

(19)中华人民共和国专利局

(11)公开号 CN 1039972A



# (12)发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89106365.X

[51] Int.Cl<sup>3</sup>  
B01D 9/02

(43) 公开日 1990年2月28日

[22]申请日 89.7.29

[30]优先权

[32]88.7.29 [33]FR [31]8810402

[71]申请人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72]发明人 莱昂·尼南

莱奥波德·迪特里

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 戎斌庄 杨厚昌

C01D 3/04

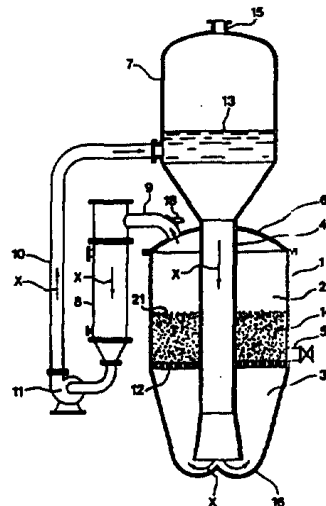
说明书页数: 7 附图页数: 4

[54]发明名称 无机物的结晶方法和设备

[57]摘要

本文介绍无机物的结晶方法和设备,其中,迫使该物质的过饱和溶液穿过分布器(12)后,通过流态化床(14)反应器(2)循环。该分布器保持在某一温度,在该温度下,过饱和溶液的浓度低于或等于相应的饱和溶液浓度。

本发明适于氯化钠结晶。



(BJ)第1456号

< 17 >

## 权 利 要 求 书

---

1.一种无机物的结晶方法，其中，采用使溶于溶剂的待结晶物质的过饱和溶液流通过结晶床，其特征在于：采用被通过分布器的过饱和溶液流流态化的结晶床，该分布器安置在结晶床的下面，并且保持在某一温度，在该温度下，该过饱和溶液的浓度不超过相应的饱和溶液浓度。

2.根据权利要求1所述方法，其特征在于：在过饱和溶液的溶剂中，无机物质的溶解度随温度而增加的情况下，分布器保持的温度高于过饱和溶液的温度。

3.根据权利要求1或2所述方法，其特征在于：先加热所收集的脱离所述床的结晶母液，将无机物的补充量加入其中，其加入量等于该床中已结晶无机物的量，然后冷却所得到的混合物，重新制成过饱和溶液。

4.根据权利要求3所述方法，其特征在于：为冷却该混合物，使它减压部分蒸发，将等于蒸发掉的溶剂量加到所述母液中。

5.根据权利要求4所述方法，其特征在于采用氯化钠结晶床和氯化钠饱和水溶液。

6.根据权利要求1至5的任一项所述方法实施无机物结晶的设备，该设备包括：一直立筒式壳体(1)；一轴向置于壳体内的竖管(4)，在其紧靠底部(16)处是开口的，以便在壳体内限定环形室(2, 3)；一个待结晶物质过饱和溶液的供料装置(7)，所述竖管在其顶端与该装置连接，其特征在于：流态化床反应器的分布器12将环形室(2, 3)分成过饱和溶液入口的下进料室(3)和形成流态化床反应器的上结晶室，该分布器装有恒温器。

7.根据权利要求6所述设备，其特征在于结晶室(2)的横截面从

底向上、朝流态化床的自由表面(21)上方扩大。

8. 根据权利要求6 或7 所述设备，其特征在于：上结晶室(2) 包括管子(9)，用以朝再热器(8) 排除结晶母液，所述再热器与形成供过饱和溶液装置(7) 的减压室连通。

9. 根据权利要求6 至8 的任一项所述设备，其特征在于所述分布器(12)由一些垂直喷管连接两块水平板所组成，所述喷管穿过这两块平板，该平板安装在所述竖管(4) 和筒式壳体(1) 的壁之间，以限定与形成恒温器的传热流体源相连的室。

10. 根据权利要求5 所述方法获得的氯化钠晶体，其形状为小球状，直径大于3mm 。

无机物的结晶方法和设备

本发明涉及无机物的结晶方法，即采用使待结晶物质的过饱和溶液通过该结晶床。

众所周知，“Oslo”结晶器是用于无机物结晶的（参见British Chemical Engineering, August 1971, Vol. 16, No.8, Pages 681至685; The chemical Engineer, July/August 1974, Page 443-445

英国专利GB-A-418,349号）。这种现有设备包括一直立的圆筒形容器和一轴向置于容器内的竖管，该竖管紧靠容器底部处是开口的；因此，还包括由竖管和容器的圆筒形壁构成的直立式圆环形室。在使用这种现有设备中，结晶床应用于环形室，使要求结晶物质的过饱和溶液（如氯化钠过饱和水溶液）通过该室。由竖管引进这种溶液，使之靠近容器底部以径向进入环形室，使床内晶体进行全面循环，即包括沿容器壁向上移动和沿竖管向下移动。

就这种现有设备而言，目的在于生产球状的均匀结晶颗粒，其平均直径可受适当选择设备尺寸和操作条件所控制。但是，实际上这种现有设备不适于获取大的球状颗粒，究其原因，主要是这些颗粒在结晶床内产生磨损及进行全面循环之故。尤其是在氯化钠的结晶情况下，所产生的球状颗粒直径不可能大于2或3mm。此外，磨损的作用导致由结晶母液夹带出床层的细粒成分增加，因此，结晶母液进入设备再循环之前，必须进行分离。

本发明的目的在于克服这一缺点，提供一种新的方法，一方面能结晶出球状大直径颗粒，另一方面能减少细粒的形成。

所以，本发明涉及无机物结晶方法，其中，采用使待结晶物质的过饱和溶液流通过的结晶床。该结晶床被通过分布器的过饱和溶液流

态化，所述分布器安置在结晶床的下面，并且保持在某一温度，在该温度下，过饱和溶液的浓度不超过相应的饱和溶液浓度。

根据本发明方法，床内的晶体对于过饱和溶液去过饱和的无机物的结晶起了晶种作用。它们一般是小而均匀的无机物晶体，用于结晶。

过饱和溶液的过饱和程度取决于各种参数，特别是取决于无机物的性质、温度和可能存在的固体或溶解的杂质。在实际操作中，别的各种因素都是相同的，因此提供最大过饱和程度是有益的，虽然这必需限于避免在结晶设备的壁、晶体床的上游，以及溶液内原有和补加晶种上产生意外的结晶。

对用来获取过饱和溶液的装置并不苛求。过饱和溶液的获得，可通过改变温度或部分蒸发预先饱和的待结晶物质溶液而实现。

对溶液中的溶剂要求并不高，一般最好用水。

对过饱和溶液的温度要求也不严格，但是，实际上显然是溶液温度越高，床内晶体生长速度也相应越快。然而，可取的是，在结晶室的正常压力下，溶液温度应保持低于其沸点。例如，该方法在用于氯化钠结晶的情况下，于温度50至110℃之间，使用过饱和程度为0.3至0.5g/kg的氯化钠水溶液是有利的，过饱和程度表示相对于相应的饱和溶液的量来说为该无机物的超过量。

按照通用的定义，本发明的结晶床是一种流态化床（参见Givaudon, Massot和Bensimon的“Précis de genie chimique”（化学工程摘要）卷1, Berger-Levrault, Nancy-1960, pages 353至370）。按照流态化床反应器的通用技术，使过饱和溶液流通过安置在结晶床下面的分布器，以使该床流态化。分布器是流态化床的一个重要部件，它的作用是将溶液流分成许多股（最好是平行和垂直的）细液流；当在其上另施加一给定压力降时，可按根据该床尺寸、形成该床的颗粒性

质和溶液性质进行控制(Ind. Eng. Chem. Fundam. -1980-19-G.P. Agarwal and others-"Fluid mechanical description of fluidized beds. Experimental investigation of convective instabilities in bounded beds" -pages 59 至66; John H.Perry-Chemical Engineers' Handbook-4th edition -1963-McGraw-Hill Book Company - pages 20.43至20.46)。例如,分布器可以是一种冲有均匀间隔小孔、网格或水平网眼的水平板,或者是一些垂直喷嘴的组合件。

按照本发明,分布器保持恒温,在该温度时,过饱和溶液的浓度低于或等于相应饱和溶液的浓度。换言之,在本发明方法中,分布器的温度不同于分布器上游过饱和溶液的温度。分布器温度的选择,应使所述过饱和溶液的浓度低于或至多等于在该分布器温度下是稳定的饱和溶液的浓度(就相同的单一无机物和相同的单一溶剂作为过饱和溶液而言)。这样,避免了无机物在分布器上的结晶。分布器温度的选择是严格的,它取决于用来结晶的无机物的性质、溶液中的溶剂和过饱和程度。因此,就物质在溶剂中的溶解度随温度增加的情况(如氯化钠或氯化钾的水溶液)而言,分布器的温度必需高于过饱和溶液的温度。当物质在溶剂中的溶解度与温度成反比时(如碳酸钠一水合物的水溶液),分布器温度必需低于过饱和溶液的温度。此外,分布器温度的选择应根据需要决定,以使开始与分布器接触的过饱和溶液不致发生温度的过度变化,因为这会使其过饱和度大大下降。因此,必须控制分布器的温度,使分布器中的溶液流发生的温度变化不能使它完全去过饱和。实际上,在每一具体情况下都必需确定分布器的温度,尤其应根据溶液过饱和度和所需生产效率来确定温度。该分布器温度的选择还取决于如下多种因素,例如分布器的传热系数、溶液的流速和温度、及其比热。就每一具体情况而言,通过计算和实验不难确定分布器最佳温度。

在结晶床下游收集基本饱和的母液。这种母液经处理后，可进入过程再循环，实现过饱和状态。为此，在本发明方法的最佳实施例中，先加热结晶床下游收集的母液，将补充的无机物加入其中，其加入量等于该床中已结晶无机物的量，然后，冷却得到的混合物，重新制成过饱和溶液。本方法这一实施例尤其适用于在溶剂中溶解度与温度成正比变化的无机物质。该母液的加热必需足以使上述所有补充的无机物均溶于其中。使该混合物在热交换器中循环，或使其减压，部分蒸发，由此可冷却该混合物。当通过减压实施冷却时，应将补充溶剂加到母液中，以补偿被减压蒸发掉的量。

本方法的另一最佳实施例特别适用于在溶剂中溶解度与温度成反比变化的无机物质。在本实施例中，将在床下游收集的母液冷却，将等于已结晶量的无机物的补充量加入其中，然后加热，重新制成过饱和溶液。

本发明还涉及按照本发明方法结晶无机物用的设备，该设备包括：一直立筒式壳体；一轴向置于壳体内的竖管，该竖管紧靠壳体底部处是开口的，以便在壳体内限定环形室；一个待结晶物质的过饱和溶液供料装置，所述竖管在其顶端与该装置连接；一个分布器，该分布器将环形室分布过饱和溶液入口的下进料室和形成流态化床反应器的上结晶室，该分布器装有恒温器。

在本发明设备中，恒温器的作用是使分布器的温度保持在恒温，根据所用过饱和溶液的性质进行控制，以避免无机物质与分布器接触产生的自然结晶。因此，恒温器可包括分布器的加热或冷却装置，这取决于该设备是否用来处理具有如下性质的过饱和溶液，即：该溶液的溶解度是随温度增加而增加，还是随温度增加而减少。

在本发明设备的最佳实施例中，该分布器由一些垂直的或非垂直的喷管连接两块水平板所组成，喷管穿过这两块平板，该平板与竖管

和筒式壳体壁连接，以限定与形成恒温器的传热流体（例如水或蒸气）源相连的室。

在本发明方法和设备中，流态化床起双重作用，首先，它形成结晶环境，其次，它对晶体粒度分类，在床内按同等粒度自行分层。

按照本发明的方法和设备，可以使无机物结晶成近似球状的均匀颗粒，一般是单粒小球，这意味着它们是单独的非聚结块的无机物质。本发明方法和设备特别有利于生产单粒小球状氯化钠晶体，其直径大于3mm，例如3至30mm。采用欧洲专利EP-A-162,490号(Solvag和Cie)中介绍的技术，直径为5至10mm的氯化钠晶体，有利于用来生产不规则颗粒型、看上去是半透明和透明的盐。

参照附图，通过以下叙述揭示本发明的各个特征和细节。

图1表示本发明设备的最佳实施例的纵截面；

图2表示图1所示设备的节点放大图；

图3和4是按照本发明方法制取的氯化钠颗粒，是1/1比例的摄影复制件。

图1所示设备是按本发明改进的“Oslo”型结晶器，它包括一直立筒式壳体1，其中，轴向设置一下部扩大的竖管4，这样，在壳体1内由竖管4限定了环形室，该室包括圆筒形上部区2和截头圆锥体下部区3，该下部区的底16的轮廓是绕轴中心锥的复曲面。壳体1用盖6封闭，管4穿过盖6通到减压室7。再热器8通过管9、10和循环泵11连接在上部区2的顶部和减压室7之间。

按照本发明，上部区2用来容纳结晶床14，并用作流态化床反应器。为此，用流态化床反应器的分布器12将上部区2与下部区3分开。在图1所示设备中，环形上部区2形成结晶室，环形下部区3用作要求结晶的无机物质过饱和溶液的进料室。

图1所示设备尤其适用于将氯化钠结晶成小球状。为此，对本设



备充注氯化钠水溶液至减压室7内水平面13，以便结晶室2满溢。结晶室还包括位于分布器上方的氯化钠晶体床14。

当本设备操作时，氯化钠水溶液通过泵11按箭头X方向循环，通过管9离开室2，该氯化钠饱和溶液经过再热器8，从而提高了温度，然后，进入减压室7，在室内减压，部分蒸发，导致冷却和过饱和。通过减压室7的顶部管口15排除所释放的水蒸汽。过饱和水溶液在管4内垂直流下，沿复曲面16径向进入室3，然后通过分布器12，进入结晶床14，按本发明使之流态化。该溶液在穿过流态化床14的同时，逐渐去过饱和。床14的晶体从而生长，并自行按它们的粒度分成水平层。大粒度组分朝床的底部移动，通过排放管5以固定间隔时间被排除。在室2顶部得到的结晶母液是氯化钠饱和（或微量过饱和）的水溶液，它通过管9进入再热器8进行再循环，借助管18把补充的氯化钠饱和水溶液加到管9中，该补充的氯化钠水溶液用来补偿床14中已结晶的氯化钠的量和减压室7内由蒸发除去的水量。

当本设备按以上所述方法使用时，对分布器12进行加热，以使其与溶液接触的壁处在高于分布器12的上游、下部区3内过饱和溶液的温度下。

分布器12可用任何适宜的方法进行加热。

图2表示分布器12的最适宜实施例。分布器12由许多短喷管17和连接两块被喷管穿过的水平板18所组成。该板18安装在竖管4和上室2圆筒形壁之间，以使它们限定被喷管17穿过的矮环形室19。两根管子20可使传热流体（如蒸汽）通过室19循环。

在图1和2所示的设备中，以加热分布器12时所采用的相同条件对底部16进行加热，为此，底16可用承载热流体（一般为蒸汽）的外套复盖。

在图1所示的设备中，结晶室2的周壁是筒形的，以便室2在其

整个高度范围内具有均匀横截面。

在本发明的一个特定实施例（未图示）中，结晶室2的成形，应使它的横截面从底向上、朝流态化床14的自由表面21上方扩大。在本发明这一实施例中，该结晶室上部区扩大的目的，在于使流态化床14上方的溶液速度低于在室3中流动的速度。这样就制止了在分布器12下方的室3中产生的干扰流态化床的现象。就流态化床部分14而言，它限定在分布器12和床的自由表面21之间，结晶室2的横截面从底向上可以是均匀的，或逐渐减小。

在本发明设备的另一实施例（图中未示）中，为保留夹带在离开壳体1溶液中细晶体而设计的装置安装在管子9中，该装置可由沉降室或旋风分离器构成。

下述实例用来说明本发明。

将约3000kg平均直径为0.5至2mm的氯化钠晶体的结晶床装入上述图1和2所示类型设备的结晶室(2)内。分布器12用120℃蒸汽流加热，将约110℃氯化钠过饱和溶液引入进料室(3)，用足以向上的速度推进，以流化结晶床(14)。处于床底的水溶液过饱和度约为0.4g/kg。在再热器(8)中处理所收集的脱离该床的母液，在再热器中，母液的温度约上升1℃，然后输送到减压室(7)内，经减压控制其温度至约110℃，产生原有的过饱和度(0.4g/kg)，然后，该过饱和溶液通过如上所述的竖管(4)，进入进料室(3)。

以正比于预期生产效率的速度，在该床的底部连续抽取晶体。与此同时，将补充的氯化钠饱和水溶液引入再热器(8)，补充的量用以补偿从床抽取的氯化钠和由减压除去的水蒸汽。

图3和4的摄相表示在该实验的两个连贯步骤中获得的晶体。这些晶体近似球状单粒氯化钠，其直径大体上为10至15mm(图3)和18至23mm(图4)。

图 1

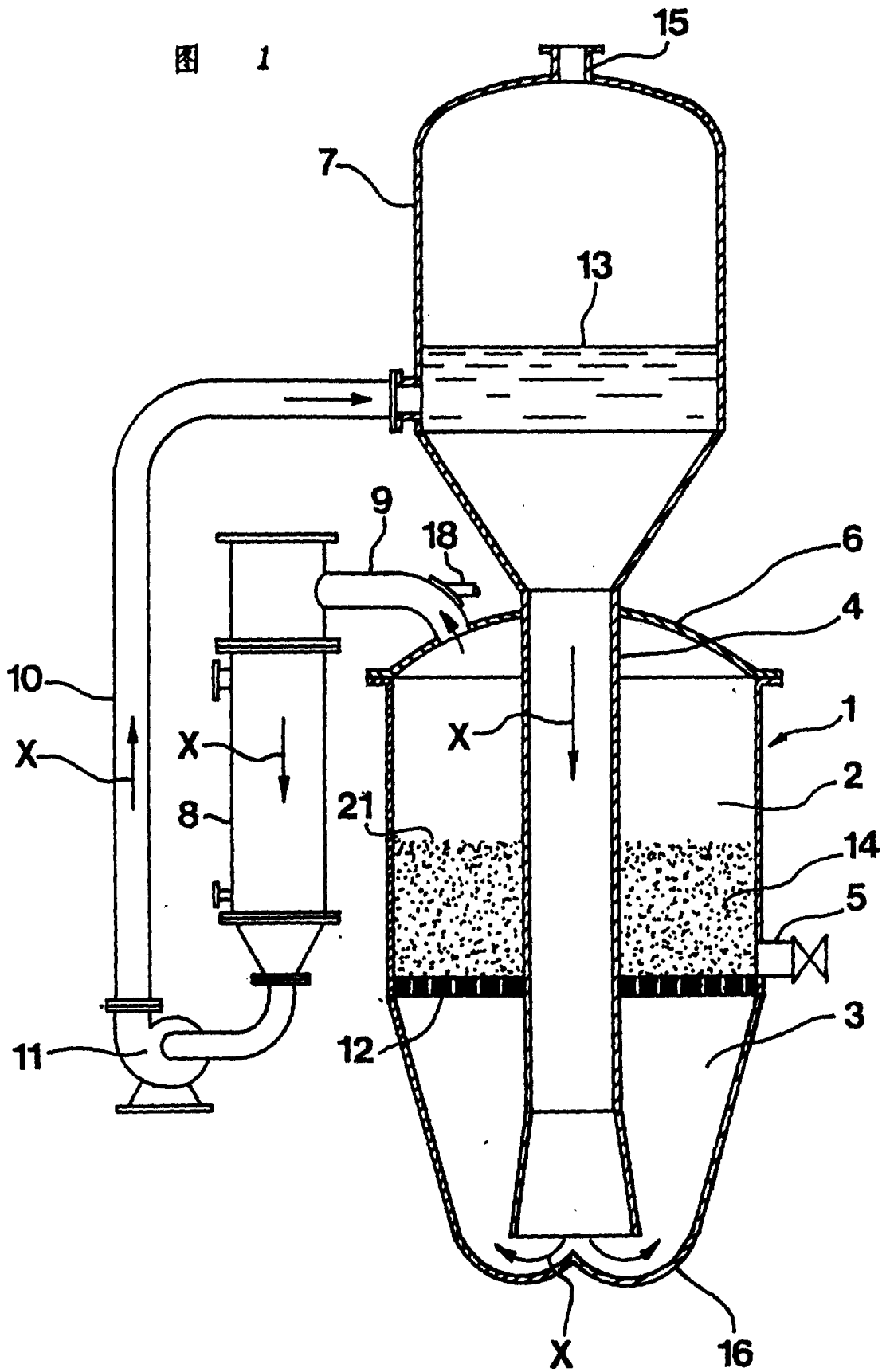


图 2

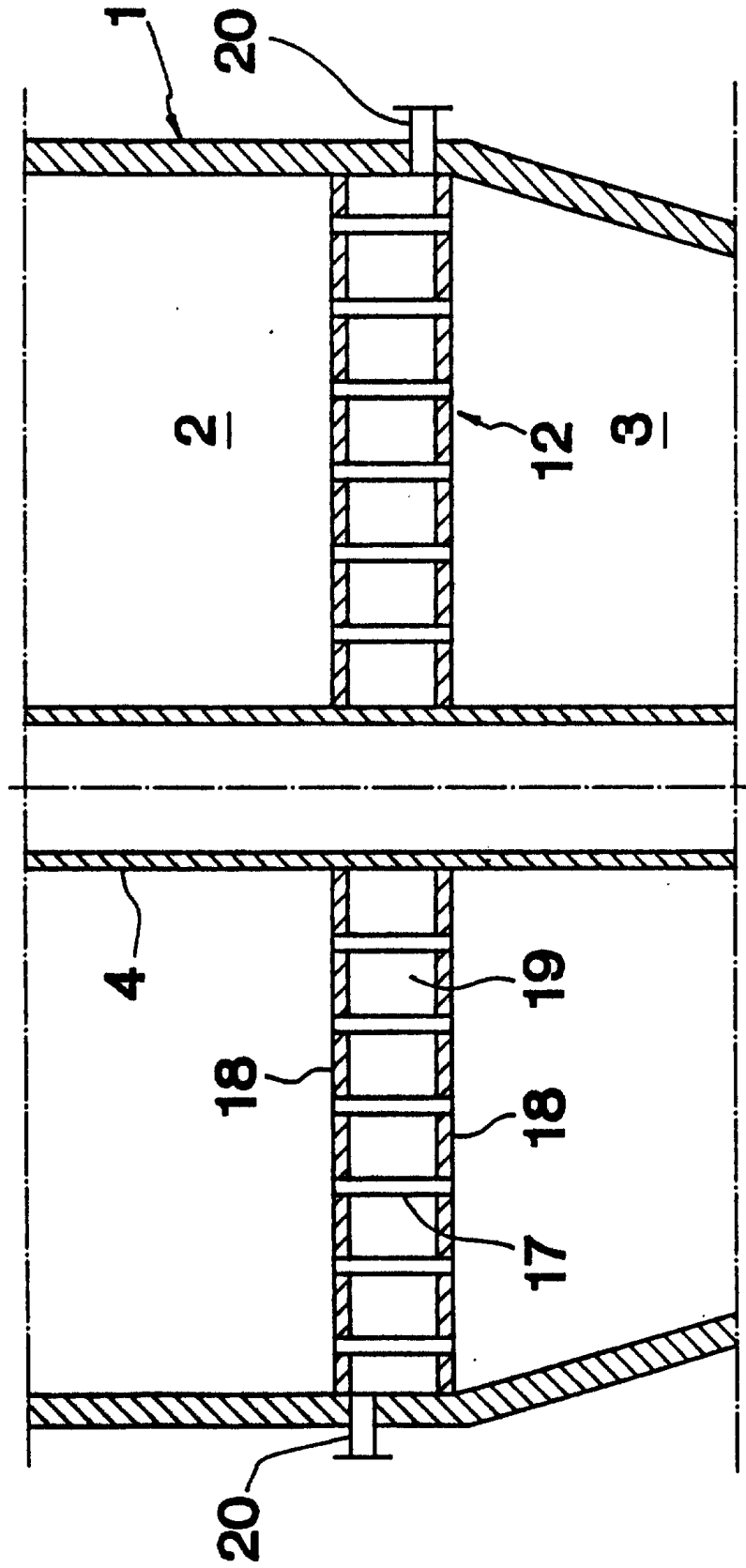


图 3

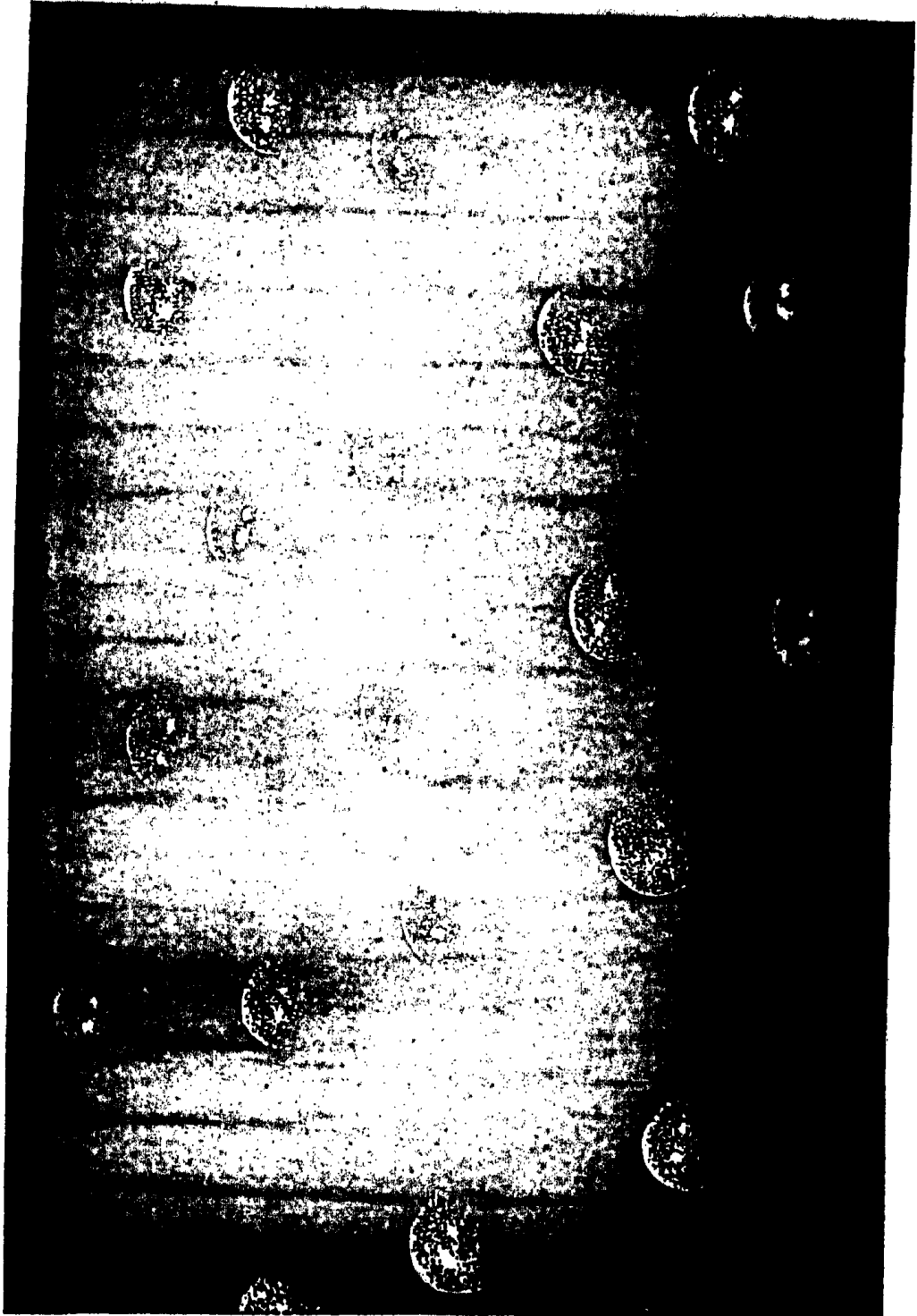


图 4

