3600	216,3	0,90	0,80	0,70	42,2
	4500	198,7	0,66	0,89	0,68	41,9
36,0	2700	284,7	1,58	0,74	0,69	45,2
	3600	268,2	1,12	0,78	0,70	43,3
	4500	278,3	0,93	0,84	0,70	43,3

Temperatura roztworu zasilającego $T_r = 308-310$ K. Temperatura krystalizacji $T_{kr} = 297,0 \pm 0,2$ K. Ciśnienie absolutne w krystalizatorze $p = 30-40$ hPa.

T a b e l a 15

Krystalizacja $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z kąpieli przedziałniczej
w modelowym krystalizatorze ze strumienicą cieczą pod zmniejszonym ciśnieniem

Czas przebywania τ , s	Gęstość kryształów w zawiesinie ρ_z , kg soli/m ³	Zdolność produkcyjna $G_s \cdot 10^3$, kg soli/s	Średni rozmiar kryształów $\bar{L} \cdot 10^3$, m	Współczynnik kształtu kryształów k_v	Jednorodność produktu CV, %
1800	235,0	1,96	0,84	0,68	44,3
2700	220,8	1,23	0,86	0,73	42,1
3600	237,1	0,99	0,99	0,70	42,6
4500	231,6	0,77	0,98	0,76	42,3
5400	222,8	0,82	0,92	0,72	40,6

Temperatura krystalizacji $T_{kr} = 288,0 \pm 0,2$ K. Ciśnienie absolutne w krystalizatorze $p = 25\text{--}35$ hPa.

Jakość produktu można ocenić jako dobrą (gat. I wg BN-67/6016-12). Jest ona porównywalna z jakością dziesięciowodnego siarczanu sodowego otrzymanego z kąpeli przędzalniczych w procesie okresowej krystalizacji (rozdz. 5.4.4), choć ilość zanieczyszczeń w produkcie jest nieco większa, co jest najprawdopodobniej skutkiem okresowego sposobu odbioru zawiesiny w instalacji doświadczalnej i stosunkowo długiego czasu trwania tej operacji.

Określony testem palcowym [91] stopień zbrylenia próbek $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, przechowywanych przez 30 dni w szczelnie zamkniętych workach polietylenowych (0,5 kg), można uznać za mały. Pod niewielkim naciskiem zbrylone próbki rozsypywały się.

7.3. Omówienie wyników

Proces krystalizacji dziesięciowodnego siarczanu sodowego w modelowym krystalizatorze ze strumienicą cieczową przebiegał bez większych zakłóceń, a uzyskane wyniki można uznać za zadowalające.

Otrzymano produkty krystaliczne o stosunkowo dużych średnich rozmiarach ziarn (równanie 77, tabele 12-14), o współczynniku zmienności $\text{CV} = 40\text{--}50\%$ i średnim współczynniku kształtu k_v około 0,72. Większość kryształów była nie uszkodzona. Kryształy uzyskane z kąpeli przędzalniczej były przezroczyste, bez widocznych zabarwień, o małej ilości zanieczyszczeń pochodzących z roztworu macierzystego. Czystość soli i duży rozmiar jej ziarn ograniczyły równocześnie stopień jej zbrylenia.

Właściwości soli glauberskiej sprawiają jednak, że już po kilku godzinach magazynowania wytworzonego produktu są dostrzegalne efekty wietrzenia i topienia się kryształów. Do większych ziarn trwale przyrastają małe kryształy, pojawiają się również pojedyncze aglomeraty małych kryształów. Ich tworzeniu sprzyja wilgoć i nie zneutralizowany kwas siarkowy (rozpuszczanie się kryształów, rekrytalizacja). Aby uniknąć więc błędów w analizie granulometrycznej, odwirowane kryształy suszy się w chłodnym i przewiewnym miejscu, w możliwie krótkim czasie.

Analiza pracy testowanego urządzenia i jakości otrzymanych produktów potwierdziła funkcjonalność i niezawodność działania krystalizatora ze strumienicą cieczową. Modelowy krystalizator pracował stabilnie. Dysza zasilająca i pozostałe elementy strumienicy nie zarastały. Niewielkie narosty krystaliczne obserwowano jedynie na ściankach korpusu, w miejscach połączeń i spawów oraz na dnie krystalizatora [142].

We wszystkich seriach pomiarowych nie było większych kłopotów z utrzymaniem ruchu ciągłego. W instalacji doświadczalnej pracującej pod zmniejszonym ciśnieniem wystąpiły trudności z odbiorem zawiesiny (zatykanie się króćca odbioru) i stabilizacją temperatury krystalizacji. Mała

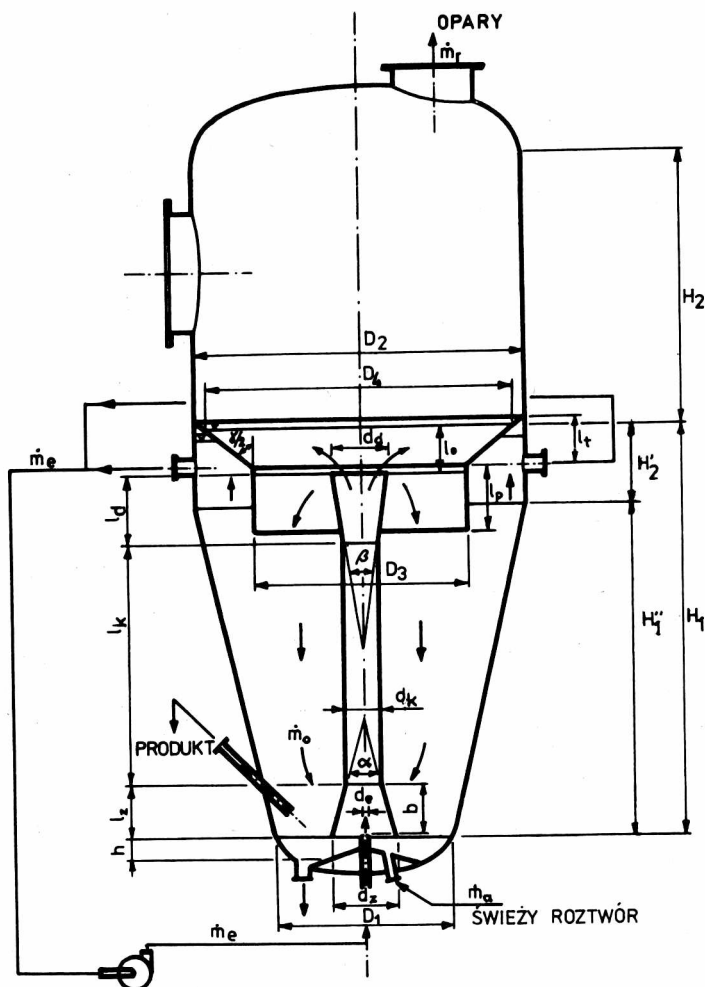
różnica gęstości kryształów i roztworu macierzystego (poniżej 300 kg/m^3) sprawiała, że do pompy cyrkulacyjnej dostawały się króćcem odpływowym pewne ilości kryształów. Stwierdzono, że masa ich nie przekraczała 5% mas. w recyrkułującym roztworze, a rozmiar nie był większy od 0,1 mm. W badaniach z konieczności stosowano pompę zębatą, która rozdrabniała dostające się do niej kryształy (źródło zarodkowania wtórnego). Tym być może należy tłumaczyć fakt, iż średni rozmiar kryształów nie przekroczył 1 mm.

Z graficznego przebiegu funkcji rozkładu rozmiarów kryształów (równanie 10, rys. 29) wynika, że liniowa szybkość wzrostu kryształów dieksięciowodnego siarczanu sodowego nie zależy od ich rozmiarów. Punkty doświadczalne układały się wzdłuż linii prostej. Wyznaczone na tej podstawie zależności kinetyczne (równania 73-76) są obarczone stosunkowo niedużymi błędami, a biorąc pod uwagę skalę, w jakiej zostały określone, mogą stanowić użyteczne dane projektowe.

Proces krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ może być prowadzony przy stosunkowo dużych gęstościach kryształów w zawieszinie i krótkich czasach jej przebywania w krystalizatorze. Zawartość fazy stałej nie ma praktycznie wpływu na szybkość wzrostu kryształów i ich końcowy rozmiar. Otrzymanie produktu o średnim rozmiarze kryształów 0,8-1,0 mm wymaga czasu nie dłuższego niż 2 godziny. Stwarza to korzystne możliwości uzyskania dużej wydajności kryształów z 1 m^3 zawiesziny.

8. ALGORYTM OBLICZANIA PODCIŚNIENIOWEGO KRYSTALIZATORA ZE STRUMIENICĄ CIECZOWĄ

Właściwie rozwiązany konstrukcyjnie krystalizator (rys. 33) powinien mieć tak zaprojektowane poszczególne strefy i przekroje przepływowe, by panowały w nim optymalne warunki do rozładowania przesylenia, szybkiego wyrównywania temperatur i stężeń, utrzymywania kryształów w zawieszeniu i jednocześnie ograniczały możliwość powstawania narostów. Pola przekrojów przepływowych i odpowiadające im średnice, a także pozostałe elementy stanowiące o sprawności i niezawodności aparatu wyznaczono na podstawie badań modelowych, opracowanej charakterystyki strumienicy cieczowej pracującej w krystalizatorze oraz na podstawie analizy ruchu zawiesziny w poszczególnych strefach urządzenia. Do opracowania sposobu obliczania krystalizatora ze strumienicą cieczową wykorzystano ponadto doniesienia z literatury o podstawach projektowania przemysłowych krystalizatorów z wewnętrzną cyrkulacją zawiesziny [1,2,4,11-14,23,40,56], dostępne informacje ruchowe i opublikowane prace autora [120,



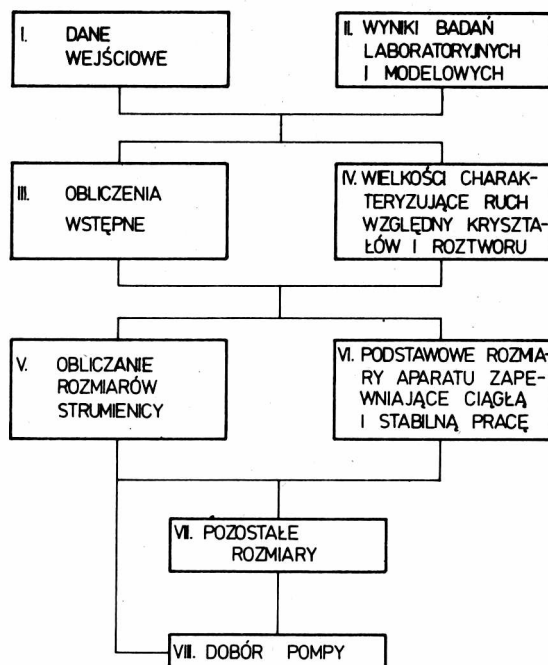
Rys. 33. Schemat podciśnieniowego krystalizatora
ze strumienicą cieczową
Fig. 33. Scheme of vacuum crystallizer with a jet pump

123,125,126,136,140,143-147]. Niektóre z zagadnień omówiono w poprzednich rozdziałach pracy, dlatego wyprowadzone tam zależności podano poniżej bez ich uzasadniania.

Tok obliczania próżniowego krystalizatora ze strumienicą cieczową przedstawiono na rysunku 34 w postaci schematu blokowego.

8.1. Dane wejściowe

Danymi wejściowymi do obliczeń są: zdolność produkcyjna, jakość produktu krystalicznego (rozkład uziarnienia, średni rozmiar, czystość



Rys. 34. Tok obliczania podciśnieniowego krystalizatora ze strumienicą cieczową

Fig. 34. Block-diagram for calculation of a vacuum crystallizer with a jet pump

chemiczna), charakterystyka surowców, warunki energetyczne, lokalizacja itp.

8.2. Badania laboratoryjne i modelowe

W badaniach laboratoryjnych określa się właściwości fizykochemiczne układu, agresywność korozyjną środowiska, rozpuszczalność i graniczne przesycenia roztworów, prędkość sedymentacji i fluidyzacji materiału polidispersyjnego, zależność temperatury wrzenia roztworu od ciśnienia itp. [1,11,23]. Wyznacza się wpływ właściwości fizykochemicznych roztworu i parametrów procesu na kinetykę krystalizacji i na jakość otrzymywanego produktu. W skali modelowej określa się najkorzystniejsze warunki prowadzenia procesu oraz opracowuje dane eksploatacyjne, niezbędne do doboru urządzeń towarzyszących i armatury. Sporządza się bilans masowy i energetyczny procesu. Wziąwszy pod uwagę żadaną zdolność produkcyjną oraz wyznaczone rozpuszczalności i równowagi fazowe, oblicza się masę roztworu kierowanego do krystalizatora w jednostce czasu

$$\dot{m}_c = \frac{G_s(x_2 - x_{kr}) + \dot{m}_r x_2}{x_2 - x_1}, \quad (78)$$

gdzie: x_1, x_2 - stężenie bezwodnej substancji odpowiednio w roztworze wejściowym i w roztworze macierzystym, uł. mas.,
 x_{kr} - stosunek mas cząsteczkowych bezwodnej substancji i jej wodoru.

8.3. Obliczenia wstępne

Z zależności (18)-(23), zalecanych przez Synowca [47,44] do projektowania przemysłowych krystalizatorów (rozdz. 3.1.2), oblicza się przesycenie robocze roztworu Δc_r i średni czas przebywania τ . Na tej podstawie oblicza się objętościowe i masowe natężenie przepływu zawiesiny cyrkulującej wewnątrz krystalizatora

$$\dot{V}_0 = \frac{G_s}{\Delta c_r}, \quad (79)$$

$$\dot{m}_0 = \rho_0 \dot{V}_0, \quad (80)$$

masę kryształów w zawiesinie

$$W = \tau G_s \quad (81)$$

i objętość zawiesiny w krystalizatorze

$$V = \frac{W}{\rho_s(1 - \epsilon_0)}. \quad (82)$$

Średnią porowatość zawiesiny w krystalizatorze wyznacza się z bilansu materiałowego procesu

$$\epsilon = \frac{\dot{m}_c}{\rho_c} \left(\frac{\dot{m}_c}{\rho_c} + \frac{G_s}{\rho_s} \right)^{-1}. \quad (83)$$

W krystalizatorze ze strumienicą cieczową porowatość zawiesiny w strefie wzrostu kryształów: $\epsilon_0 \cong \epsilon$, a w strefie klarowania: $\epsilon_p = 0,90-0,98$.

Gęstość zawiesiny recyrkulującej

$$\rho_0 = \epsilon_0 \rho_c + (1 - \epsilon_0) \rho_s. \quad (84)$$

Gęstość strumienia zmieszanego w komorze mieszania strumienicy

$$\rho_k = \frac{1 + \varepsilon_o u}{1 + u} \rho_c + \left(1 - \frac{1 + \varepsilon_o u}{1 + u}\right) \rho_s. \quad (85)$$

Objętościowe i masowe natężenie przepływu cieczy zasilającej strumienicę

$$\dot{V}_e = \frac{\dot{m}_e}{\rho_c}, \quad (86)$$

$$\dot{m}_e = \frac{\dot{m}_z}{u}, \quad (87)$$

gdzie: $\dot{m}_z = \dot{m}_o + \dot{m}_a$, (88)
 u - stopień eiekcji strumienicy zaleca się przyjmować w granicach 6-8 [123,125].

8.4. Wielkości charakteryzujące ruch względny kryształów i roztworu

Prędkości względne kryształów i roztworu w poszczególnych strefach krystalizatora określa się z zależności [148-150]

$$v = v_\infty \varepsilon^{k-1}. \quad (89)$$

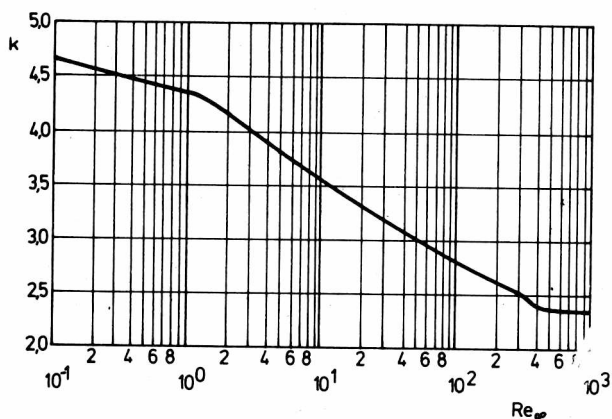
Tok postępowania przy wyznaczaniu wartości v_∞ i k w kolejnych strefach krystalizatora jest następujący:

- obliczanie prędkości opadania niezakłóconego v_∞ na podstawie znalezionej wartości liczby Archimedes'a i zależności $Lu = f(Ar)$ wg [151],
- obliczanie wartości liczby Reynoldsa

$$Re_\infty = \frac{v_\infty L}{\nu_c}, \quad (90)$$

- odczytanie wartości k z zależności $k = f(Re)$ (rys. 35); wykładnik potęgowy k , który jest współczynnikiem korekcyjnym ze względu na ruch zakłócony kryształów, zależy głównie od liczby Reynoldsa (równanie 90) oraz od stosunku średnicy kryształów do średnicy przewodu L/D . Formuły korelacyjne, podane w pracy [145], przedstawiono w postaci wykresu $k = f(Re)$ dla $L/D \leq 0,002$ na rysunku 35.

Jeżeli $Ar < 1$, prędkość opadania niezakłóconego oblicza się wprost z zależności (90) i związku



Rys. 35. Zależność $k = f(Re_{\infty})$
Fig. 35. $k = f(Re)$

$$Re_{\infty} = \frac{Ar}{18} . \quad (91)$$

Zaleca się doświadczalną weryfikację obliczonych prędkości opadania niezakłóconego przez określenie prędkości sedymentacji materiału polidispersyjnego o składzie ziarnowym przyszłego produktu.

8.5. Obliczanie rozmiarów strumienicy

W celu obliczenia rozmiarów strumienicy należy założyć stopień e-jekcji oraz prędkość wypływu z dyszy zasilającej (rozdz. 6.2 i 6.3). Zaleca się przyjmowanie stopnia e-jekcji $u = 6-8$ oraz prędkości wypływu strumienia zasilającego $v_e = 10-15 \text{ m/s}$ [123,125] .

Dla założonych wartości u i v_e oblicza się:

a) średnicę dyszy zasilającej

$$d_e = 2 \sqrt{\dot{m}_e / \pi \rho_c v_e} , \quad (92)$$

b) optymalny moduł strumienicy

$$\frac{1}{m} = 1,7 \frac{(1+u)^3}{1+u [\varepsilon_0 + (1-\varepsilon_0) \rho^*]} - 0,48 \frac{u^2}{\varepsilon_0 + (1-\varepsilon_0) \rho^*} \frac{A_k}{A_0} , \quad (93)$$

gdzie: $A_k/A_0 = 1/1-m$ przyjmuje się wstępnie 1-1,1,

c) średnicę komory mieszania

$$d_k = d_e / \sqrt{m} , \quad (94)$$

d) długość komory mieszania

$$l_k = 10 d_k (1 - \sqrt{m}), \quad (95)$$

e) długość dyszy podchwytyjącej

$$l_z = (1-1,5)d_k, \quad (96)$$

f) średnicę dyszy podchwytyjącej

$$d_z = d_k + 2 l_z \operatorname{tg} (\alpha/2), \quad (97)$$

przy czym kąt zbieżności α jest zawarty w granicach $30-90^\circ$,

g) odległość ustawienia dyszy zasilającej od wlotu komory mieszania

$$b = (1-1,5)d_k, \quad (98)$$

h) rozmiary dyfuzora.

Dyfuzor stosuje się tylko w tych wypadkach, gdy wylot komory mieszania znajduje się w znacznej odległości od powierzchni parowania:

- optymalna odległość wylotu strumienicy od powierzchni parowania wynosi

$$l_o = d_k \frac{\sqrt{3(v_p/v_m) - 0,342} - 1,838(v_p/v_m) + 0,205}{(v_p/v_m) - 0,114}, \quad (99)$$

gdy $v_p/v_m \geq 0,196$ lub

$$l_o = 1,2 d_k [(v_m/v_p) - 1,53], \quad (100)$$

gdy $v_p/v_m < 0,196$, czyli $v_m/v_p > 5,1$,

w powyższych zależnościach:

v_m - średnia prędkość wypływu ze strumienicy

$$v_m = \frac{4(1+u)\dot{m}_e}{\pi \rho_k d_k^2}, \quad (101)$$

v_p - średnia prędkość strumienia dopływającego do powierzchni parowania; aby powierzchnia parowania była lekko sfalowana, proponuje się przyjąć $v_p \approx 1,0$ m/s, co odpowiada wysokości ciśnienia dynamicznego $h_p = 0,05$ m,

- długość dyfuzora wynika z relacji geometrycznych (rys. 33)

$$l_d \cong H_1 - (l_k + l_z) - l_o, \quad (102)$$

gdzie: H_1 - wysokość części roboczej krystalizatora obliczona z równania (116),

- średnica wylotowa dyfuzora

$$d_d = d_k + 2 l_d \operatorname{tg} (\beta/2), \quad (103)$$

przy czym kąt rozwarcia dyfuzora $\beta \leq 10^\circ$, optymalna wartość $\beta \approx 6^\circ$.

Po dobraniu dyfuzora powtarza się obliczanie v_m i l_o według zależności (101) i (99) lub (100), podstawiając $d_k = d_d$, a następnie koryguje rozmiary dyfuzora. Cykle obliczeniowe powtarza się aż do uzyskania zgodności wyników dwóch kolejnych obliczeń.

8.6. Podstawowe rozmiary aparatu zapewniające ciągłą i stabilną pracę

W krystalizatorze można wyodrębnić 5 współpracujących stref (rys. 18), które różnią się wymaganiami dotyczącymi hydrodynamicznych i kinetycznych warunków pracy, a szczególnie prędkości przepływu zawiesiny (rozdz. 6.1 i 6.4, rys. 26 i 27). Obliczenia rozmiarów geometrycznych tych stref oparte są na jednej zależności

$$A = \frac{\dot{V}}{v}. \quad (104)$$

Wartości przekrojów oraz średnic należy jednak ustalić dla każdej strefy oddzielnie, by spełnione były następujące warunki [145]:

1. Strefa wzrostu kryształów

$$D_1 \leq \frac{4}{\pi} \frac{\dot{V}_o}{v_c \operatorname{Re}_{\min}} - d_z, \quad (105)$$

gdzie: $\operatorname{Re}_{\min} \geq 2 \cdot 10^4$ - wartość liczby Reynoldsa, przy której występuje intensywne mieszanie turbulentne.

Jak zaznaczono na rysunku 33, obliczaną średnicę D_1 usytuowano na wysokości wlotu strumienia zasysanego do dyszy podchwytyjącej. Średnica D_1 jest więc zarazem średnicą jednej z podstaw stożka ściętego, jakim jest ta część zbiornika krystalizatora.

2. Strefa zasysania strumienicy

$$d_z \leq \frac{\sqrt{B(1-m) + 4m l_z^2 \operatorname{tg}^2(\alpha/2)} - 2m l_z \operatorname{tg}(\alpha/2)}{1-m} \quad (106)$$

gdzie: $B = 4 \dot{m}_z / (\pi \rho_0 v_\infty \epsilon_0^{k-1})$.

Prędkość opadania niezakłóconego v_∞ i wykładnik potęgowy k wyznacza się jak w rozdz. 8.4 dla kryształów o rozmiarach $L = L_{\max}$, czyli największych, jakie mogą się znaleźć w całej populacji kryształów w cyrkulującej zawieszynie. Równocześnie muszą one być zassane przez strumienicę, aby nie osiadały na dnie krystalizatora i nie tworzyły narostów.

Po obliczeniach należy sprawdzić zgodność z zależnością (97).

Odległość krawędzi dyszy podchwytyjącej strumienicy od dna aparatu

$$h \leq \dot{m}_z / (\pi \rho_0 d_z v_u), \quad (107)$$

gdzie:

$$v_u = 3 \left[\sqrt{gL} \log(h/8L) + v_\infty \sqrt{\rho^* (1 - \epsilon_0) / \epsilon_0} (h/2L)^{0,4} \right] \quad (108)$$

prędkość przepływu zawiesziny, przy której nie następuje odkładanie kryształów $L \leq L_{\max}$.

Z uwagi na uwikłaną, ze względu na h , postać zależności (108) zaproponowano [145] graficzny sposób rozwiązania układu równań (107) i (108).

3. Strefa klarowania

$$D_2 \geq \sqrt{D_3^2 + 4 \dot{m}_e / (\pi \rho_c v_\infty \epsilon_p^{k-1})}, \quad (109)$$

gdzie: v_∞ i k - wyznaczone (rozdz. 8.4) dla kryształów o rozmiarach

$L = L_d$, tzn. kryształów, które nie powinny przedostać się do obiegu zewnętrznego (L_d przyjmuje się najczęściej równe 0,1 mm),

D_3 - średnica przegrody cylindrycznej

$$D_3 = (0,8-1,2) D_1. \quad (110)$$

Długość przegrody cylindrycznej dobiera się po wykonaniu całości obliczeń. Górna krawędź przegrody pokrywa się z wylotem strumienicy

$$l_p = (1,5-2)(0,2 H_1 - l_0). \quad (111)$$

Średnice D_2 i D_3 wyznaczają jednocześnie krawędzie tacy zbiorczej, której długość

$$l_t = l_0 + 0,5(D_2 - D_4) \operatorname{ctg}(\gamma/2), \quad (112)$$

gdzie: kąt rozwarcia tacy zbiorczej $\gamma \leq 120^\circ$.

Średnica strefy klarowania powinna być zarazem mniejsza od średnicy strefy wytwarzania przesycenia (powierzchnia parowania).

4. Strefa wytwarzania przesycenia

$$D_4 = 2 \sqrt{\dot{m}_r / \pi q}, \quad (113)$$

gdzie: q - jednostkowe obciążenie powierzchni parowania [152]

$$q = 3,1633 \cdot 10^4 \Delta T^{1,150} p_k^{0,337} r^{-1} \quad (114)$$

dla: $0 \leq \Delta T \leq 5,5 \text{ K}$ i $1 \leq p_k \leq 150 \text{ kPa}$,

przy czym: $\Delta T = T_w - T_z$ - różnica temperatur: strumienia roztworu doprowadzanego do strefy parowania (T_w) i roztworu pod powierzchnią parowania (T_z); temperatura T_z jest temperaturą wrzenia roztworu pod ciśnieniem p_k panującym w krystalizatorze.

5. Strefa intensywnego mieszania strumieni

Średnicę komory mieszania d_k określa zależność (94). Jeżeli spełniony jest równocześnie warunek (106), w komorze mieszania będą panowały warunki zapewniające ciągły transport kryształów.

8.7. Pozostałe rozmiary krystalizatora

Wysokość części roboczej

$$H_1 = H'_1 + H''_1, \quad (115)$$

gdzie: $H'_1 \cong 0,2 H_1$ - wysokość części cylindrycznej,

$H''_1 \cong 0,8 H_1$ - wysokość części stożkowej,

stąd

$$H_1 \cong 12 V / \pi (1,4 D_2^2 + 0,8 D_1^2 + 0,8 D_1 D_2). \quad (116)$$

Po uwzględnieniu wysokości części parowej $H_2 = (0,8-1)H_1$ oraz wysokości dennic H_3 , wysokość krystalizatora H równa się

$$H = H_1 + H_2 + H_3. \quad (117)$$

8.8. Dobór pompy cyrkulacyjnej

Wydażność pompy

$$\dot{V}_p = \dot{V}_e = \dot{m}_e / \rho_c. \quad (118)$$

Wysokość podnoszenia pompy

$$H_p = \frac{8 \dot{V}_e^2}{\pi^2 g d_e^4} \left[\left(\sum \zeta + \lambda \frac{1}{d} \right) \left(\frac{d_e}{d} \right)^4 + \frac{1}{\varphi} \left(1 - \frac{\Delta p_t}{\Delta p_e} \right) \right]. \quad (119)$$

Średnicę przewodu

$$d = 2 \sqrt{\dot{V}_e / \pi v} \quad (120)$$

dobiera się tak, aby prędkość przepływu w obiegu zewnętrznym wynosiła $v = 0,5-1,0$ m/s.

8.9. Uwagi końcowe

Przedstawione wyżej zależności umożliwiają obliczenie poszczególnych elementów konstrukcyjnych krystalizatora ze strumienicą cieczą oraz dobór pompy zasilającej strumienicę. Nie wszystkie jednak zależności pozwalają na jednoznaczne (znaki nierówności) określenie poszukiwanych wielkości. Dotyczy to w pierwszym rzędzie średnic zbiornika krystalizatora i przegrody cylindrycznej wraz z tacą zbiorczą. Proponuje się, aby zależności te traktować jako wytyczne projektowe, a po wykonaniu całości obliczeń dobrać tak te elementy konstrukcyjne, aby spełnione były założone warunki przepływu zawiesiny.

Obliczenia strumienic próżniowych (parowych), zapewniających uzyskanie odpowiedniego podciśnienia w krystalizatorze i aparaturze towarzyszącej, można przeprowadzić na podstawie danych i zależności zestawionych w pracach [153-155].

Podany sposób obliczania próżniowego krystalizatora ze strumienicą cieczą nie wyczerpuje całości zagadnienia projektowania tego typu krystalizatorów dla potrzeb przemysłu. Rozwiązanie konstrukcyjne poszczególnych elementów krystalizatora winno uwzględniać wymogi praktyki przemysłowej. Ważnym czynnikiem jest zachowanie odpowiednich proporcji gabarytowych aparatu, właściwy dobór materiałów konstrukcyjnych i jakość wykonania. Wszystko to w równej mierze decyduje o niezawodności eksploatacyjnej krystalizatora i o efektach jego pracy [11,57,122,142].

Według opracowanego algorytmu zaprojektowano podciśnieniowy krystalizator ze strumienicą cieczą do przemysłowego odzysku siarczanu sodo-

wego z kąpeli przedziałniczych w ZWCh "Chemitex-Wistom" w Tomaszowie Mazowieckim, o dobowej zdolności produkcyjnej 30 Mg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [156,157]. Ważniejsze parametry konstrukcyjne krystalizatora zamieszczono w tabeli 15 i omówiono w rozdz. 10.

T a b e l a 15

Charakterystyka krystalizatorów do krystalizacji dziesięciowodnego siarczanu sodowego z kąpeli przedziałniczych (założenia projektowe)

Wyszczególnienie	Jedn. miary	Krystalizator			
		ze strumienicą	z klasyfikacją produktu	z pompą śmigłową	wielokomorowy
		[156]	[166]	[175]	[168]
Zdolność produkcyjna	Mg/rok	9900	9900	33000 ^{*)}	min. 9900
Pojemność całkowita	m ³	12	19	27,5	46,5
robocza	m ³	6	13	12,2	23,2
Podstawowe rozmiary					
- średnica	mm	2000	2000	2800	2420
- wysokość	mm	5000	6250	5700	-
- długość	mm	-	-	-	10570
Strumienica cieczowa					
- średn. komory miesz.	mm	230	304	-	40
- dł. komory miesz.	mm	2000	1600	-	800
- średn. dyszy zas.	mm	29,4	38,3	-	5
Pompa					
- wydajność	m ³ /h	40	72	900	8
- wysokość podn.	m H ₂ O	18,0	16,0	3	8
- obroty	1/min	1450	1450	400-750	1450
Moc zainstalowana	kW	4	4,4	13	1,5
Średni rozmiar kryształów	mm	0,6-0,8	1,1	0,6	0,6

^{*)} Dwa krystalizatory w układzie równoległym.

9. INNE KONSTRUKCJE KRYSZTAŁIZATORÓW ZE STRUMIENICĄ CIECZOWĄ

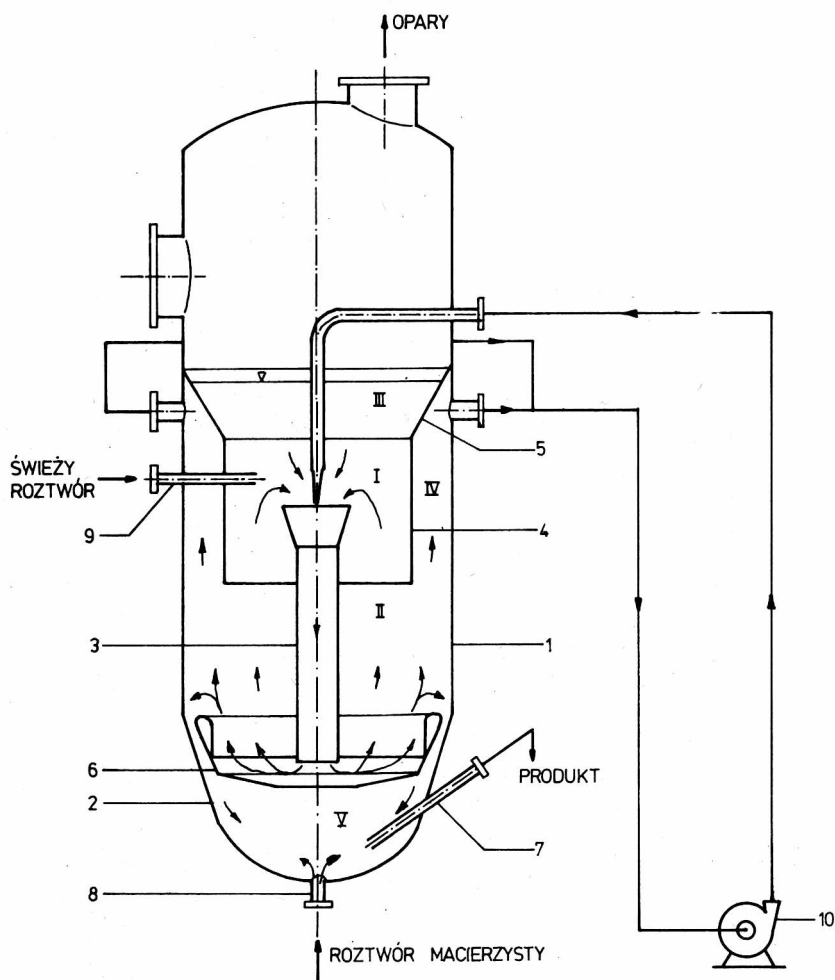
Korzyści wynikające z zastosowania w krystalizatorach, zamiast mieszadeł czy pomp cyrkulacyjnych, strumienic cieczerwych oraz pozytywne wyniki prób i badań modelowych wyżej opisanego krystalizatora skłoniły autora do podjęcia dalszych prac nad tym zagadnieniem. Ich rezultatem jest opracowanie kilku nowych, oryginalnych konstrukcji krystalizatorów ze strumienicą cieczerwą [158-164]. Sprawdzono je w skali modelowej dla krystalizacji wybranych soli nieorganicznych. Dwa z nich poddano bardziej szczegółowej analizie, z myślą o ich zastosowaniu w przemyśle włókien wiskozowych do krystalizacji dziesięciowodnego siarczanu sodowego.

9.1. Podciśnieniowy krystalizator ze strumienicą cieczerwą i odbiorem klasyfikowanego produktu [159]

Krystalizator ten zaliczyć można do krystalizatorów typu MSCPR (Mixed Suspension Classified Product Removal), które dzięki odpowiedniemu ukształtowaniu wnętrza i dodatkowemu wyposażeniu stwarzają warunki do regulacji zarodkowania, wzrostu kryształów i ich częściowej klasyfikacji [11-14, 57, 58, 122]. Pozwala to na sterowanie procesem krystalizacji w pewnych granicach, w rezultacie otrzymuje się produkt krystaliczny charakteryzujący się dużą jednorodnością i dużym średnim rozmiarem ziarn.

Schemat krystalizatora przedstawiono na rysunku 36. Aparat ma kształt cylindrycznego zbiornika (1) ze stożkowo zwężoną dolną częścią (2) stanowiącą separator kryształów produktu. Wewnątrz zbiornika (1) umieszczona jest współosiowo strumienica (3) otoczona częściowo cylindryczną przegrodą (4), na której zamocowana jest taca zbiorcza (5). Pod wylotem komory mieszania strumienicy usytuowano kierownicę (6) zawracającą strumień zawiesiny. W części stożkowej (2) krystalizatora znajduje się króciec (7), służący do odbioru zawiesiny krystalicznej oraz króciec (8), którym doprowadzany jest roztwór macierzysty uzyskany z rozdziału faz w wirówce.

Krystalizator zasilany jest świeżym roztworem przez króciec doprowadzający (9), który kieruje go bezpośrednio do strefy zasysania i dyszy podchwytywającej strumienicy. Jednocześnie do tej strefy jest podawany, prawie klarowny, roztwór macierzysty. Tłoczy go, przez dyszę zasilającą, pompa cyrkulacyjna (10). Pełne wymieszanie tłoczonych i zasysanych zawiesin i roztworów następuje w komorze mieszania strumienicy. Zawiesina wypływająca z komory mieszania trafia na kierownicę zawracającą wskutek czego zmienia kierunek przepływu na pionowy, do góry. Odpowiednio dobrane natężenie przepływu recyrkulującego roztworu i stopień efek-



Rys. 36. Schemat podciśnieniowego krystalizatora ze strumienicą cieczą i odbiorem klasyfikowanego produktu
 Fig. 36. Scheme of vacuum crystallizer with a jet pump and the receipt of classified product

cji strumienicy powodują, że w obszarze między korpusem krystalizatora a strumienicą zatrzymywane są, w warstwie fluidalnej, kryształy o największych rozmiarach (strefa wzrostu kryształów II). Pozostała ilość kryształów transportowana jest do górnej części aparatu. Kryształy, znajdujące się między przegrodą i strumienicą, kierowane są ku powierzchni parowania (strefa wytwarzania przesycenia III), po czym zostają ponownie zassane przez strumienicę. Najdrobniejsze kryształy, wskutek

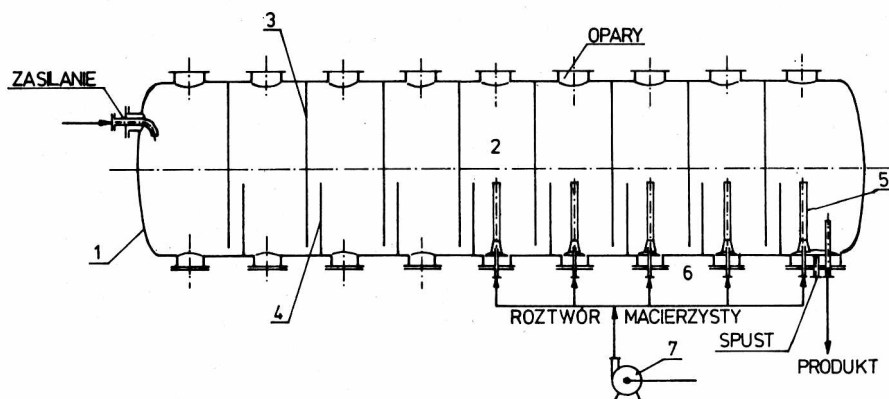
redukcji prędkości unoszenia, zatrzymywane są w strefie klarowania IV. Prawie klarowny roztwór macierzysty jest zasysany przez pompę cyrkulacyjną jako czynnik roboczy do napędu strumienicy cieczowej. Wielkość kryształów przedostających się do przelewu zależy od natężenia przepływu recyrkulującego roztworu oraz odległości między przegrodą i ścianką zbiornika krystalizatora.

Adiabatyczne odparowanie części rozpuszczalnika powoduje minimalne schłodzenie i przesycenie roztworu, które rozładowuje się głównie w strefie wzrostu II na znajdujących się w stanie fluidalnego zawieszenia kryształach. Stąd kryształy o pożądanym rozmiarach opadają do stożkowej części krystalizatora (strefa separacji, magazynowania kryształów produktu V). Aby zapobiec nadmiernemu zagęszczeniu zawiesiny w separatorze wprowadza się, przez króciec umieszczony w dnie aparatu, roztwór macierzysty z wirówki. Przeciwdziała to również osadzaniu się kryształów i ogranicza możliwości tworzenia się narostów.

Klasyfikacja ziarn odbywa się w dwóch strefach krystalizatora: w strefie klarowania IV, w której zatrzymywana jest część kryształów o najmniejszych rozmiarach oraz w strefie wzrostu kryształów II, w której z kolei zatrzymywane są kryształy o dużych rozmiarach. Największe z nich, w wyniku sedymentacji w strumieniu wstępującym cyrkulującej wewnątrz zawiesiny, przesuwają się ku dołowi i przedostają się przez szczelinę pierścieniową, utworzoną między korpusem krystalizatora i kierownicą, do strefy separacji V. Dla uzyskania oczekiwanego efektu klasyfikującego istotne są: właściwie zaprojektowana strumienica cieczowa o określonym stopniu ejekcji oraz dobór najkorzystniejszego natężenia przepływu roztworu recyrkulującego. Wielkość kryształów produktu, odbieranego ze strefy separacji krystalizatora, zależy ponadto od odległości między ścianą komory mieszania i korpusem, a także od ustawienia kierownicy zawracającej strumień zawiesiny.

Zalety i wady omawianego krystalizatora są zbliżone do wcześniej opisanego krystalizatora próżniowego ze strumienicą cieczową. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że stabilna praca krystalizatora pod zmniejszonym ciśnieniem wymaga, by dysza zasilająca strumienicy była usytuowana możliwie głęboko pod powierzchnią parowania. W rezultacie aparat staje się stosunkowo wysoki.

Krystalizator sprawdzono w skali modelowej ($V_{\text{rob}} = 7$ i 15 dm^3). Uzyskane wyniki [165] potwierdziły funkcjonalność i niezawodność działania testowanej konstrukcji. Na tej podstawie zaprojektowano prototyp (rys. 36) do krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z kąpeli przędzalniczych [166]. Charakterystykę prototypu podano w tabeli 15. Należy jednak wyraźnie podkreślić, że stosunkowo mała skala, w jakiej przebadano modele, oraz



Rys. 37. Schemat wielokomorowego krystalizatora podciśnieniowego ze strumienicami mieszającymi
 Fig. 37. Scheme of multi-chamber vacuum crystallizer with stirring jet pumps

złożony ruch zawiesziny wewnątrz aparatu wymaga starannego sprawdzenia działania zaprojektowanego prototypu krystalizatora przed jego wdrożeniem.

9.2. Wielokomorowy krystalizator podciśnieniowy ze strumienicami mieszającymi [167]

Krystalizator (rys. 37) to poziomy zbiornik cylindryczny (1), podzielony wewnątrz na dziewięć segmentów (komór) (2) dwoma rodzajami pionowych przegród (3, 4) umożliwiającymi przepływ zawiesziny wzdłuż aparatu, a oddzielającymi przestrzenie parowe poszczególnych komór. W każdej z pięciu ostatnich komór jest zainstalowana pionowa strumienica mieszająca (5). Dysza zasilająca strumienicy jest zamontowana w pokrywie dolnego wlotu (6), przy czym wylot dyszy znajduje się bezpośrednio nad dnem zbiornika (1). Na pokrywie wsparta jest również komora mieszania strumienicy (5). Do dyszy zasilającej jest doprowadzany, przez pompę przesyłową (7), roztwór macierzysty z wirówki.

Komory krystalizatora są oddzielone od siebie podwójnymi przemieniami zamocowanymi przegrodami. Przegroda (3), oddzielająca górne części komór, pozwala na utrzymanie w każdej komorze innego ciśnienia, natomiast przegroda (4), oddzielająca dolne części komór, stanowi kierownicę strumienia, wymuszającą jego pionowy kierunek w części wlotowej, co umożliwia podniesienie kryształów na wysokość zapewniającą ich transport w stanie zawieszonym na długości całej komory.

Pionowe strumienice mieszające, zasilane roztworem macierzystym, wymuszają intensywną i stabilną cyrkulację zawiesziny w komorach krystalizacji.

zatora, co powoduje wyrównywanie się temperatur, likwidację lokalnych przesycień i skutecznie zapobiega osadzaniu się kryształów na dnie zbiornika. Zawracanie części lub całości roztworu pokryształizacyjnego do jednego lub wszystkich stopni krystalizacji pozwala na zmienne, w zależności od potrzeb technologicznych, wydajności procesu, a tym samym uniezależnia pracę urządzenia od natężenia przepływu świeżego roztworu. Obecność w tym roztworze drobnych kryształów dziesięciowodnego siarczanu sodowego sprzyja wywołaniu procesu krystalizacji (krystały szczepiące). Pionowy kierunek strumienia w części wlotowej komory i wymuszenie cyrkulacji strumienicami mieszającymi umożliwia transport zawiesiny do strefy wytwarzania przesycenia, jaką jest powierzchnia parowania, co dodatkowo wpływa na wzrost kryształów i nie sprawia trudności z odbiorem zawiesiny produktu.

Omawiany krystalizator pozwala na prowadzenie procesu wielostopniowej krystalizacji bez wstępnego odparowywania i schładzania roztworów. Funkcję wyparki próżniowej spełniają pierwsze komory krystalizatora.

Niniejszą konstrukcję zaprojektowano na potrzeby ZWCh "Chemitex-Wistom" w Tomaszowie Mazowieckim [168]. Przed opracowaniem koncepcji rozwiązania węzła krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z kąpeli przedziałniczych - na podstawie wielokomorowego krystalizatora podciśnieniowego - zapoznano się z podobnymi instalacjami za granicą (NP Neratovice - Czechosłowacja, Ložnica Viskoza - Jugosławia, Sviloza Svištov - Bułgaria). W instalacjach tych wykorzystano rozwiązania wielokomorowych krystalizatorów firm zachodnich (Lurgi, Ebner) [55,56,62]. Zebrano dostępne dane technologiczne, zapoznano się ze szczegółami konstrukcyjnymi poszczególnych aparatów i urządzeń, przeanalizowano problemy występujące w trakcie pracy instalacji. Wykorzystano również krajowe doświadczenia w eksploatacji poziomych wielokomorowych krystalizatorów podciśnieniowych do krystalizacji chlorku amonowego (Krakowskie Zakłady Sodowe) i siarczanu żelazawego (ZCh Police) [169].

Charakterystycznymi wadami znanych krystalizatorów wielokomorowych są ograniczone możliwości właściwego prowadzenia procesu krystalizacji, niewielkie rozmiary uzyskiwanych kryształów i ich mała czystość chemiczna. Powodem jest uzależnienie przepływu zawiesiny wewnątrz aparatu od natężenia przepływu świeżego roztworu oraz mała intensywność mieszania w poszczególnych komorach. Niektóre krystalizatory są dodatkowo wyposażone w dysze doprowadzające powietrze lub mieszała, umieszczone przy dnie zbiornika, których zadaniem jest wymuszenie mieszania i utrzymanie kryształów w stanie zawieszenia w roztworze macierzystym. Nie są to rozwiązania w pełni zadowalające. Doprowadzane powietrze należy usuwać z przestrzeni parowej komór, natomiast mieszała wymagają odpowiedniego

ułożyskowania i uszczelnienia. Nie bez znaczenia jest również konieczność wykonania ich z tworzyw odpornych na korozję w środowisku kąpieli. Często w ogóle nie są stosowane żadne urządzenia wymuszające mieszanie zawiesiny, często też te zainstalowane nie są w pełni wykorzystywane. Przyczynami tego stanu rzeczy - jak twierdzą użytkownicy - są trudności w regulacji pracy aparatu, stosunkowo szybkie zarastanie np. dysz doprowadzających powietrze i mała skuteczność działania tych urządzeń.

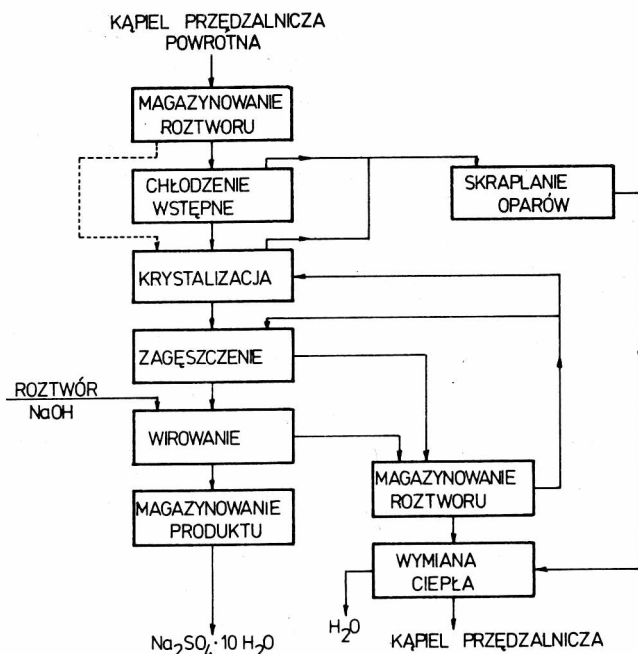
Krystalizator wielokomorowy ze strumienicami mieszającymi został opracowany specjalnie na potrzeby przemysłu wiskozowego. W jego konstrukcji i działaniu uwzględniono wymagania, jakim powinien sprostać efektywnie działający węzeł regeneracji kąpieli przedziałniczych (rozdz. 3.2). Starano się również wyeliminować dostrzeżone wady znanych krystalizatorów wielokomorowych, a przede wszystkim uniezależnić jego pracę od ilości roztworu kierowanego do krystalizacji.

Zaprojektowany krystalizator jest prototypem. W projekcie [168] przewidziano regulowane ustawienia przegród i możliwość łatwej ich wymiany oraz odpowiedni system kontroli i regulacji pracy aparatu. W projekcie technicznym, ze względów materiałowych i wykonawczych, zrezygnowano z jednej komory krystalizatora. W ostatniej wersji krystalizator liczy osiem komór; w pięciu ostatnich zainstalowane są strumienice mieszające. Podstawowe parametry konstrukcyjne prototypu (wg projektu procesowego [168] z uwzględnieniem zmian w projekcie technicznym) zestawiono w tabeli 15.

Wprawdzie, jak wyżej wspomniano, krystalizator ze strumienicami mieszającymi został opracowany do krystalizacji soli glauberskiej z kąpieli przedziałniczych, może on jednak być stosowany do otrzymywania innych soli, a zwłaszcza tych, których gęstość różni się niewiele od gęstości żułu macierzystego.

10. ZASTOSOWANIE PRAKTYCZNE WYNIKÓW BADAŃ

Jak wykazano w przeglądzie literatury (rozdz. 3.2), regeneracja kąpieli przedziałniczych, a przede wszystkim odzyskiwanie z tych kąpieli siarczanu sodowego, jest procesem, który w przemyśle światowym nie został jeszcze rozwiązany w optymalny sposób. Szczególnie niekorzystna sytuacja istnieje w polskim przemyśle włókien wiskozowych. Stosowane instalacje do krystalizacji soli glauberskiej nie mogą sprostać nawet podstawowym wymaganiom technologii przedzenia włókien. Są mało wydajne, technologicznie przestarzałe i w znacznym stopniu zużyte. Ze względów ekonomicznych nie powinny być w ogóle eksploatowane.

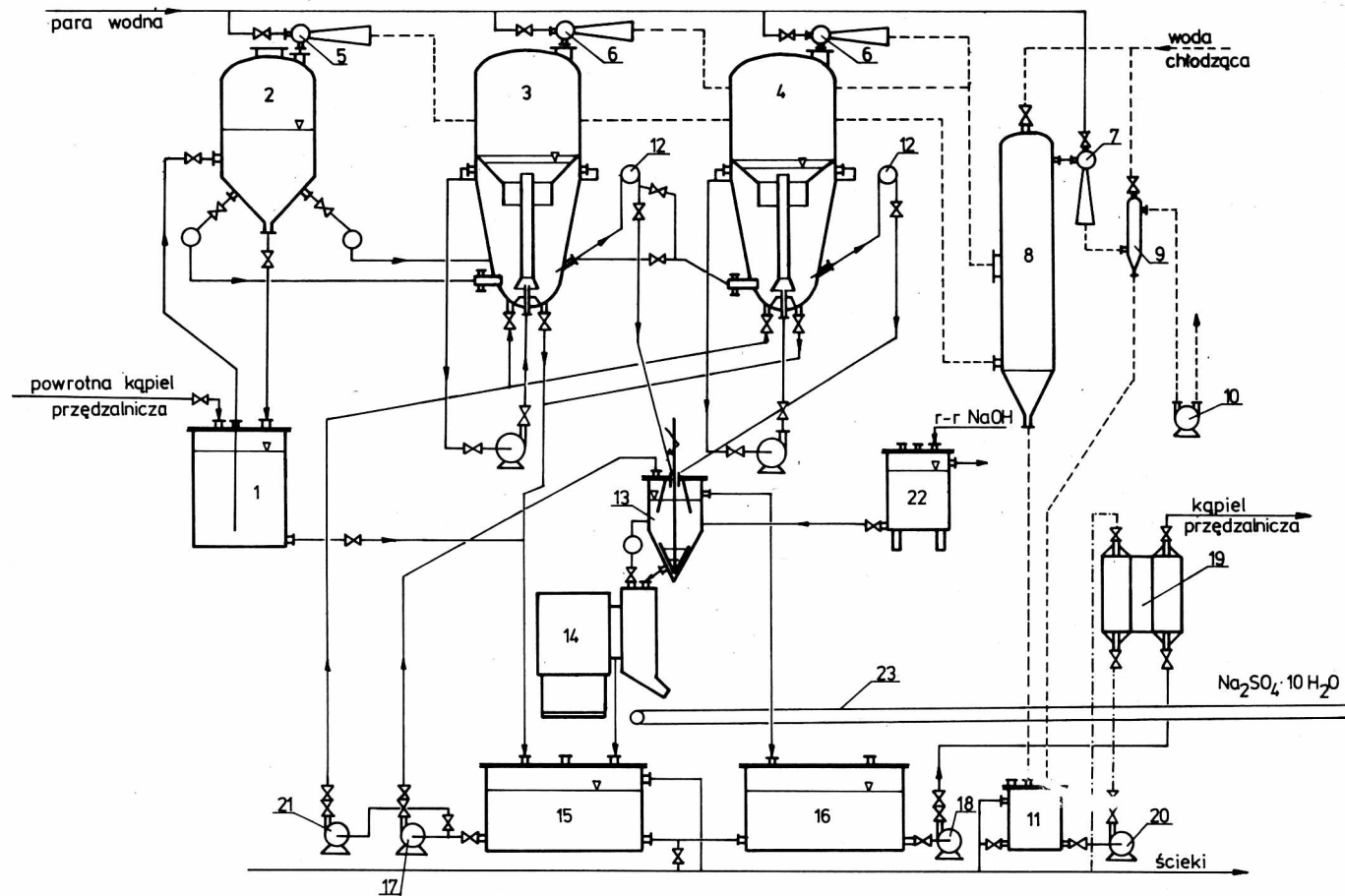


Rys. 38. Schemat ideowy procesu krystalizacji dziesięciowodnego siarczanu sodowego z kąpeli przedzalniczych
 Fig. 38. Schematic diagram of crystallization process of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ from spinning bath

Próba rozwiązania tego problemu jest zaproponowana przez autora nowa koncepcja instalacji do krystalizacji siarczanu sodowego z kąpeli przedzalniczych. Punktem wyjścia jej opracowania są wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy oraz własne konstrukcje krystalizatorów.

Biorąc pod uwagę krajowe możliwości materiałowe i wykonawcze, uwzględniając skalę produkcyjną projektowanych instalacji, a także silnie korozyjny charakter kąpeli przedzalniczych, zaproponowano węzeł krystalizacji działający w sposób ciągły pod zmniejszonym ciśnieniem [170]. Przez adiabatyczne odparowanie części rozpuszczalnika uzyskuje się schłodzenie roztworu poddawanego krystalizacji od ok. 321–323 K do ok. 283 K.

Właściwa gospodarka powrotnymi i zregenerowanymi kąpielami przedzalniczymi oraz możliwości manewru masami kąpeli w obrębie zakładu (rys. 2) powodują, że ilości kąpeli kierowane do krystalizacji mogą być zmienne. Fakt ten uwzględniono w opracowanej koncepcji instalacji, proponując połączenia szeregowo-równoległe krystalizatorów i zawracanie części roztworu macierzystego do procesu krystalizacji.



Rys. 39. Proponowany uproszczony schemat technologiczno-aparaturowy instalacji do krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ w przemyśle włókien wiskozowych
 Fig. 39. The principal flow sheet of the plant

Schemat ideowy procesu krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z kąpieli przedziałniczych przedstawiono na rysunku 38. Linia przerywaną zaznaczono sposób pracy instalacji w wypadku zastosowania wielokomorowego krystalizatora ze strumienicami mieszającymi (rys. 37).

Uproszczony schemat technologiczno-aparaturowy instalacji przedstawiono na rysunku 39.

Roztwór zasilający instalację - powrotna kąpiel przedziałnicza - magazynowany jest buforowo w zbiorniku pośrednim (1). Stąd, pod wpływem zmniejszonego ciśnienia, zasysany jest do schładzacza wstępnego (wyparki próżniowej) (2), gdzie zostaje schłodzony z ok. 331-333 K do około 298 K (ciśnienie ok. 32 hPa). W aparacie tym nie wydziela się faza stała, gdyż w temperaturze 298 K roztwór nie jest jeszcze nasycony siarczanem sodowym.

Właściwy proces krystalizacji przebiega w dwóch szeregowo pracujących krystalizatorach podciśnieniowych (3, 4) ze strumienicą cieczową. Przewidziano również pracę równoległą krystalizatorów. W razie wyłączenia (mycie, awaria, remont itp.) jednego z aparatów, proces krystalizacji może być prowadzony w drugim.

W szeregowej pracy krystalizatorów (3) i (4) proces jest prowadzony pod ciśnieniem ok. 17 hPa, dzięki czemu osiąga się temperaturę ok. 288 K w pierwszym z nich i pod ciśnieniem ok. 12 hPa, wskutek czego uzyskuje się temperaturę ok. 283 K w drugim krystalizatorze.

Podciśnienie w schładzaczu wstępnym (2) oraz w krystalizatorach (3) i (4) zapewnia układ złożony ze strumienic próżniowych (5), (6) i (7), dwóch skraplaczy bezprzeponowych (8) i (9), pompy próżniowej (10) oraz zamknięcia barometrycznego (11).

Zawiesina krystaliczna spływa z krystalizatorów, przez przelewy próżniowe (12), do zagęszczacza (13). Aparat ten jest buforem międzyoperacyjnym zawiesiny i zagęszcza ją do ok. 50% mas. Łazy stałej, co zwiększa stabilność pracy wirówki (14). Do zagęszczacza kieruje się roztwór ze zbiornika pośredniego roztworu macierzystego (15) za pomocą pompy (17). Z przelewu zagęszczacza roztwór macierzysty spływa do zbiornika magazynowego kąpieli przedziałniczej (16). Zbiorniki (15) i (16) są połączone i stanowią bufor na wypadek konieczności opróżnienia aparatów instalacji. Kąpiel przedziałniczą ze zbiornika magazynowego (16) podaje się, za pomocą pompy (18), do wymiennika ciepła (19), w którym podgrzewa się od ok. 285 K do ok. 313 K i kieruje do dalszego wykorzystania w procesie przedzenia włókien.

Wymiennik ciepła zasilany jest wodą ze skraplaczy barometrycznych (8) i (9) o temperaturze ok. 323 K pobieranej pompą (20) z zamknięcia barometrycznego (11).

Ze zbiornika (15), za pomocą pompy (21), roztwór macierzysty może być, w razie potrzeby, podawany do krystalizatorów (3) i (4).

Po odwirowaniu roztworu macierzystego kryształ dziesięciowodnego siarczanu sodowego poddawane są, w wirówce (14), myciu i neutralizacji rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodowego magazynowanego pośrednio w zbiorniku (22). Roztwór macierzysty spływa z wirówki do zbiornika roztworu macierzystego (15). Produkt krystaliczny zawierający 3-5% mas. wilgoci kierowany jest do miejsca magazynowania transporterem taśmowym (23).

Zastosowane aparaty podstawowe - krystalizatory - są konstrukcyjnie proste i będą mogły być wykonane przez krajowy przemysł budowy aparatury chemicznej [171]. Również pozostałe aparaty i urządzenia są proste, a ich wykonanie lub zakup nie powinny sprawiać trudności. Układ strumienic próżniowych do wytwarzania podciśnienia w układzie krystalizacyjnym może być również produkcji krajowej.

Wszystkie elementy aparatury stykające się z roztworami kąpieli przedzalnich muszą być wyłożone gumą. Tworzywa stalowe i konwencjonalne stale kwasoodporne (np. 1H18N9T) są w środowisku kąpieli nieodporne [172]. Odporne na korozję są krajowe stale wysokostopowe (OH22N24M4TCu, OOH23N28M3Cu) lub stale o zbliżonym składzie chemicznym i własnościach mechanicznych produkcji zachodniej (Werkstoff nr 4577, X5CrNiMoTi 2525 wg DIN, stop typu Durimet 20 wg AISI, stop Hastelloy C-276) [173, 174]. Wydaje się, że stale te mogą być zalecane do wykonania wszystkich elementów aparatury narażonych na kontakt z kąpielą, a których nie można poddać gumowaniu bądź wykonać z tworzywa sztucznego [78].

Krystalizatory ze strumienicą cieczą (3) i (4) (rys. 39), lub jeden z nich, mogą być zastąpione innymi, specjalnie opracowanymi do tego procesu konstrukcjami: krystalizatorem z pompą śmigłową zainstalowaną w rurze cyrkulacyjnej [175], krystalizatorem z klasyfikacją produktu [166] lub wielokomorowym krystalizatorem ze strumienicami mieszającymi [168]. W wypadku zastosowania tego ostatniego schładzacz wstępny (2) staje się zbędny.

Opracowanie kilku krystalizatorów różnej konstrukcji zostało podyktowane bardzo różnymi potrzebami poszczególnych zakładów włókien chemicznych, a także życzeniami przyszłych użytkowników instalacji. Uwzględniono możliwości optymalnego dostosowania proponowanych rozwiązań do specyfiki danego zakładu oraz stosowanych w nim technologii i urządzeń. Wzięto pod uwagę lokalizację nowej instalacji, wykorzystanie zaplecza produkcyjnego, techniczne uwarunkowania związane z odbiorem produktu lub jego dalszym przerobem itp. Zaprojektowanie jednej, uniwersalnej, konstrukcji dla wszystkich zakładów nie było uzasadnione również powodami

ekonomicznymi. Wiadomo bowiem, że sól glauberska jest produktem tanim i nawet duży wzrost jej produkcji nie może przesądzać o opłacalności całego przedsięwzięcia.

Opracowano w sumie cztery projekty procesowe instalacji do krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z kąpeli przedziałniczych [156, 166, 168, 175]. Na podstawie projektu [156] opracowano dokumentację konstrukcyjną podciśnieniowego krystalizatora ze strumienicą cieczową [176, 177]. Wykonano także dwa projekty techniczne instalacji: dla ZWCh "Chemitex-Wistom" w Tomaszowie Mazowieckim według pracy [168] oraz dla ZWCh "Chemitex-Celwiskoza" w Jeleniej Górze na podstawie założeń projektowych [175]. W pierwszym z zakładów budowę już rozpoczęto, a jej uruchomienie jest przewidziane w 1987 roku. Natomiast w ZWCh "Chemitex-Celwiskoza" decyzja o wdrożeniu wyników badań ma zostać podjęta w 1986 roku.

Podstawowe dane charakteryzujące opracowane krystalizatory zestawiono w tabeli 15 [171].

Do węzła krystalizacji (rys. 39) kieruje się powrotną kąpiel przedziałniczą jedwabiu włókienniczego lub włókna argonowego o średnim składzie (tabela 1), w kg/m^3 :

siarczan sodowy	320 $\pm$ 5,
kwask siarkowy	128 $\pm$ 2,
siarczan cynkowy	10,5 $\pm$ 0,5

o temperaturze 321 $\pm$ 1 K i gęstości 1300 kg/m^3 (w temperaturze 298 K).

Średnie wskaźniki zużycia surowców i energii zaprojektowanych instalacji wynoszą, na Mg produktu:

kąpiel przedziałnicza	3100–3200 kg,
energia elektryczna	30 kWh (20 kWh [175], 8 kWh [168]),
para wodna (0,6 MPa)	0,8–0,9 Mg,
woda przemysłowa	30 m^3 ,
sprężone powietrze	5 Nm^3 .

Nakłady inwestycyjne na budowę instalacji o zdolności produkcyjnej 30 Mg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /dobę (9900 Mg/rok) wynoszą ok. 42 mln złotych (baza cen 1983 r.).

W wyniku uruchomienia instalacji o zdolności produkcyjnej 9900 Mg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /rok:

- nastąpi wzrost produkcji dziesięciowodnego siarczanu sodowego,
- zostanie zagospodarowana kąpiel przedziałnicza, której nadmiar jest niejednokrotnie usuwany do ścieków, przez co zmniejszą się straty surowcowe (Na_2SO_4 , H_2SO_4 , ZnSO_4),

- zmniejszy się w sposób istotny ilość kwasu siarkowego odprowadzanego do ścieków, co spowoduje zmniejszenie zużycia środków neutralizujących,
- obniży się stężenie siarczanu cynkowego oraz siarczanu sodowego w ściekach zakładowych, co ma duże znaczenie dla ochrony środowiska,
- polepszy się jakość produktu (gat. I),
- zmniejszy się techniczny koszt wytworzenia $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, a zysk wyniesie ok. 13,7 mln złotych/rok (wg cen 1983 r.).

W następnych latach, na podstawie opracowanych rozwiązań technologiczno-aparaturowych, przewiduje się kolejne etapy modernizacji procesu regeneracji kąpieli przedzalnich.

11. PODSUMOWANIE

Na jakość kryształów soli nieorganicznych wytwarzanych w procesach krystalizacji masowej wpływa wiele czynników. W przeglądzie literatury wykazano, że zależność ta jest bardzo złożoną funkcją wielu zmiennych, których ilościowy wpływ na powstawanie i wzrost kryształów do pożądanych rozmiarów jest mało wyjaśniony. Również próby kompleksowego rozwiązania zagadnienia na drodze teoretycznej nie przyniosły - jak do tej pory - zadowalających rezultatów. W tej sytuacji każde zadanie badawcze bywa rozwiązywane indywidualnie, przy użyciu różnych metod i urządzeń, co prowadzi do rozbieżności w wynikach poszczególnych autorów. Z wielu opublikowanych prac, np. na temat szybkości wzrostu kryształów, nieliczne tylko mają znaczenie praktyczne. Wykorzystanie ich do projektowania krystalizatorów przemysłowych jest trudne, a w wypadku bardziej złożonego układu krystalizacyjnego wręcz niemożliwe.

Realizując postawiony sobie cel badań, zgromadzono obszerny materiał doświadczalny, na podstawie którego spróbowano ilościowo opisać poszukiwane zależności. Wykonanie programu badań wymagało zastosowania wielu metod badawczych i technik pomiarowych. Ich wyboru dokonano w przeświadczeniu, że wyznaczone tą drogą wielkości są wiarygodne i mogą być - przynajmniej niektóre z nich - wykorzystane do sterowania przebiegiem rozpracowywanego procesu w skali przemysłowej. W ten sposób starano się wyeliminować również niedogodności i braki zaobserwowane u poprzednich badaczy, a także uzyskać możliwie dużo informacji przydatnych do opracowania nowych konstrukcji krystalizatorów.

Zgodnie z tytułem niniejszej pracy, badania przeprowadzono nad krystalizacją $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z roztworów wieloskładnikowych: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. W przeglądzie literatury (rozdz. 3.2 i 3.3) uzasadniono celo-

wość podjęcia badań nad tym układem oraz wskazano korzyści wynikające z optymalnego prowadzenia procesu krystalizacji siarczanu sodowego w tym układzie. W praktyce przemysłowej proces ten jest stosowany w zakładach włókien chemicznych do odzysku siarczanu sodowego z kąpieli przedzalniczych.

Rozeznanie przeprowadzone przez autora w polskim przemyśle wiskozowym, a także w niektórych zakładach w krajach socjalistycznych, w których wykorzystywane są licencyjne rozwiązania technologiczno-aparaturowe firm zachodnich, wykazało, że krystalizacja soli glauberskiej z kąpieli przedzalniczych jest procesem nie w pełni jeszcze opanowanym, a otrzymywany produkt najczęściej nie odpowiada wymaganiom norm. Użytkownicy instalacji bliżej nie znali zależności między składem kąpieli, parametrami pracy krystalizatora, jego wydajnością i jakością wytwarzanych w nim kryształów. Zebrane dane nie pozwoliły na wyciągnięcie bardziej konkretnych wniosków również i z tego powodu, że obserwowane procesy przebiegały w bardzo różnym zakresie parametrów, a często także bez jakiegokolwiek kontroli.

W dostępnej literaturze dane na temat krystalizacji siarczanu sodowego z roztworów wieloskładnikowych są bardzo skąpe. Niektóre z zagadnień - jak się wydaje - nie były w ogóle badane, inne natomiast na pewno opracowano, nie publikowano jednak wyników, choćby ze względów konkurencyjnych.

Z tych też właśnie powodów rozpatrywany proces wymagał wszechstronnych badań fizykochemicznych, a także badań modelowych symulujących jego przemysłową realizację. Przeprowadzono je w różnego rodzaju modelach krystalizatorów z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny. Krystalizatory tego typu są uznawane za jedne z bardziej udanych rozwiązań aparaturowych, a do ich szczególnych zalet zalicza się możliwość otrzymywania dużych jednorodnych kryształów oraz zadowalającą powtarzalność wyników bez względu na skalę produkcyjną.

Świadomie zdecydowano się na badania w stosunkowo dużej skali laboratoryjnej: pojemności robocze modeli wynosiły od 5 do 15 dm³. Stworzyło to wprawdzie określone trudności techniczne w samym wykonaniu pomiarów, pozwoliło jednak na uzyskanie wyników o dużym znaczeniu praktycznym. Wyniki badań i poczynione obserwacje podczas pracy modeli wykorzystano do projektowania nowych krystalizatorów i dalszego doskonalenia ich konstrukcji.

Szczególną uwagę zwrócono na zagadnienia hydrodynamiki krystalizatorów z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny. Do wymuszenia cyrkulacji w badanych modelach próbowano zastosować strumienice cieczowe. Są to urządzenia proste i tanie, niezawodne eksploatacyjnie, nie niszczące krysz-

tałów. Opracowaną oryginalną konstrukcję krystalizatora ze strumienicą cieczową poddano wszechstronnej analizie i weryfikacji doświadczalnej, a wyznaczone charakterystyki hydrodynamiczne stały się podstawą opracowania algorytmu obliczania tego typu krystalizatorów na potrzeby przemysłu.

Na podstawie wyników badań podjęto próbę ujęcia wpływu takich podstawowych czynników jak: czas krystalizacji (szybkość chłodzenia) lub czas przebywania zawiesiny w krystalizatorze, skład roztworu wejściowego, dodatki substancji trzecich i gęstość kryształów w zawieszynie na jakość otrzymywanego produktu i parametry kinetyczne procesu.

Ważniejsze wnioski można ująć w dwie grupy:

I. Przeprowadzenie badań w kilku modelach krystalizatorów i wykonanie w zmiennych warunkach technologicznych dużej liczby pomiarów umożliwiło sformułować następujące uogólnione wnioski:

1. Jakość produktu krystalicznego, tj. czystość chemiczna, rozmiar liniowy, jednorodność i kształt ziarn, zależy od składu roztworu zasilającego krystalizator oraz od kinetycznych i hydrodynamicznych warunków prowadzenia procesu krystalizacji.

2. Dla ustalonego składu roztworu wejściowego i jego temperatury średni rozmiar wytwarzanych kryształów można wyrazić za pomocą prostych zależności:

a) dla krystalizacji okresowej - od liniowej szybkości chłodzenia:

$$\bar{L} = a + b(-\dot{T})$$

dla $1,4 \cdot 10^{-3} < (-\dot{T}) < 5,5 \cdot 10^{-3}$ K/s.

Współczynniki korelacji we wszystkich przebadanych wypadkach (21 serii pomiarowych, po 5 doświadczeń w każdej serii) nie były niższe od -0,950.

b) dla krystalizacji prowadzonej w sposób ciągły - od czasu przebywania zawiesiny w krystalizatorze:

$$\bar{L} = l \tau^h$$

dla $1000 < \tau < 5000$ s.

Współczynnik korelacji wyników 30 pomiarów, wykonanych w 6 różnych temperaturach krystalizacji, był równy 0,712.

3. Stwierdzono, że średni rozmiar kryształów wytwarzanych w procesie krystalizacji ciągłej nie zależy od gęstości kryształów w zawieszynie w zakresie od 60 do 270 kg kryształów/m³ zawiesiny.

4. Szybkość wzrostu kryształów maleje wraz z wydłużaniem czasu przebywania, natomiast praktycznie nie zależy od zawartości fazy stałej

w zawieszynie i temperatury krystalizacji w przebadanym zakresie ich zmienności. Skorelowanie 30 danych doświadczalnych prowadzi do zależności:

$$\dot{L} = c_1 \tau^{-c_2}$$

dla $1000 < \tau < 5000$ s.

Współczynnik korelacji $r = -0,950$.

5. Szybkość zarodkowania wtórnego można przedstawić równaniem

$$\dot{N} = K \dot{L}^j \rho_z^m$$

dla $60 < \rho_z < 270$ kg kryształów/m³ zawiesiny.

Współczynnik korelacji wielokrotnej $R = 0,742$.

Powyższe równanie, po uwzględnieniu wniosku (I.4), można również zapisać jako funkcję czasu przebywania i gęstości kryształów w zawieszynie

$$\dot{N} = K_1 \tau^i \rho_z^{m_1}$$

Skorelowanie wyników pomiarów jest w tym wypadku lepsze: współczynnik korelacji wielokrotnej $R = 0,904$.

6. W praktyce o efektach produkcyjnych procesu krystalizacji decyduje przede wszystkim konstrukcja krystalizatora oraz rozeznane i kontrolowane hydrodynamiczne warunki jego pracy. Znajomość kinetyki krystalizacji pozwala na dobór parametrów procesu i ich pewną optymalizację, nie stanowi jednak dostatecznego warunku powodzenia realizacji projektu krystalizatora w skali przemysłowej.

7. W krystalizatorach z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny zamiast mieszadeł czy pomp cyrkulacyjnych mogą być instalowane strumienice cieczowe. Wykazano, że:

a) do opisu strumienicy pracującej w krystalizatorze może być przyjęta charakterystyka strumienicy do transportu hydraulicznego (równanie 37, rozdz. 6.2),

b) wyprowadzone równanie (45) (rozdz. 6.2), zapisane skrótowo w postaci

$$u = f(\varphi_i, \rho_i, A_i),$$

może być stosowane do określania właściwych rozmiarów poszczególnych elementów układu strumienicowego oraz optymalnych parametrów jego pracy; wynika z niego, że stopień efektywności strumienicy pracującej w układzie zamkniętym zależy wyłącznie od jej rozmiarów oraz od własności roztworu

i kryształów, nie zależy natomiast od natężenia dopływu roztworu zasila-
jącego strumienicę; zmiana natężenia w trakcie pracy krystalizatora
wpływa tylko na intensywność cyrkulacji,

c) optymalny moduł strumienicy - odpowiadający jej maksymalnej
sprawności energetycznej - zależy tylko od wymaganego stopnia ejekcji
oraz własności fizycznych zawiesiny (równanie 58, rozdz. 6.3) i stanowi
podstawę doboru warunków zapewniających prawidłową pracę strumienicy w
krystalizatorze,

d) pompę współpracującą ze strumienicą należy dobierać na podsta-
wie wyprowadzonych zależności (65) i (72) w ten sposób, aby charaktery-
styka pompy przecinała sumaryczną charakterystykę przepływu obiegu ze-
wnętrznego i strumienicy w punkcie o współrzędnych V_p (65) i H_p (72)
(rozdz. 6.3).

8. Opracowany podciśnieniowy krystalizator ciągłego działania, w
którym wewnętrzna cyrkulacja zawiesiny jest wymuszana strumienicą cie-
czową, może być stosowany do otrzymywania wielu soli nieorganicznych,
których krystalizacja wydajnie przebiega pod zmniejszonym ciśnieniem.
Zwłaszcza może on być stosowany do przemysłowego odzysku siarczanu so-
dowego z kąpieli przedzalniczych.

9. Przez dobór parametrów prowadzenia procesu w krystalizatorze ze
strumienicą cieczową można regulować średni rozmiar wytwarzanych w nim
kryształów $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ od ok. 0,4 do ok. 1,0 mm oraz ich jednorodność
określoną współczynnikiem zmienności CV: od 40 do 50%.

10. Wykazano, że w sprzyjających warunkach procesowych dziesięcio-
wodny siarczan sodowy krystalizuje z roztworów wieloskładnikowych
 Na_2SO_4 - H_2SO_4 - ZnSO_4 - H_2O w postaci dobrze wykształconych ziarn fazy sta-
łej ($L = 0,6-1,2$ mm). Rozdział zawiesiny nie sprawia trudności i pozwa-
la na neutralizację i właściwe przemycie kryształów podczas ich wirowa-
nia. Uzyskiwana sól może być dobrej jakości.

II. Z badań nad krystalizacją siarczanu sodowego z roztworów wielo-
składnikowych można wysnuć następujące szczegółowe wnioski:

1. W układzie Na_2SO_4 - H_2SO_4 - ZnSO_4 - H_2O w zakresie temperatur 283-
298 K:

a) mogą z roztworu krystalizować sole: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,
(w temperaturze 298 K: $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

b) wzrost stężenia H_2SO_4 w roztworze powoduje przesunięcie granic
obszarów stabilności soli w kierunku większych stężeń siarczanu sodowe-
go i mniejszych stężeń siarczanu cynkowego,

c) wzrost stężenia ZnSO_4 w roztworze do wartości ok. 10-15 kg/100
kg H_2O zwiększa rozpuszczalność $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (o ok. 10%) do punktu, w

którym z układu zaczyna krystalizować sól podwójna. Dalszy wzrost jego stężenia powoduje zmniejszanie się ilości siarczanu sodowego w roztworze równowagowym i wydzielanie się kryształów soli podwójnej,

d) rozpuszczalność $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ można obliczyć z korelacji (równ. 28, rozdz. 4.2.1)

$$c_{\text{eq}} = 1,0729 \cdot 10^3 - 8,4635 T + 1,6612 \cdot 10^{-2} T^2 + 1,4390 c_{\text{H}_2\text{SO}_4} + \\ + 0,2082 \cdot 10^{-2} c_{\text{H}_2\text{SO}_4}^2 - 1,7390 \cdot 10^{-2} c_{\text{ZnSO}_4}, \text{ kg Na}_2\text{SO}_4/100 \text{ kg H}_2\text{O}$$

gdzie: $0 < c_{\text{H}_2\text{SO}_4} < 15 \text{ kg}/100 \text{ kg H}_2\text{O}$

$0 < c_{\text{ZnSO}_4} < 5 \text{ kg}/100 \text{ kg H}_2\text{O}$

z dokładnością ok. $\pm 5\%$.

2. Roztwory siarczanu sodowego charakteryzują się stosunkowo dużymi maksymalnymi przesyconieniami. W zależności od składu roztworu i parametrów procesu maksymalne przechłodzenia ΔT_{max} wynoszą od 2 do 6 K. Istotny wpływ wywiera stężenie kwasu siarkowego w roztworze i temperatura. Wzrost ich wartości powoduje rozszerzenie granic obszaru metastabilnego. Nie stwierdzono wpływu stężenia siarczanu cynkowego i wybranych dodatków organicznych.

3. W procesie krystalizacji okresowej wykazano, że:

a) otrzymywaniu kryształów o większych rozmiarach sprzyja obecność w roztworze macierzystym kwasu siarkowego (do stężenia $15 \text{ kg}/100 \text{ kg H}_2\text{O}$), siarczanu cynkowego (do stężenia $2 \text{ kg}/100 \text{ kg H}_2\text{O}$) i wybranych dodatków organicznych ($0,01$ – $0,04\%$ mas.). Nie stwierdzono wpływu temperatury. Zależność średniego rozmiaru kryształów od liniowej szybkości chłodzenia można zapisać równaniem: $\bar{L} = a + b(-T)$ (wniosek I.2), w którym stałe a i b – dla badanych roztworów – mają wartości:

	$a \cdot 10^3$	b
$\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	1,11	-0,064
- z dodatkiem H_2SO_4 :		
10 $\text{kg}/100 \text{ kg H}_2\text{O}$	1,24	-0,071
15 " "	1,22	-0,071
20 " "	1,10	-0,071
25 " "	0,94	-0,071
- z dodatkiem ZnSO_4 :		
1 $\text{kg}/100 \text{ kg H}_2\text{O}$	1,15	-0,052
2 " "	1,16	-0,052

- z dodatkiem ZnSO_4 :

3 kg/100 kg H_2O	1,13	-0,052
5 " "	1,09	-0,052

- z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych:

Rokamid S-7	0,01% mas.	1,22	-0,080
	0,02 "	1,24	-0,077
	0,04 "	1,33	-0,085
Pilasol W	0,01 "	1,12	-0,057
	0,02 "	1,14	-0,059
	0,04 "	1,28	-0,083
Rokanol L-10	0,01 "	1,04	-0,044
	0,02 "	1,05	-0,045
	0,04 "	1,04	-0,041
Kąpiele przędzalnicze		1,27	-0,073

średni błąd względny $\pm 4\%$,

b) jednorodności produktów były zbliżone do siebie: CV ok. 42%; poprawie jednorodności sprzyja wzrost stężenia kwasu siarkowego w roztworze (dla 25 kg H_2SO_4 /100 kg H_2O : CV = 33,6%) oraz dłuższy czas krystalizacji (mniejsze szybkości chłodzenia, dla $(-\dot{T}) = 1,40 \cdot 10^{-3}$ K/s: CV = 32-38%),

c) kształt kryształów nie ulega istotnym zmianom: k_v ok. 0,70; jedynie w produktach otrzymywanych z roztworów o większych stężeniach kwasu siarkowego i siarczynu cynkowego oraz z roztworów zawierających większe ilości dodatków organicznych zwiększała się liczba kryształów, których kształt był zbliżony do sześcianu o ściętych narożach (k_v ok. 0,50-0,60),

d) czystość chemiczną soli glauberskiej odzyskiwanej z kąpiei przędzalniczych można uznać za dobrą. Ilości zanieczyszczeń wynosiły średnio (z odchyleniem $\pm 6\%$): substancji nierozpuszczalnych w wodzie - 0,08% mas., wolnych kwasów - 0% mas., jonów cynku - 0,0053% mas., jonów żelaza - 0,00035% mas., jonów ołowiu - 0,00045% mas.

4. Sól glauberska wykazuje niepożądaną skłonność do zbrylania. Stwierdzono, że:

a) ze wzrostem średniego rozmiaru jej kryształów maleje wytrzymałość mechaniczna na ściskanie zbrylonej soli według zależności (równ. 35, rozdz. 5.4.5.1):

$$w = 5,733 \cdot 10^5 - 5,125 \cdot 10^8 \bar{L}, \quad \text{N/m}^2$$

dla $0,6 < \bar{L} < 1,0$ mm,
 średni błąd względny ok. $\pm 10\%$,

b) obecność nie zneutralizowanego kwasu siarkowego i wilgoci w produkcie w znacznym stopniu zmniejsza tendencję soli do zbrylania,

c) dodatkami skutecznie zapobiegającymi zbrylaniu się $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ są:

- substancje powierzchniowo czynne oparte na produktach addycji tlenku etylenu do nasyconych alkoholi alifatycznych (C_{12} - C_{18}) lub amidów kwasów tłuszczowych, wprowadzane do zawiesiny kryształów produktu w ilościach od 2 do 3,5 kg w przeliczeniu na Mg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,

- bezwodny siarczan sodowy, mieszany z produktem w proporcjach od 30 do 40 kg na Mg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,

- sole amonowe typowych kwasów nieorganicznych.

5. Proces krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z roztworów wodnych w chłodzonym przeponowo krystalizatorze o działaniu ciągłym, wyposażonym w strumienicę cieczerową, opisują:

a) równanie (73) (wniosek I.4)

$$\dot{L} = 0,72 \cdot 10^{-4} \tau^{-0,87}, \quad \text{m/s}$$

z dokładnością ok. $\pm 11\%$,

b) równanie (74) (wniosek I.5)

$$\dot{N} = 0,76 \cdot 10^{14} \dot{L}^{1,60} \rho_z^{1,55}, \quad 1/\text{sm}^3 \text{ zaw.}$$

z dokładnością ok. $\pm 28\%$, lub (76)

$$\dot{N} = 1,34 \cdot 10^7 \tau^{-1,22} \rho_z^{1,32}, \quad 1/\text{sm}^3 \text{ zaw.}$$

z dokładnością ok. $\pm 24\%$.

c) równanie (77) (wniosek I.2 i I.3)

$$\bar{L} = 2,34 \cdot 10^{-4} \tau^{0,15}, \quad \text{m}$$

z dokładnością ok. $\pm 9\%$.

6. W modelowych krystalizatorach ze strumienicą cieczerową (z chłodzeniem izohydrycznym lub adiabatycznym) krystalizacja dziesięciowodnego siarczanu sodowego przebiega zadowalająco. Otrzymywane produkty charakteryzują się: dużym średnim rozmiarem ziarn $\bar{L} = 0,6$ - $1,0$ mm, współczynnikiem zmienności $\text{CV} = 40$ - 50% , średnim współczynnikiem kształtu kryształów k_v ok. $0,72$. Kryształy soli uzyskiwane z kąpieli przędzalniczej są przezroczyste, bez widocznych zabarwień, o małej ilości zanieczyszczeń pochodzących z roztworu macierzystego. Duży rozmiar kryształów ogranicza równocześnie stopień zbrylenia soli.

7. Krystalizacja $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ może być prowadzona przy stosunkowo dużych gęstościach kryształów w zawieszynie (220–350 kg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ zaw.) i krótkich czasach jej przebywania w krystalizatorze. Otrzymanie produktu o średnim rozmiarze kryształów 0,8–1,0 mm wymaga czasu przebywania nie dłuższego niż 2 godziny. Stwarza to korzystne możliwości uzyskania dużej wydajności kryształów z 1 m^3 zawiesziny.

8. Zaproponowana koncepcja instalacji do krystalizacji siarczanu sodowego jest próbą rozwiązania problemu regeneracji kąpieli przedziałniczych. Opracowane na tej podstawie cztery projekty procesowe stanowią konkretną ofertę dla zakładów włókien chemicznych.

Wykaz prac autora, które wykorzystano przy opracowaniu
niniejszej monografii

I. Zagadnienia stanowiące integralną część monografii oraz cytowanych prac autora:

1. Rozpuszczalności w układzie $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--ZnSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ [75].
2. Szerokość obszaru metastabilnego wieloskładnikowych roztworów siarczanu sodowego [84].
3. Wpływ składu roztworu na jakość kryształów $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [88, 141].
4. Środki powierzchniowo czynne w procesie krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [109].
5. Zbrylanie się soli glauberskiej [96, 97, 100].
6. Kinetyka krystalizacji ciągłej $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z roztworów wodnych [140].
7. Podciśnieniowy krystalizator ze strumienicą cieczową:
 - a) konstrukcja i badania modelowe [63, 64, 140, 141],
 - b) charakterystyki hydrodynamiczne [123, 126, 136],
 - c) algorytm obliczania [146].
8. Inne konstrukcje krystalizatorów ze strumienicą cieczową [159, 164, 167].

II. Prace będące uzupełnieniem omawianych w monografii zagadnień:

1. Krystalizacja $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ w procesie regeneracji kąpieli przedziałniczych [54, 55, 78, 170, 171].
2. Otrzymywanie bezwodnego siarczanu sodowego [61, 79].
3. Wpływ środków powierzchniowo czynnych na krystalizację soli nieorganicznych [83, 104].
4. Kinetyka krystalizacji w krystalizatorze MSMR [137, 138].
5. Hydraulika krystalizatorów [120, 125].
6. Projektowanie krystalizatorów [143, 145, 147].
7. Krystalizatory ze strumienicą cieczową [158, 160–163, 165].
8. Projekty procesowe instalacji do krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z kąpieli przedziałniczych [156, 157, 166, 168, 175].

9. Dokumentacja konstrukcyjna prototypu krystalizatora ze strumieniową cieczą [176,177].

12. LITERATURA

- [1] MULLIN J.W., Crystallization, Butterworths, London 1972.
- [2] NÝVLT J., Industrial Crystallization from Solutions, Butterworths, London 1971.
- [3] STRICKLAND-CONSTABLE R.F., Kinetics and Mechanism of Crystallization, Academic Press, London 1968.
- [4] MATUŠEVIČ L.N., Kristallizacija iz rastvorov v chimičeskoj promyšlennosti, Chimija, Moskva 1968.
- [5] BAMFORTH A.W., Industrial Crystallization, Leonard Hill, London 1965.
- [6] MULLIN J.W., Wzrost kryształów z roztworów czystych i zanieczyszczonych, Przem.Chem., t. 58, 1979, nr 4, s. 180-184.
- [7] de JONG E.J., Zarodkowanie - przegląd, Przem.Chem., t. 58, 1979, nr 4, s. 174-180.
- [8] BOTSARIS G.D., Effects of impurities in crystallization processes, Industrial Crystallization, E. de Jong ed., North-Holland, Amsterdam 1982, s. 109-116.
- [9] BOURNE J.R., Hydrodynamika krystalizatorów ze specjalnym uwzględnieniem klasyfikacji, Inż. Ap. Chem., t. 18, 1979, nr 2, s. 20-26.
- [10] ROJKOWSKI Z., Teoretyczne podstawy procesu krystalizacji masowej, Inż. Ap. Chem., t. 23, 1984, nr 4, s. 3-10.
- [11] SYNOWIEC J., Krystalizatory z wymuszonym obiegiem, Nowa Technika, t. 102, 1973, s. 71-126.
- [12] MERSMANN A.B., BEER W.F., SEIFERT D., Dimensionierung von Kristallisatoren, Chem. Ing. Tech., t. 50, 1978, nr 2, s. 65-76.
- [13] SCHLIEPHAKE D., Verfahren zur Kristallisation aus Lösungen, Chem. Ing. Tech., t. 52, 1980, s. 553-561.
- [14] de JONG E.J., Entwicklung von Kristallisatoren, Chem. Ing. Tech., t. 54, 1982, nr 3, s. 193-202.
- [15] SYNOWIEC J., Kryteria doboru krystalizatorów przemysłowych, Inż. Ap. Chem., t. 12, 1973, nr 6, s. 3-8.
- [16] MULLIN J.W., Crystallizer design and operation, Industrial Crystallization, J.W.Mullin ed., Plenum Press, New York 1976, s. 291-300.
- [17] NÝVLT J., Wybór odpowiedniego krystalizatora, Inż. Ap. Chem., t. 18 1979, nr 2, s. 4-6.
- [18] NÝVLT J., Modelling and design of crystallizers, Industrial Crystallization, E. de Jong ed., North-Holland, Amsterdam 1982, s. 165-172.
- [19] WÖHLK W., Industrial crystallization under the aspect of energy economic operation, Industrial Crystallization, E. de Jong ed., North-Holland, Amsterdam, 1982, s. 227-235.
- [20] NIELSEN A.E., Kinetics of precipitation, Pergamon Press, New York 1964.

- [21] CHAMSKIJ E.V., *Krystalizacija iz rastvorov*, Nauka, Leningrad 1967.
- [22] DENK E., BOTSARIS G.D., *Fundamental studies in secondary nucleation from solution*, J. Cryst. Growth, 1972, nr 13/14, s. 493-499.
- [23] KOCH R., KARPÍŃSKI P., *Niektóre zagadnienia związane z projektowaniem krystalizatorów*, Nowa Technika, t. 102, 1973, s. 7-70.
- [24] ZIELIŃSKI S., *Formalna kinetyka krystalizacji*, Wiad. Chem., t. 32, 1978, nr 9, s. 667-677.
- [25] BOTSARIS G.D., *Secondary nucleation*, Industrial Crystallization, J.W.Mullin ed., Plenum Press, New York, 1976, s. 3-22.
- [26] LARSON M.A., *Secondary nucleation: an analysis*, Industrial Crystallization, E. de Jond ed., North-Holland, Amsterdam 1982, s. 55-60.
- [27] DENK E., BOTSARIS G.D., *Mechanism of contact nucleation*, J. Cryst. Growth, 1972, nr 15, s. 57-65.
- [28] STRICKLAND-CONSTABLE R.F., *Collision breeding from solution or melt*, Industrial Crystallization, J.W.Mullin ed., Plenum Press, New York 1976, s. 33-40.
- [29] DESAI R.M., RACHOW J.W., TIMM D.C., *Collision breeding. A function of crystal moments and degree of mixing*, AIChE Journal, t. 20, 1974, nr 1, s. 43-50.
- [30] EVANS T.W., MARGOLIS G., SAROFIN A.J., *Mechanism of secondary nucleation in agitated crystallizers*, AIChE Journal, t. 20, 1974, nr 5, s. 950-958.
- [31] BENNEMA P., *Crystal growth from solution. Theory and experiments*, J. Cryst. Growth, 1974, nr 24/25, s. 76-83.
- [32] BENNEMA P., *Theory and experiments for crystal growth from solutions: implications for industrial crystallization*, Industrial Crystallization, J.W.Mullin ed., Plenum Press, New York 1976, s. 91-112.
- [33] KARPÍŃSKI P., *Mass Crystallization in a Fluid Bed*, Pr. nauk. Inst. Inż. Chem. PWR., nr 40, Monografie nr 22, Wrocław 1980.
- [34] RANDOLPH A.D., LARSON M.A., *Theory of Particulate Processes*, Academic Press, New York 1971.
- [35] MOYERS G.G., RANDOLPH A.D., *Crystal-Size Distribution and its interaction with crystallizer design*, AIChE Journal, t. 19, 1973, s. 1089-1104.
- [36] RANDOLPH A.D., *Problemy modelowania rozkładu rozmiaru kryształów*, Inż. Ap. Chem., t. 18, 1979, nr 2, s. 13-19.
- [37] LARSON M.A., *Projektowanie krystalizatorów*, Inż. Ap. Chem., t. 18, 1979, nr 2, s. 7-12.
- [38] ROJKOWSKI Z., *Problemy badań kinetyki krystalizacji masowej w układach przejawiających zależność szybkości wzrostu od rozmiarów kryształów*, Pr. nauk. Inst. Inż. Chem. PW., t. 9, z. 1, Warszawa 1980.
- [39] JANIĆ S.J., *Derivation of design oriented crystallization kinetics from population density data: a Standardization procedure*, Industrial Crystallization, E. de Jond ed., North-Holland, Amsterdam 1982, s. 11-19.
- [40] NÝVLÍ J., *Summary of the Present State of the Art of Industrial Crystallization*, VUAnCh, 1977.
- [41] NÝVLÍ J., BROUL M., *Generalized design relations for continuous mixed crystallizer*, Coll. Czech. Chem. Commun., t. 2, 1976, nr 41, s. 536-539.

- [42] TOYOKURA K., ONO K., UENO J., Practical approach to design theories, Industrial Crystallization, E. de Jong ed., North-Holland, Amsterdam 1979, s. 357-365.
- [43] SYNOWIEC J., Jak rozwiązujemy problemy krystalizacji przemysłowej, Przem.Chem., t. 58, 1979, nr 4, s. 184-187.
- [44] SYNOWIEC J., Przesycenie robocze w procesach krystalizacji masowej soli nieorganicznych, Inż. Chem., t. 9, 1979, nr 2, s. 455-472.
- [45] Prognoza wzrostu popytu na włókna w świecie, Przem. Chem. w Świecie, t. 5, 1981, nr 17, s. 10-11.
- [46] RŻANEK M., Przegląd światowej produkcji włókien chemicznych 1978, Włókna Chem., t. 5, 1979, nr 2, s. 215-223.
- [47] STORC W.J., O'SULLIVAN D.A., Fibres thriving in developing countries, Chem. Eng. News, t. 59, 1981, nr 10, s. 9-11.
- [48] RYBICKI Z., Zmniejszenie uciążliwości fabryk włókoszowych przez usprawnienie gospodarki surowcowej, Włókna Chem., t. 5, 1979, nr 1, s. 25-38.
- [49] KĘDZIOR J., Informacja o posiedzeniu specjalistów RWPg przemysłu włókien wiskozowych, Włókna Chem., t. 8, 1982, nr 4, s. 452-458.
- [50] ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, t. 17, Verlag Chemie Weinheim, New York, 1979, s. 211-229.
- [51] Sodium sulphate shortages continue despite multiplicity of sources Ind. Minerals, 1974, nr 85, s. 35-42.
- [52] Sodium sulphate present shortages on short term basis, Ind. Minerals, 1980, nr 152, s. 61-77.
- [53] PEŁECHATA E., SUCHECKI S., Niektóre problemy produkcji i rynku siarczanu sodowego w świecie i w Polsce, Chemik, t. 34, 1981, nr 3, s. 70-74.
- [54] MATYNIA A., WIERZBOWSKA B., Odzyskiwanie dziesięciowodnego siarczanu sodowego z kąpeli przedziałniczych, Włókna Chem., t. 8, 1982, nr 3, s. 271-279.
- [55] MATYNIA A., MASZTALERZ P., Krystalizacja siarczanu sodowego w procesie regeneracji kąpeli przedziałniczej, Włókna Chem., t. 5, 1979, nr 1, s. 52-62, 77.
- [56] MATZ G., Kristallization, Springer-Verlag, Berlin 1969.
- [57] SYNOWIEC J., Kierunki rozwojowe współczesnej krystalizacji masowej z roztworów, Inż. Ap. Chem., t. 15, 1976, nr 6, s. 1-7.
- [58] MACHEJ J., REICHOLF J., Krystalizatory próżniowe z wewnętrzną wymuszoną cyrkulacją zawiesiny, Chemik, t. 35, 1979, nr 11, s. 367-371.
- [59] BUNIKOWSKA B., Otrzymywanie bezwodnego siarczanu sodowego z soli glauberskiej przez krystalizację wyparną, Chemik, t. 32, 1979, nr 11, s. 360-366.
- [60] BARAN K., RYGIEL S., GUCWA M., Otrzymywanie bezwodnego siarczanu sodowego z odpadowych roztworów siarczanu amonowego i soli glauberskiej przez wysalanie z układu $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ zanieczyszczonego związkami organicznymi, Przem. Chem., t. 62, 1983, nr 5, s. 287-289.
- [61] MATYNIA A., WIERZBOWSKA B., BECHTOLD Z., Podstawy fizykochemiczne otrzymywania bezwodnego siarczanu sodowego z soli glauberskiej, Włókna Chem., t. 11, 1985, nr 2, s. 115-125.
- [62] Apparate - Anlagen und Maschinenbau, Ebner, RFN.

- [63] MATYNIA A., SYNOWIEC J., BECHTOLD Z., Krystalizator próżniowy z wymuszonym wewnętrznym obiegiem zawiesiny, Pat. PRL nr 96631, 1978.
- [64] MATYNIA A., SYNOWIEC J., BECHTOLD Z., Vakuumkristallisator, Technik in Polen, nr 1/3, 1982, s. 7.
- [65] GORBANEV A.I., NIKOLINA V.J., Sulfat natrija, GNTICHL, Moskva 1954.
- [66] BOBROWNICKI W., PIENIAŹEK T., Technologia soli potasowych, WNT, Warszawa 1969.
- [67] Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, t. 21, Natrium, 1928.
- [68] POZIN M.E., Technologija mineralnych solej, t. 1, Chimija, Leningrad 1970.
- [69] Poradnik fizykochemiczny, WNT, Warszawa 1974.
- [70] SEIDELL A., Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, D. van Nostrand, New York 1953.
- [71] NÝVLÍ J., WURZELOVÁ J., Tabulky rozpustnosti v dvou- a tříložkových vodných systémech, Studia ČSAV, č. 7, 1975.
- [72] PIENIAŹEK T., MILEWSKA A., MASZTALERZ P., Izotermy układów $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ i $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ w temperaturach 278, 288 i 298 K, Chem. Stos., t. 26, 1982, nr 3/4, s. 419-427.
- [73] Spravočnik po rastvorimosti, t. B, nr 1, Nauka, Leningrad 1969.
- [74] KLEINERT T., WURM Ph., Zur Kenntnis der Zinksulfatlöslichkeit in den Fällbädern der Viskosefaser-Industrie, Melland Textil-Ber., t. 33, 1952, s. 619-621.
- [75] MATYNIA A., MILEWSKA A., MASZTALERZ P., Równowagi ciecz - faza stała układu $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ w zakresie temperatur 283-298 K, Chem. Stos., t. 29, 1985, nr 1-2, s. 151-157.
- [76] LIPIEC T., SZMAL Z.S., Chemia analityczna, PZWL, Warszawa 1968.
- [77] ŠEVČUK V.G., LEPEŠKOV I.N., Izoterma rastvorimosti četvernoi sistemy $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ pri 35 °C, Žurn. Neorg. Chim., t.1, 1956, s. 1888-1895.
- [78] MATYNIA A., WIERZBOWSKA B., BECHTOLD Z., Warunki krystalizacji soli glauberskiej z kąpieli przedzalnichych, Włókna Chem., t. 8, 1982, nr 4, s. 371-381.
- [79] MASZTALERZ P., MATYNIA A., Sposób regeneracji kąpieli przedzalnichych, Pat. PRL nr 113 627 (1982).
- [80] CHAMSKIJ E.V., Peresyščennye rastvory, Nauka, Leningrad 1975.
- [81] SYNOWIEC J., Wpływ niektórych czynników na średni wymiar kryształów soli nieorganicznych wytwarzanych w procesie krystalizacji masowej, Pr. nauk. Inst. Techn. Nieorg. PWr., nr 2, Monografie nr 1, Wrocław 1971.
- [82] KARPINSKI P., KOCH R., Kinetyka powstawania zarodków $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w krystalizatorze z mieszadłem, Inż. Chem., t. 7, 1977, nr 2, s. 355-381.
- [83] MATYNIA A., WORWĄG W., Wpływ niektórych połączeń organicznych na kinetykę powstawania zarodków azotanu potasowego w modelowym krystalizatorze z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny, Inż. Chem., t. 9, 1979, nr 4, s. 739-754.
- [84] MATYNIA A., Szerokość obszaru metastabilnego wieloskładnikowych roztworów siarczanu sodowego, Przem. Chem., t. 64, nr 11, s. 548-549.
- [85] NÝVLÍ J., RYCHLÝ R., GOTTFRIED J., WURZELOVÁ J., Metastable zone-width of some aqueous solution, J. Cryst. Growth, 1970, nr 6, s. 151-162.

- [86] MATUCHOVÁ H., WURZELOVÁ J., NÝVLIT J., Kinetics of crystallization of inorganic and organic compounds in a model batch crystallizer, *Industrial Crystallization*, E. de Jong ed., North-Holland, Amsterdam 1979, s. 345-355.
- [87] ORR C. Jr., DALLAVALLE I. M., *Fine Particle Measurement*, The Macmillan Company, New York 1959.
- [88] MATYNIA A., Wpływ składu roztworu na jakość kryształów soli glauberskiej, *Chem. Stos.*, 1985, 29, nr 3-4, s. 361-368.
- [89] GARSIDE J., MULLIN J. W., DAS N., Importans of crystal shape in crystal growth rate determinations, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, t. 12, 1973, nr 3, s. 369-371.
- [90] POSTNIKOV V. A., Crystal size distribution in circulation crystallizers, *Industrial Crystallization*, E. de Jong ed., North-Holland, Amsterdam 1982, s. 349-353.
- [91] PHENIX L., How trace additives inhibit the calcing of inorganic salts, *Brit. Chem. Eng.*, t. 11, 1966, nr 1, s. 34-38.
- [92] KOŁACZKOWSKI A., Samorzutne zbrylanie się nawozowej saletry amonowej, *Wiad. Chem.*, t. 32, 1978, nr 2, s. 115-140.
- [93] KOŁACZKOWSKI A., Samorzutny rozkład saletry amonowej, *Pr. nauk. Inst. Technol. Nieorg. Pwr.*, nr 18, Monografie nr 6, Wrocław 1980.
- [94] BURDA S., MARKIEWKA H., POMARAŃSKA T., Metody badań zbrylalności nawozów mineralnych, Referaty i Komunikaty I Sympozjum "Badania podstawowe w dziedzinie technologii nawozów mineralnych", Kraków, IChITN Polit. Krakowskiej, 1976, s. 157-161.
- [95] POMARAŃSKA T., MARKIEWKA H., BURDA S., Pudry mineralne modyfikowane dodatkami hydrofobowych substancji organicznych jako środki antyzbrylające dla saletry amonowej, Referaty i Komunikaty I Sympozjum "Badania podstawowe w dziedzinie technologii nawozów mineralnych", Kraków, IChITN Polit. Krakowskiej, 1976, s. 161-171.
- [96] MATYNIA A., WIERZBOWSKA B., Wpływ własności soli glauberskiej na jej stopień zbrylania, *Przem. Chem.* t. 62, 1983, nr 4, s. 230-232.
- [97] MATYNIA A., SIKORSKA E., WIERZBOWSKA B., Dodatki zapobiegające zbrylaniu się soli glauberskiej, *Przem. Chem.*, t. 61, 1982, nr 10, s. 405-407.
- [98] NZPO "Rokita", Katalog wyrobów, Warszawa 1971.
- [99] Zjednoczenie przemysłu organicznego, Zrzeszenie producentów chemicznych środków pomocniczych, Informator branży chemicznych środków pomocniczych, t. 1-6, Warszawa 1972.
- [100] WIERZBOWSKA B., SIKORSKA E., MATYNIA A., RÓŻEWICZ I., WOJCIESZONK F., Sposób wytwarzania soli glauberskiej, *Pat. PRL*, nr 126029 (1984).
- [101] GARRET D. E., *Industrial crystallization: influence of chemical environment*, *Brit. Chem. Eng.*, 1959, nr 4, s. 673-677.
- [102] PANOV V. I., NOVIKOV A. N., PRISJAŻNIUK V. A., *Промышленная кристаллизация*, *Tr. GNIPIOCh*, 1969, nr 20, s. 50-117.
- [103] HAMBERSIN J., Action des produits tensio-actifs sur la modification du facies et la croissance des cristaux, *Ind. Chem., Belge*, 1969, nr 34, s. 7-14.

- [104] SCHROEDER J., MATYNIA A., Wpływ niektórych połączeń organicznych na równowagę $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ w roztworach kwasu fosforowego, Chem. Stos., t. 19, 1975, nr 3, s. 277-284.
- [105] CHAMSKIJ E.V., Some problems of crystal habit modification, Industrial Crystallization, J.W.Mullin ed., Plenum Press, New York 1976, s. 215-221.
- [106] ŠESTOV A.G., POLANSKIJ K.K., Kinetika zarodkoobrazovanja v rastvorach, Teoret. Osn. Chim. Techn., t. 12, 1978, nr 1, s. 22-28.
- [107] DESPOTOVIĆ R., FILIPOVIĆ-VINCEKOVIĆ N., MAYER D., Heterogeneous nucleation in surfactant solution, Industrial Crystallization, E. de Jong ed., North-Holland, Amsterdam 1979, s. 50-511.
- [108] BROUL M., Effect of additives on crystallization of inorganic substances from aqueous solutions, Res. report, Res. Inst. Inorg. Chem, Usti nad Labem, VZ-E-612, 1971.
- [109] MATYNIA A., Środki powierzchniowo czynne w procesie regeneracji kąpieli przędzalniczych, Włókna Chem., t. 10, 1984, nr 3, s. 257-263.
- [110] LEBEDENKO J.P., Kristallizacija iz rastvorov v chimičeskoj promyšlennosti, Nauka, Leningrad 1973.
- [111] PONOMARENKO V.G., TKAČENKO K.P., KURLAND J.A., Kristallizacija v psevdocižennom sloe, Technika, Kijev, 1972.
- [112] STREK F., Mieszanie i mieszalniki, WNT, Warszawa 1971.
- [113] PIKON J., Aparatura chemiczna, PWN, Warszawa 1978.
- [114] SOKOLOV J.J., ZINGER N.M., Strumienice, WNT, Warszawa 1965.
- [115] GOLINSKI J.A., TROSKOLAŃSKI A.T., Strumienice, WNT, Warszawa 1968.
- [116] Pat. PRL, nr 72 449 (1974).
- [117] MATUSEVIČ L.N., ODINCOV V.A., Novy typ cirkulačnogo vakuovogo krystalizatora, Chem. prum., t. 16, 1966, nr 5, s. 262-267.
- [118] MATUSEVIČ L.N., BARANOV G.P., OBUCHOV A.W., SOKOLOV E.A., Primenije vakuum-krystalizatora s prinuditelnoj cirkulacijej rastvora dla krystalizacii bichromatov kalija i natrija, Chim. promyšl., t. 42, 1966, nr 12, s. 927-931.
- [119] SYNOWIEC J., Krystalizator próżniowy z wewnętrzną cyrkulacją i klasyfikacją ziarn, Inż. Ap. Chem., t. 10, 1971, nr 3, s. 10-14.
- [120] MATYNIA A., SYNOWIEC J., BECHTOLD Z., Krystalizator próżniowy ze strumieniem cieczą, Inż. Ap. Chem., t. 16, 1977, nr 5, s. 6-10.
- [121] SYNOWIEC J., Krajowe osiągnięcia w dziedzinie badań i konstrukcji krystalizatorów, Materiały konferencji INAP 80, SITMP, Warszawa 1980, t. 3, s. 81-86.
- [122] SYNOWIEC J., Nowa generacja krajowych urządzeń do krystalizacji masowej z roztworów, Inż. Ap. Chem., t. 23, 1984, nr 4, s. 10-15.
- [123] BECHTOLD Z., MATYNIA A., SYNOWIEC J., Stopień efektywności strumienia w krystalizatorze z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny, Inż. Ap. Chem., t. 16, 1977, nr 6, s. 14-18.
- [124] IDEŁČIK I.E., Spravočnik po gidravličeskim soprotivlenijam, Mašinostroenije, Moskva 1975.
- [125] MATYNIA A., BECHTOLD Z., STAWARZ J., SYNOWIEC J., Description of a jet-pump in circulating magma crystallizers, Industrial Crystallization, E. de Jong ed., North-Holland, Amsterdam 1979, s. 271-281.

- [126] BECHTOLD Z., MATYNIA A., Obliczanie układu strumienicowo-pompowego w krystalizatorze z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny, Inż. Ap. Chem., t. 19, 1980, nr 6, s. 7-12.
- [127] KAMENEV P.N., Hidroelevatory v stroitelstvie, Stroizdat, Moskva 1964.
- [128] WALDEN H., STASIAK J., Mechanika cieczy i gazów w inżynierii sanitarnej, Arkady, Warszawa 1971.
- [129] ALTSUL A.D., Gidravličeskiye soprotivlenija, Nedra, Moskva 1970.
- [130] DURST F., MELLING A., WHITELAW J.H., Principles and Practice of Laser-Doppler Anemometry, Academic Press, London 1976.
- [131] Lazernaja doplerovskaja anemometrija i ee primenenija, Inst. automat. i elektrometr., SO AN SSSR, Novosibirsk 1980.
- [132] Mechanika mnogokomponentnyh sred v technologičeskich processach, Nauka, Moskva 1978.
- [133] Aerodinamika v technologičeskich processach, Nauka, Moskva 1981.
- [134] IDELČIK I.E., Aerogidrodinamika technologičeskich apparatov, Mashinostroenije, Moskva 1983.
- [135] Laser Doppler Anemometry Equipment, Catalog DISA, Copenhagen 1975.
- [136] BECHTOLD Z., MATYNIA A., Badanie rozkładu prędkości cieczy w krystalizatorze z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny, Inż. Chem. i Proc., t. 6, 1985; nr 4, s. 555-564.
- [137] WORWĄG W., MATYNIA A., Kinetyka krystalizacji ciągłej w krystalizatorze typu MSMR, Pr. nauk. Inst. Technol. Nieorg. PWR nr 15, Konferencje nr 6, Wrocław 1979, s. 259-267.
- [138] WORWĄG W., MATYNIA A., Zarodkowanie i wzrost kryształów azotanu potasowego w modelowym krystalizatorze MSMR, Pr. nauk. Inst. Technol. Nieorg. PWR nr 15, Konferencje nr 6, Wrocław 1979, s. 277-283.
- [139] KAFAROW W.W., Metody cybernetyki w chemii i technologii chemicznej, WNT, Warszawa 1979.
- [140] MATYNIA A., WIERZBOWSKA B., BECHTOLD Z., Krystalizacja dziesięciowodnego siarczanu sodowego w krystalizatorze ze strumienicą cieczą, Przem. Chem., t. 63, 1984, nr 3, s. 149-151.
- [141] MATYNIA A., Jakość soli glauberskiej otrzymywanej z kąpieli przędzalniczej, Przem. Chem., t. 65, 1986, nr 1, s. 43-45.
- [142] GOLDMAN G., SPOTT G., Krustenbildung in Kristallisationsanlagen, Chem. Ing. Tech., t. 55, 1983, nr 3, s. 214-217.
- [143] MATYNIA A., BECHTOLD Z., STAWARZ J., Sposób obliczania krystalizatora próżniowego ze strumienicą cieczą, Pr. nauk. Inst. Technol. Nieorg. PWR nr 15, Konferencje nr 6, Wrocław 1979, s. 285-294.
- [144] BECHTOLD Z., STAWARZ J., MATYNIA A., Efekty powiększania skali w krystalizatorach z wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny, Pr. nauk. Inst. Technol. Nieorg. PWR nr 15, Konferencje nr 6, Wrocław 1979, s. 303-308.
- [145] BECHTOLD Z., STAWARZ J., MATYNIA A., Hydrauliczne obliczanie krystalizatorów ze strumienicą cieczą, Inż. Chem. i Proc., t. 1, 1980, nr 1, s. 3-10.
- [146] MATYNIA A., WIERZBOWSKA B., BECHTOLD Z., Algorytm obliczania krystalizatora próżniowego ze strumienicą cieczą i wewnętrzną cyrkulacją zawiesiny, Inż. Ap. Chem., t. 20, 1981, nr 5, s. 14-19.

- [147] MATYNIA A., BECHTOLD Z., WIERZBOWSKA B., The method of calculation of a vacuum crystallizer with a jet-pump, Pr. nauk. Inst. Technol. Nieorg. PWR nr 24, Konferencje nr 10, Wrocław 1982, s. 137-144.
- [148] RICHARDSON J.F., ZAKI W.N., Sedimentation and fluidization, Trans. Inst. Chem. Engrs., t. 32, 1954, nr 1, s. 35-42.
- [149] BARNEA E., MIZRAHI J., A generalized approach to the fluid dynamics of particulate systems, Can. J. Chem. Eng., t. 53, 1975, nr 5, s. 461-468.
- [150] BROUNSTEJN B.I., FIŠBEJN G.A., Hidrodynamika, maso- i teploobmen v dispersnych sistemach, Chimija, Leningrad 1977.
- [151] PAWŁOW K.F., ROMANKOW P.G., NOSKOW A.A., Przykłady i zadania z zakresu aparatury i inżynierii chemicznej, Wyd. IV, WNT, Warszawa 1971, s. 112, 127.
- [152] SYNOWIEC J., SYNOWIEC P., Jednostkowe obciążenie powierzchni parowania w krystalizatorach próżniowych i wyparnych, Inż. Chem. i Proc., t. 5, 1984, nr 1, s. 95-109.
- [153] Prospekty i katalogi firmy Wiegand, RFN.
- [154] PIKOŃ J., SYNOWIEC P., Strumienice parowe. Zastosowanie w przemyśle chemicznym, Inż. Ap. Chem., t. 20, 1981, nr 6, s. 7-13.
- [155] PIKOŃ J., SYNOWIEC P., Strumienice parowe. Kryteria doboru i podstawy projektowania, Inż. Ap. Chem., t. 21, 1982, nr 2, s. 17-22.
- [156] MATYNIA A., BECHTOLD Z., WIERZBOWSKA B., MASZTALERZ P., Rozwiązanie technologiczno-aparaturowe procesu krystalizacji soli glauberskiej z kąpieli przędzalniczej dla ZWCh "Chemitex-Wistom" Tomaszów Mazowiecki o zdolności produkcyjnej 30 t $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /dobę. Raport ITNiNM PWR nr I-26/SPR-12/80, Wrocław 1980.
- [157] MATYNIA A., MASZTALERZ P., WOJTKIEWICZ Z., Rozwiązanie technologiczno-aparaturowe procesu krystalizacji soli glauberskiej z kąpieli przędzalniczej dla ZWCh "Chemitex-Wistom" Tomaszów Mazowiecki o zdolności produkcyjnej 30 t $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /dobę. Wstępna analiza ekonomiczna. Raport ITNiNM PWR nr I-26/SPR-11/80, Wrocław 1980.
- [158] MATYNIA A., BECHTOLD Z., SYNOWIEC J., STAWARZ J., Krystalizator próżniowy, Pat. PRL nr 97924 (1978).
- [159] BECHTOLD Z., STAWARZ J., MATYNIA A., Krystalizator próżniowy, Pat. PRL nr 98137 (1978).
- [160] MATYNIA A., WORWAŁ W., Krystalizator próżniowy, Pat. PRL nr 103 413 (1979).
- [161] MATYNIA A., WORWAŁ W., Krystalizator próżniowy, Pat. PRL nr 104 420 (1979).
- [162] MATYNIA A., DĄBROWSKI A., BECHTOLD Z., Krystalizator, Pat. PRL nr 105 277 (1980).
- [163] MATYNIA A., WORWAŁ W., Krystalizator próżniowy, Pat. PRL nr 107 162 (1980).
- [164] NADWODNIK W., WIKI K., LENARCZYK A., WYPYCHOWSKA E., BECHTOLD Z., MATYNIA A., WIERZBOWSKA B., Krystalizator próżniowy, Pat. PRL nr 129 415 (1985).
- [165] MATYNIA A., WIERZBOWSKA B., BECHTOLD Z., Krystalizator próżniowy ze strumienicą cieczową i odbiorem klasyfikowanego produktu, Inż. Ap. Chem., t. 23, 1984, nr 4, s. 13-16.

- [166] MATYNIA A., WIERZBOWSKA B., BECHTOLD Z., Uproszczony projekt procesowy instalacji prototypowej krystalizatora próżniowego z klasyfikacją produktu o zdol. prod. 30 Mg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /dobę, Raport ITNiNM PWr nr I-26/SPR-21/83, Wrocław 1983.
- [167] MATYNIA A., Wielokomorowy krystalizator podciśnieniowy ze strumienicami mieszającymi, Włókna Chem., t. 10, 1984, nr 4, s. 380-386.
- [168] WYPYCHOWSKA E., LENARCZYK A., WIK A., BECHTOLD Z., MATYNIA A., Założenia techniczne do procesu produkcji $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z kąpieli koagulacyjnej w ZWCh "Chemitex-Wistom" w Tomaszowie Mazowieckim o zdol. prod. nie mniejszej niż 30 Mg/dobę, Raport ITNiNM PWr nr I-26/SPR-2/82, Wrocław 1982.
- [169] MALCZEWSKI J., Krystalizatory poziome o działaniu ciągłym, Nowa Technika, nr 102, 1973, s. 127-146.
- [170] MATYNIA A., MASZTALERZ P., Krystalizacja $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ z kąpieli kwaśnych fabryk włókienniczych według metody ITNiNM, Włókna Chem. t. 5, 1979, nr 2, s. 167-173.
- [171] MATYNIA A., WIERZBOWSKA B., BECHTOLD Z., Modernizacja procesu krystalizacji dziesięciowodnego siarczanu sodowego z kąpieli przedzalnich, Materiały I Krajowego Sympozjum "Krystalizacja Przemysłowa", IChN, Gliwice 1984.
- [172] BORON K., FALEWICZ P., MASALSKI J., Badania korozyjne wybranych stali do budowy listew rusztowych w przemyśle tworzyw sztucznych, Ochrona przed korozją, t. 4, 1977, s. 99-102.
- [173] VOROBIOVA G.J., Korroziionnaja stojkost materialov v agresivnykh sredach chimičeskikh proizvodstv, Chimija, Moskva 1975.
- [174] RABALD E., Corrosion Guide, ESPC, Amsterdam 1978.
- [175] MATYNIA A., MASZTALERZ P., SYNOWIEC P., Projekt procesowy instalacji do krystalizacji siarczanu sodowego w ZWCh "Chemitex-Celwiskoza" w Jeleniej Górze. Zdol. prod. 100 Mg $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /dobę. Raport ITNiNM PWr nr I-26/SPR-4/79, Wrocław 1979.
- [176] MATYNIA A., BECHTOLD Z., WIERZBOWSKA B., Założenia do opracowania dokumentacji konstrukcyjnej krystalizatora próżniowego ze strumienicą cieczą, Raport ITNiNM PWr nr I-26/SPR-9/80, Wrocław 1980.
- [177] MATYNIA A., BECHTOLD Z., WIERZBOWSKA B., Krystalizator próżniowy ze strumienicą cieczą. Opracowanie dokumentacji konstrukcyjnej prototypu krystalizatora, Raport ITNiNM PWr, nr I-26/SPR-19/80, Wrocław 1980.

PROBLEMS OF SODIUM SULPHATE CRYSTALLIZATION FROM SPINNING BATHS

Raw materials and energy savings, recovery of sodium sulphate of the appropriate granulation and purity, as well as the environment protection are only some advantages that can be achieved owing to an optimal regeneration of spinning baths in the industry of viscous fibres. An attempt to solve the above problem is presented in this paper.

Process of sodium sulphate crystallization from multicomponent solutions, the compositions of which is typical of spinning baths was sub-

ject to a detailed analysis and identification. Solubilities in the system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ determined for the temperatures ranging within 283-298 K have allowed us to determine the concentration and temperature ranges within which a suitably conducted crystallization process may give a high yield of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$. The laboratory investigations have established the influence exerted by the properties of crystallization system and the process parameters on the products qualities. It has been shown that under favourable conditions the above sodium sulphate forms well developed crystals of the desired purity and limited caking tendency.

Sodium sulphate solutions are characterized by relatively high values of maximum super saturation, which significantly depend on the concentration of sulphuric acid present in solution and temperature. With the increasing values of these parameters the metastable region is extended. Spinning baths may form systems characterized by high values of the maximum supersaturation. Such conditions make it possible to control the process of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ crystallization from the above spinning baths so as to obtain crystals the mean sizes of which $\bar{L}$ range within 0.6-1.2 mm.

Bigger crystals is can be formed if the initial solution contains sulphuric acid (up to 15 kg/100 kg H_2O) zinc sulphate (up to 2 kg/100 kg H_2O) and organic additives (0.01-0.04% mass), being the products of the addition of ethylene oxides to saturated aliphatic alcohols or to fatty acids amine. These additives, when introduced into the suspension of the product crystals reduce also the caking degree. Similar effects are stated for ammonia salts of typical inorganic acids and anhydrous sodium sulphate, which mixed with the product prevents its caking.

The obtained experimental data are presented in form of correlations describing quantitatively the process being investigated. In order to conduct the process of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ crystallization from multi-component solutions an original vacuum crystallizer of continuous operation was designed. Interior circulation of the suspension is in this crystallizer forced by liquid jet pump. The designed and constructed three models of crystallizers were subject to various examinations and tests.

It has been shown in model tests that the description of the jet pump operating in the crystallizer may be based on the characteristic of the jet pump used in hydraulic transport. It has been stated that the degree of ejection of the jet pump operating in a closed system depends exclusively on its dimensions and on the properties of solution and crystals, and it does not depend on the intensity of feeding solution rate. The optimal modulus of the jet pump corresponding to it ma-

ximal power efficiency - it depends solely on the required degree of ejection and physical properties of suspension and may be used as a basis for the choice of conditions guaranteeing a regular operation of the jet pump in the crystallizer. The distributions of liquid velocity in the separate zones of crystallizer have been determined with the use of a laser anemometer. A relatively intense back-flow observed some analyzed cross-sections has been recognized as being desired in crystallization process and influencing positively the operation of the apparatus.

Crystallization of sodium sulphate in the model crystallizers with liquid jet pump (with isohydric or adiabatic cooling) was satisfactory. The products obtained were characterized by a big size of grains ($\bar{L} = 0.6-1$ mm), coefficient of variation $CV = 40-50\%$, mean volume coefficient of the crystal shape $k_v = 0.72$. The crystals obtained in spinning bath were transparent without visible colours, small quantities of contaminants coming from the initial solution. Large sizes of crystals reduced at the same time the degree of salt caking.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ may be crystallized at relatively high densities of crystals in suspension ($220-350 \text{ kg Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ of suspension) and in short times of its retention in the crystallizer. The product of the average crystal sizes ($0.8-1.0$ mm) the requires retention time not exceeding 2 hrs. This creates advantageous conditions allowing a high yield of crystals from 1 m^3 of suspension.

Kinetic parameters of the process were obtained from the analysis of the distributions of crystal sizes of the product. It has been stated the crystal growth rate decreases with the increasing retention time, being practically independent of the content of solid phase in suspension and temperature of crystallization within the investigated ranges of their variations.

Experimental material and kinetic and hydraulic relations derived and determined allowed us to develop an algorithm for designing vacuum crystallizer with a liquid jet pump. Its prototype was designed for an industrial-scale recovery of sodium sulphate from spinning baths.

Results of investigations were in design of new crystallizers with jet pump and for a further improvement of their construction. A new concept of the set-up for crystallization of the said sodium sulphate from spinning bath was suggested.

Translated by R. Czaplińska

ПРОБЛЕМЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЗ ПРЯДИЛЬНЫХ ВАНЕН

Экономность сырья и энергии, возвращение сульфата натрия, характеризующегося соответствующей грануляцией и чистотой, а также охрана среды – это лишь некоторые пользы вытекающие из оптимального ведения регенерации прядильных ванен в текстильной промышленности. В настоящей работе представлено опыт решения этой проблемы.

Процесс кристаллизации сульфата натрия из многокомпонентных прядильных ванен подвергался точному анализу и идентификации. Установлено растворимости в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{ZnSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в пределе температур 283 – 298 К. На этой основе предельно пределы концентраций и температур, в которых посредством соответственно гетерогенной кристаллизации можно получить десятиводный сульфат натрия с большой производительностью. В лабораторных исследованиях установлено влияние свойств кристаллической системы и параметров процесса на качество получаемых продуктов. Обнаружено, что в благоприятных условиях десятиводный сульфат натрия кристаллизует в виде хорошо оформленных кристаллов, с нужной чистотой и ограниченной тенденцией к комкованию.

Растворы сульфата натрия характеризуются относительно большими значениями максимальных перенасыщений. Существенное влияние оказывает концентрация серной кислоты в растворе и температура. Увеличение их значений приводит к расширению границ метастабильной области. Также растворы прядильных ванен могут образовать системы, характеризующиеся довольно большими значениями максимальных перенасыщений.

Это создаёт полезные возможности контроля процесса кристаллизации $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ из этих ванен и позволяет получить продукты с большими средними габаритами кристаллов $\bar{L} = 0,6 - 1,2 \text{ мм}$. Формированию кристаллов с большими габаритами способствует присутствие в исходном растворе серной кислоты до концентрации 15 кг/100 кг H_2O и сульфата цинка до концентрации 2 кг/100 кг H_2O , а также органических добавлений 0,01 – 0,04% мас. , опирающихся на продукты присоединения окиси этилена к насыщенным алифатическим спиртам или амидам жирных кислот. Эти добавки, вводимые в суспензии кристаллов продукта, понижают также степень комкования солей. Похоже действуют аммониевые соли типичных неорганических кислот и безводный сульфат натрия, который, смешанный с продуктом, предупреждает его комкование.

Полученные опытные данные представлено в форме корреляционных зависимостей, количественно описывающих исследуемый процесс.

Для практической реализации процесса кристаллизации $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ многокомпонентных растворов разработано оригинальный кристаллизатор постоянного действия, работающий в условиях вакуумметрического давления, в котором внутренняя циркуляция принуждается жидкостным эжектором. Сделано проект и выполнено три модели кристаллизатора, которые подвергались разнообразным исследованиям и тестовым пробам.

В модельных исследованиях обнаружено, что для описания эжектора, работающего в кристаллизаторе, можно принять характеристику эжектора для гидравлического транспорта. Установлено, что степень эжекции эжектора, работающего в замкнутой системе, зависит исключительно от его габаритов, а также от свойств раствора и кристаллов, не зависит, в свою очередь, от напряжения нагнетания раствора, питающего эжектор. Оптимальный

эжекторный модуль, отвечающий его максимальному промышленному коэффициенту полезного действия, зависит лишь от требуемой степени эжекции, а также от физических свойств суспензии и может стать основой подбора условий, гарантирующих правильную работу эжектора в кристаллизаторе.

При употреблении лазерного анемометра определено распределение скоростей жидкости в отдельных зонах кристаллизатора. В части анализируемых разрезов отмечено выступание относительно интенсивного возвратного течения. Оценено, что это явление можно считать желательным в процессе кристаллизации и в общем полезно влияющим на работу самого устройства.

В модельных кристаллизаторах с жидкостным эжектором с изогидрическим или адиабатическим охлаждением кристаллизация десятиводного сульфата натрия проходила удовлетворительно. Полученные продукты характеризовались: большим средним габаритом зёрен $\bar{L} = 0,6 - 1,0$ мм, коэффициентом вариантиности $CV = 40 - 50\%$, средним объёмным коэффициентом формы кристаллов $k_v = 0,72$.

Кристаллы солей, получаемые из прядильной ванны были прозрачны, без заметных отенков и характеризовались малым количеством загрязнений, происходящих из маточного раствора. Большой габарит кристаллов ограничил одновременно комкования солей.

Кристаллизацию $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ можно провести при относительно больших плотностях кристаллов в суспензии $220 - 350 \text{ kg } Na_2SO_4 \cdot 10H_2O/m^3$ суспензии и кратких временах её пребывания в кристаллизаторе. Полученные продукты, характеризующиеся средним габаритом кристаллов $0,8 - 1,0$ мм требует времени пребывания не больше 2 часов. Это создаёт полезные возможности получения большой производительности кристаллов из 1 m^3 суспензии.

Из анализа распределения габаритов кристаллов полученных продуктов определено кинетические параметры процесса. Установлено, что быстрота увеличения кристаллов уменьшается вместе с увеличением времени пребывания, в свою очередь, она практически не зависит от содержимости постоянной фазы в суспензии и температуры кристаллизации в исследуемом пределе их варианности.

В опоре на собранный опытный материал, а также выведенные и установленные кинетико-гидродинамические зависимости разработано алгоритм вычисления кристаллизатора, работающего в условиях вакуумметрического давления, с жидкостным эжектором. На основе этого сделано проект его прототипа для промышленного возвращения сульфата натрия из прядильных ванн.

Результаты исследований использовано для проектирования кристаллизаторов с жидкостным эжектором и дальнейшего усовершенствования их конструкции.

Предложено новую концепцию оборудования для кристаллизации десятиводного сульфата натрия из прядильных ванн. Разработанные четыре проекта оборудований составляют конкретное предложение для текстильных заводов.

SPIS TREŚCI

1. Wstęp	6
2. Cel i zakres pracy	7
3. Wprowadzenie literaturowe	9
3.1. Krystalizacja masowa z roztworów	9
3.1.1. Podstawy teoretyczne procesu	9
3.1.2. Podstawy projektowania krystalizatorów	12
3.2. Regeneracja kąpieli przedziałniczych	16
3.3. Ważniejsze wnioski wynikające z przeglądu literatury	20
4. Charakterystyka układu krystalizacyjnego	21
4.1. Właściwości siarczanu sodowego	21
4.2. Oznaczenie rozpuszczalności w układzie $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	23
4.2.1. Wyniki pomiarów	24
4.2.2. Omówienie wyników	27
5. Badanie wpływu niektórych czynników na proces krystalizacji $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ i jakość otrzymywanego produktu	28
5.1. Metodyka badawcza	28
5.2. Szerokość obszaru metastabilnego	30
5.3. Liniowa szybkość wzrostu kryształów	33
5.4. Charakterystyka produktu krystalicznego	36
5.4.1. Rozmiar kryształów	36
5.4.2. Kształt kryształów	37
5.4.3. Jednorodność	39
5.4.4. Czystość produktu	40
5.4.5. Zbrylanie	41
5.4.5.1. Wpływ rozmiaru kryształów	42
5.4.5.2. Wpływ wilgoci i kwasu siarkowego	42
5.4.5.3. Dodatki zapobiegające zbrylaniu się $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$	44
5.4.5.4. Próby przemysłowe	46
5.5. Środki powierzchniowo czynne w układzie krystalizacyjnym	47
5.6. Podsumowanie wyników badań	51
6. Podciśnieniowy krystalizator ze strumienicą cieczową	51
6.1. Opis rozwiązania konstrukcyjnego	55
6.2. Stopień ejekcji strumienicy	57
6.3. Układ strumienicowo-pompowy	62
6.4. Rozkłady prędkości cieczy w poszczególnych strefach krystalizatora	68
7. Krystalizacja dziesięciowodnego siarczanu sodowego w modelowym krystalizatorze ze strumienicą cieczową	74
7.1. Krystalizacja z chłodzeniem przeponowym	74
7.1.1. Stanowisko badawcze	74
7.1.2. Kinetyka procesu	76
7.1.3. Produkt krystaliczny	80

7.2. Krystalizacja pod zmniejszonym ciśnieniem	81
7.3. Omówienie wyników	86
8. Algorytm obliczania podciśnieniowego krystalizatora ze strumienicą cieczową	87
8.1. Dane wejściowe	88
8.2. Badania laboratoryjne i modelowe	89
8.3. Obliczenia wstępne	90
8.4. Wielkości charakteryzujące ruch względny kryształów i roztworu	91
8.5. Obliczanie rozmiarów strumienicy	92
8.6. Podstawowe rozmiary aparatu zapewniające ciągłą i stabilną pracę	94
8.7. Pozostałe rozmiary krystalizatora	96
8.8. Dobór pompy cyrkulacyjnej	97
8.9. Uwagi końcowe	97
9. Inne konstrukcje krystalizatorów ze strumienicą cieczową	99
9.1. Podciśnieniowy krystalizator ze strumienicą cieczową i odbiorem klasyfikowanego produktu	99
9.2. Wielokomorowy krystalizator podciśnieniowy ze strumienicami mieszającymi	102
10. Zastosowanie praktyczne wyników badań	104
11. Podsumowanie	110
12. Literatura	119

CONTENTS

1. Introduction	6
2. Purpose and scope of the paper	7
3. Review of literature	9
3.1. Mass crystallization from solution	9
3.1.1. Theoretical principles of the process	9
3.1.2. Fundamentals of crystalizers designing	12
3.2. Regeneration of spinning baths	16
3.3. More important conclusions resulting from the review of literature	20
4. Characteristics of the crystallization system	21
4.1. Properties of sodium sulphate	21
4.2. Determining of solubility in the system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	23
4.2.1. Results of measurements	24
4.2.2. Discussion of results	27
5. Investigations on the influence of some factors on $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ crystallization and on the quality of the obtained product	28
5.1. Methods of investigations	28

5.2. Range of the metastable region	30
5.3. Crystal growth rate	33
5.4. Characteristics of crystalline product	36
5.4.1. Size of crystals	36
5.4.2. Shape of crystals	37
5.4.3. Homogeneity	39
5.4.4. Purity of product	40
5.4.5. Caking	41
5.4.5.1. The effect of crystal size	42
5.4.5.2. The effects of water content and sulphuric acid	42
5.4.5.3. Additives preventing caking of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	44
5.4.5.4. Full-scale experiments	46
5.5. Surface active agents in crystallization system	47
5.6. Results of investigations	51
6. Vacuum crystallizer with liquid jet pump	51
6.1. Description of constructional solution of crystallizer	55
6.2. Degree of ejection of the jet pump	57
6.3. Jet pump system	62
6.4. Liquid velocity profiles in the different regions of crystallizer	68
7. Crystallization of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in a model crystallizer with jet pump	74
7.1. Crystallization with surface cooling	74
7.1.1. Experimental set-up	74
7.1.2. Process kinetics	76
7.1.3. Crystalline product	80
7.2. Crystallization under reduced pressure	81
7.3. Discussion of results	86
8. Algorithm for the calculation of a vacuum crystallizer with jet pump	87
8.1. Input data	88
8.2. Laboratory and model tests	89
8.3. Preliminary calculations	90
8.4. Quantities characterizing relative motions of crystals and solution	91
8.5. Calculation of the jet pump dimensions	92
8.6. Basic dimensions of the apparatus ensuring a continuous and stable operation	94
8.7. The remaining dimensions of crystallizer	96
8.8. Choice of circulation pump	97
8.9. Final remarks	97
9. Other designs of crystallizer with liquid jet pump	99
9.1. Vacuum crystallizer with jet pump and the receipt of classified product	99
9.2. Multi-chamber vacuum crystallizer with stirring jet pumps	102
10. Application of the results of investigations	104
11. Conclusions	110
12. References	119

PRACE NAUKOWE INSTYTUTU TECHNOLOGII NIEORGANICZNEJ
I NAWOZÓW MINERALNYCH
(wydane w latach 1980—1985)

Nr 17, Monografie nr 5, H. Górecki, <i>Bezodpadowe metody przetwarzania surowców fosforowych</i> , Wrocław 1980	44,—
Nr 18, Monografie nr 6, A. Kołaczkowski, <i>Samorzutny rozkład saletry amonowej</i> , Wrocław 1980	34,—
Nr 19, Konferencje nr 8, <i>Rozwój laboratoryjnych i przemysłowych metod badań korozyjnych</i> , Wrocław 1980	33,—
Nr 20, Monografie nr 7, S. Zieliński, <i>Kinetyczne aspekty krystalizacji gipsu w procesach wytwarzania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego</i> , Wrocław 1981	42,—
Nr 21, Monografie nr 8, E. Kotuła, <i>Fizykochemiczne podstawy produkcji mocznika. Równowaga ciecz-para w procesach kondensacji i absorpcji</i> , Wrocław 1982	45,—
Nr 22, Konferencje nr 9, <i>Bezpieczeństwo i postęp techniczny w technologii nawozów saletrzanych</i> , Wrocław 1981	15,—
Nr 23, Monografie nr 9, J. Głuszek, <i>Rôle des films dans le processus de corrosion sous contrainte des aciers inoxydables 18—10 dans les solutions chlorurées chaudes</i> , Wrocław 1982	70,—
Nr 24, Konferencje nr 10, <i>Chemical technology. Chemical cybernetics</i> , Wrocław 1982	96,—
Nr 25, Konferencje nr 11, <i>Prace rozwojowe dla przemysłu kwasu fosforowego, soli fosforowych i nawozów mineralnych</i> , Wrocław 1984	220,—
Nr 26, Monografie nr 10, J. Zabrzęski, <i>Erozja katalizatorów platynowo-rodowych w procesie utleniania amoniaku</i> , Wrocław 1985	140,—
Nr 27, Konferencje nr 12, <i>Korozja i ochrona przed korozją. Badania i praktyka</i> , Wrocław 1985	250,—
Nr 28, Konferencje nr 13, <i>Sadze techniczne. Zastosowanie i substytucja sadz</i> , Wrocław 1985	300,—
Nr 29, Konferencje nr 14, <i>Odzyskiwanie uranu z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego</i> , Wrocław 1985	240,—

Cena zł 150,—

Subscription should be sent (at any time of the year) to:

„Ars Polona”

Krakowskie Przedmieście 7, 00-068 Warszawa

or OR PAN, 00-901 Warszawa, PKiN, POLAND

Bank account number: NBP, VIII OM Nr 1550-6-81574 Warszawa/Poland

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej

ma stałe na składzie Księgarnia Wr 49

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

oraz Wojewódzka Księgarnia Techniczna

ul. Świdnicka 8, 50-067 Wrocław

ISSN 0084-2907