

26 Krystalizace

Hlavní cíle kapitoly: Seznámit s uplatněním krystalizace, s typy krystalizátorů, vyložit bilanční rovnice a mechanismus krystalizace.

Požadované znalosti: Rozpustnost pevných látek v kapalinách, přesycení.

Krystalizace se nejprve probírá kvalitativně, uvádí se její uplatnění a popisují se některé typy krystalizátorů. Následuje výklad rovnováhy a přesycení, materiálové bilance a bilance entalpie. V dalších částech kapitoly se probírá mechanismus tvorby a růstu krystalů a kinetika krystalizace.

26.1 Úvod

Pojem krystalizace zahrnuje tvorbu krystalů z páry (tvorba sněhových krystalů), z taveniny (výroba velkých krystalů) a z kapalného roztoku. Zde se budeme zabývat krystalizací z kapalných roztoků.

Výrobci dodávají na trh četné produkty v krystalické formě. Její výhoda spočívá v tom, že se krystalizací produkt zbavuje příměsí obsažených v roztoku (pokud nevznikají směsné krystaly) a kromě toho je krystalická forma vhodná pro skladování a transport produktu. Je snaha dosáhnout co největší hodnoty podílu látky přešlé z roztoku do krystalické formy, tj. výtěžku krystalů a čistoty krystalického produktu. Zároveň však hraje roli vzhled krystalů a jejich rozměrová stejnorodost. Pro další zpracování, jako je filtrace, promývání, reakce s jinými látkami, transport a skladování, a také z hlediska prodeje je výhodné úzké rozmezí velikosti krystalů. Na to se bere ohled při konstrukci a provozu krystalizátorů.

Krystal je sám o sobě velmi čistý, ale ulpívá na něm matečný roztok, zejména když vznikají shluky krystalů (podobný jev nastává při vyluhování). Sušením krystalů obsahujících matečný roztok vzniká produkt znečištěný příměsmi obsaženými v matečném roztoku. Většina této kapaliny se proto odstraní filtrací nebo odstředováním a zbytek promytím čistým rozpouštědlem. Tento postup je tím účinnější, čím jsou krystaly větší a čím menší je rozptyl jejich velikosti.

Krystalizátory pracují vsádkově (např. v cukrovarnictví), ale častěji nepřetržitě. Podmínkou krystalizace je přesycený roztok, o kterém se bude podrobněji hovořit v odd.26.2.

Průmyslové krystalizátory lze dělit podle způsobu uvádění krystalů do styku s přesyceným roztokem^{*)}:

1. Metoda cirkulujícího roztoku je založena na protékání přesyceného roztoku fluidní vrstvou rostoucích krystalů a přesycení se využívá k tvorbě jader krystalů (nukleaci) a k růstu krystalů. Nasycený roztok se pak čerpá do chladicího či odpařovacího prostoru, kde se opět přesytí a vrací se do krystalizačního prostoru.

2. Metoda cirkulující suspenze čerpá roztok s krystaly jednak krystalizační, jednak přesycovací oblastí bez oddělování kapalně fáze od krystalů.

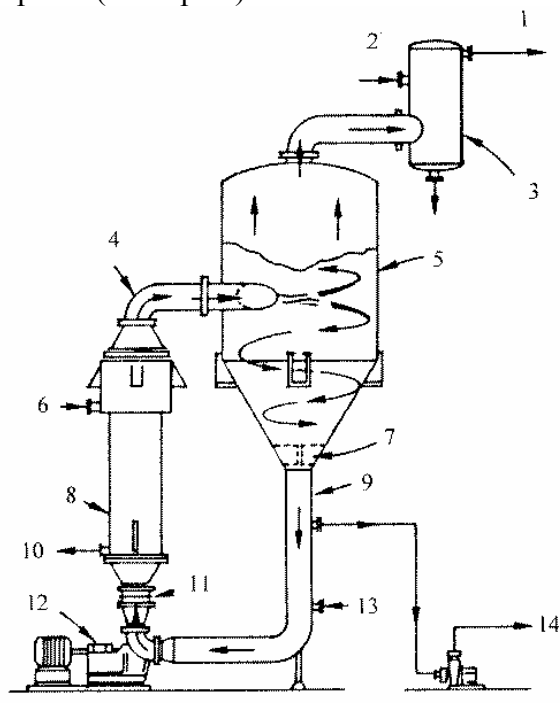
V obou metodách se v úseku mezi krystalizační a přesycovací oblastí přidává čerstvý roztok.

^{*)}Krystalizátory se dělí podle způsobu přesycování roztoku na ochlazovací, odpařovací a kombinované. S hlediska provozního tlaku existují atmosférické a vakuové krystalizátory.

Krystalizátor může obsahovat zařízení umožňující třídění krystalů, takže se v oblasti růstu krystalů udržují malé krystaly a jako produkt se odvádějí pouze ty, které dosáhly požadované velikosti. Ideálně by takový krystalizátor vyráběl krystaly jediné velikosti. Jiné krystalizátory udržují v krystalizační oblasti dobře promíchanou směs krystalů rozličné velikosti. V ideálním případě je pak rozložení velikostí krystalů v produktu shodné s rozložením v krystalizační oblasti.

V některých krystalizátorech se z krystalizační oblasti odstraňují drobné krystaly co nejrychleji po nukleaci. Účelem je zmenšit počet krystalizačních jader, aby se přesycení využilo spíše k růstu krystalů. Odváděná jádra (jejich hmotnost je malá) se znovu rozpouštějí a roztok se vrací do krystalizační oblasti.

Většina krystalizátorů využívá některého ze způsobů míchání ke zvětšení rychlosti růstu krystalů, dále k tomu, aby se přesycený roztok neoddělil od krystalů (neboť by v něm docházelo místo růstu krystalů k přílišné tvorbě jejich jader) a k tomu, aby zůstávaly krystaly v suspenzi. V krystalizační oblasti se používá vrtulových míchadel, často s trubicí usměrňující proudění a s narážkami (viz kap.12), jsou častá i cirkulační čerpadla dopravující kapalinu či suspenzi oblastí krystalizace a přesycování. Tento druhý způsob se nazývá nucená cirkulace. Předností nucené cirkulace s vnějším topením je to, že se dá propojit několik aparátů a využít entalpie vznikající páry k odpařování v následujícím krystalizátoru. Jedná se pak o vícečlennou krystalizační odparku (viz kap.18).



Obr. 26.1. Nepřetržitě pracující jednoduchý vakuový krystalizátor

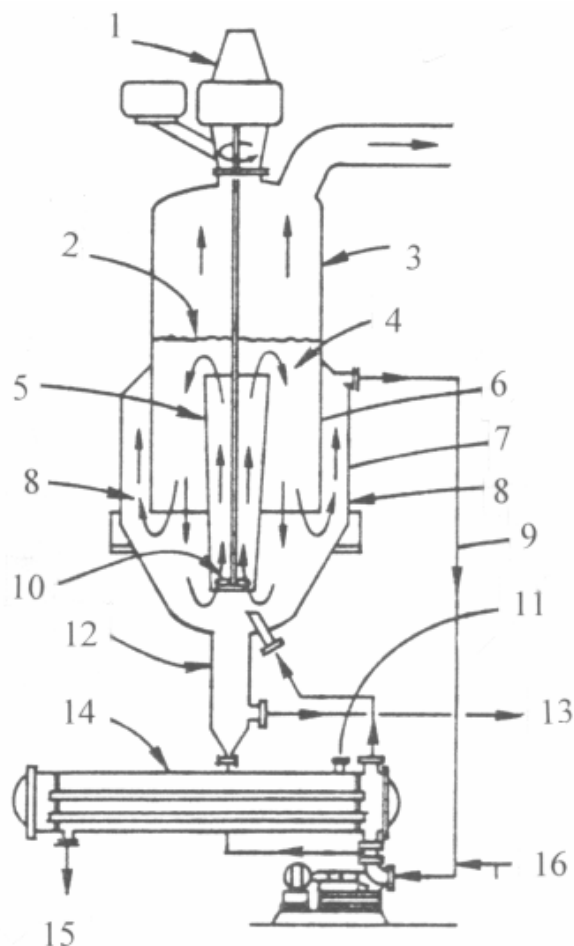
- 1-výstup nekondenzujícího plynu
- 2-vstup chladicí vody
- 3-barometrický kondenzátor
- 4-recirkulační potrubí
- 5-těleso krystalizátoru
- 6-parní injektor
- 7-tlumení víru
- 8-výměník tepla
- 9-oběhové potrubí
- 10-výstup kondenzátu
- 11-expanzní spoj
- 12-oběhové čerpadlo
- 13-přívod suroviny
- 14-odvod produktu

Většina současných krystalizátorů pracuje při tlaku, který je nižší než atmosférický a přesycování se dosahuje odpařováním za vakua. Takový krystalizátor je v původním a nejjednodušším uspořádání uzavřená nádoba, v níž se vakuum udržuje činností kondenzátoru, obvykle spojeného s parním ejektorem. Do aparátu se přivádí horký nasycený roztok při teplotě podstatně vyšší, než je teplota varu roztoku při tlaku v krystalizátoru. V krystalizátoru se udržuje stálý objem suspenze regulací výšky hladiny, a tím též zůstává dostatečný prostor nad hladinou pro vznikající páru a k oddělení strhovaných kapek. Přiváděný čerstvý roztok se odpařováním chladí a vlivem obou těchto procesů se přesycuje, takže probíhá nukleace a růst krystalů. Suspenze produkovaných krystalů se odebrá ze spodní části krystalizátoru. Teoretický výtěžek krystalů je úměrný rozdílu mezi koncentrací rozpuštěné látky v surovině a rovnovážnou koncentrací při podmínkách v krystalizátoru.

Obr. 26.1 schematicky znázorňuje nepřetržitě pracující jednoduchý vakuový krystalizátor. Je to vlastně odparka a je možné spojit několik členů dohromady a využít entalpie brýdové páry. Používá se paralelního zapojení (viz kap.18).

Roztok (13) přiváděný ke krystalizaci se v oběhovém potrubí (9) mísí se suspenzí obsahující matečný roztok a krystaly, která odtéká ze spodní kónické části tělesa krystalizátoru (5). Směs se vede do oběhového čerpadla (12) a výměníku tepla (8), kde se ohřívá a vrací se do tělesa krystalizátoru. Do něj vstupuje tangenciálně pod hladinou suspenze v krystalizátoru, která se tak udržuje v rotačním pohybu, což napomáhá odpařování z hladiny. Roztok se odpařováním ochlazuje a zároveň přesycuje. V přesyceném roztoku probíhá tvorba jader a růst krystalů. Část obíhající suspenze se odčerpává čerpadlem (14) do odstředivky, kde se dělí na krystalický produkt a matečný roztok, který se vrací do krystalizátoru.

Takovýto jednoduchý krystalizátor má některé nedostatky. Při malých tlacích v krystalizátoru má značný význam hydrostatický tlak sloupce kapaliny. Proto se musí horký roztok přivádět pod hladinu, má-li se odpařovat a ochlazovat. Jinak se nepřesytí a recirkuluje beze změny. Krystaly mají tendenci se usazovat u dna krystalizátoru, kde již není téměř žádný přesycený roztok. Aparát nepracuje dobře, jestliže suspenze není dostatečně promíchávána. Jeho konstrukce neumožňuje řízení tvorby jader, třídění krystalů nebo odstraňování přebytečných jader a velmi malých krystalů.



Obr. 26.2. Krystalizátor s usměrňovací trubicou typu Swenson

- 1-motor míchadla
- 2-vroucí hladina
- 3-těleso krystalizátoru
- 4-suspenze
- 5-usměrňovací trubka
- 6-prstencový prostor
- 7-vyčepěný matečný roztok
- 8-usazovací oblast
- 9-oběhové potrubí
- 10-vrtulové míchadlo
- 11-topná pára
- 12-oblast třídění
- 13-odvod produktu
- 14-tepelný výměník
- 15-kondenzát
- 16-vstup suroviny

Dokonalejší než jednoduchý vakuový krystalizátor je aparát s trubicou usměrňující proudění suspenze. Vrtulové míchadlo (10) umístěné v ose trubky vyvolává proudění směrem vzhůru a umožňuje řídit cirkulaci v krystalizátoru (3) (viz obr. 26.2.). Další cirkulační systém je vně tělesa krystalizátoru.

Využívá oběhového čerpadla a je v něm zařazen výměník tepla (14) a přívod suroviny (16). Blízko dna kónické spodní části krystalizátoru se odebírá suspenze obsahující produkt (13). Při zadaném přítoku suroviny je možné nezávisle měnit průtoky jak vnitřního, tak vnějšího oběhu, a nastavit podmínky tak, aby se dosáhlo požadovaného rozdělení velikostí krystalů.

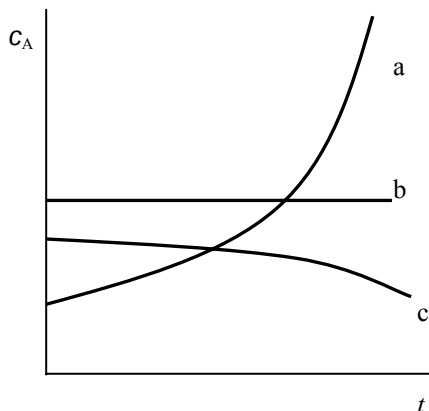
Krystalizátor s usměrňovací trubicí má část (12) obsahující fluidní vrstvu, v níž je možné třídit krystaly podle velikosti, a prostor s přepážkami (8) k odstraňování drobných krystalů. Určitý podíl obíhající kapaliny se čerpá do spodní části třídící oblasti (12) a odnáší z ní malé krystaly do krystalizační oblasti (4), kde zvětšují svou velikost. Z dolní části třídící oblasti se odvádí suspenze krystalů požadované velikosti (13) do filtru nebo odstředivky, kde se rozdělí na krystaly (produkt) a matečný roztok, který se vrací zpět do oběhu.

Přebytečná jádra se odstraňují v prstencovém prostoru (8), kudy proudí směrem vzhůru matečný roztok, který oddělí hrubší krystaly od jemných. Malé krystaly s jádry unášejí matečný roztok z krystalizační oblasti do vnějšího oběhu (9). Tak se z této oblasti odvádí velký podíl matečného roztoku a zvětšuje se hustota suspenze. Obíhající kapalina se dělí na část potřebnou pro třídící oblast (12) a na část, která prochází výměníkem tepla (14), kde se ohřevem rozpustí drobné krystaly, a pak vstupuje do místa pod míchadlem, tj. do obvodu vnitřního oběhu. Ohřívání obíhajícího roztoku je další z možností ovlivňování rozdělení velikostí krystalů.

V tomto oddílu byla diskutována konstrukce jednoduchého vakuového krystalizátoru a krystalizátoru s usměrňovací trubicí. Byla probrána jejich činnost a vliv provozních podmínek na kvalitu produktu. Další typy krystalizátorů, jako např. jednoduchý atmosférický chladič krystalizátor (vana s horizontálním pásovým míchadlem a vyhříványými stěnami), nebo složitější typy, se popisují v odborné literatuře (v češtině je to monografie [50]).

26.2 Fázová rovnováha

Zde budou diskutovány jednak odlišnosti vlivu teploty na rozpustnost krystalů, jednak přesycení jako základní předpoklad pro vznik krystalů.



Obr. 26.3. Závislost rozpustnosti látek ve vodném roztoku na teplotě

nezávisí, jak ukazuje čára (b), a u jiných rozpustnost s rostoucí teplotou dokonce klesá, jak naznačuje čára (c). Údaje o rozpustnosti bývají ve formě relativního hmotnostního zlomku rozpuštěné látky v rozpouštědle nebo v hmotnostních procentech bezvodé rozpuštěné látky. Nezahrnují případnou krystalovou vodu.

Obr. 26.4 znázorňuje rovnováhu mezi kapalnou a pevnou fází jako závislost teploty roztoku na koncentraci látky A v binární směsi s látkou B. Čára spojující body A a E vyjadřuje

Rovnovážné údaje vyjadřují koncentraci rozpuštěné látky v roztoku, který je v rovnováze s jejími krystaly^{*)}, a jsou tabelovány pro danou rozpuštěnou látku a rozpouštědlo v závislosti na teplotě. Pro anorganické elektrolyty publikovali Broul a spol.[6a] konstanty rovnice závislosti molárního zlomku bezvodé soli v nasyceném roztoku na teplotě

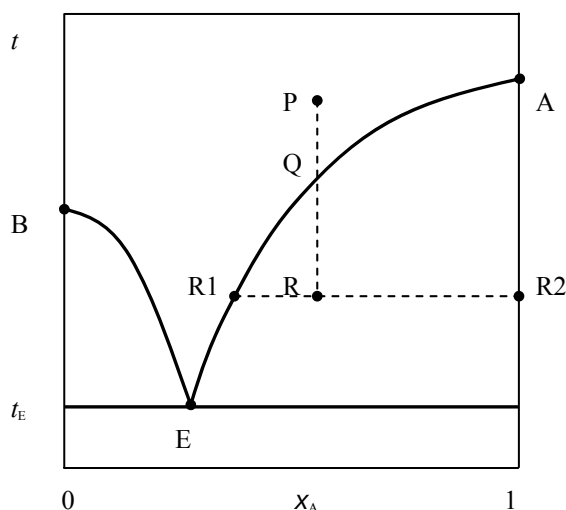
$$\log(x_k) = A + B/T + C \log(T)$$

Konstanty pro některé elektrolyty jsou spolu s dalšími daty uvedeny v *Tabulkách*.

V obr. 26.3 jsou znázorněny tři možné závislosti rozpustnosti látek ve vodě na teplotě. Rozpustnost většiny látek roste zřetelně s teplotou, což znázorňuje tvar křivky (a). Jsou však látky, jejichž rozpustnost na teplotě téměř

^{*)}Rozpustnost velmi malých krystalů závisí na jejich rozměru a je větší než rozpustnost velkých krystalů. Tabelované údaje se týkají rozpustnosti větších krystalů.

složení roztoku, který je v rovnováze s pevnou čistou složkou A, tj. znázorňuje rozpustnost složky A ve složce B. Průběh čáry AE ukazuje růst rozpustnosti složky A s teplotou. Podobně čára BE vyjadřuje rozpustnost čisté pevné složky B ve složce A a její závislost na teplotě. Oblast nad čarami AE a BE představuje homogenní nenasycený kapalný roztok, pod čarami je směs nasyceného (rovnovážného) kapalného roztoku a pevné fáze (krystalů). Bod E se nazývá *eutektický bod*. Klesne-li teplota na hodnotu t_E , budou při dalším chlazení vznikat obě složky v pevném stavu a složení směsi zůstane zachováno. Při $t < t_E$ tedy existuje pouze pevná fáze se složením eutektického bodu E.



Obr. 26.3. Závislost rozpustnosti látek ve vodném roztoku na teplotě

kapalinu s hodnotou $x_A < x_{AE}$, dospějeme do oblasti pod čarou BE a získáme heterogenní směs krystalů čisté složky B a k ní rovnovážné kapaliny se stejnou teplotou. Pro kapalinu s hodnotou $x_A = x_{AE}$ nelze ochlazením získat čistou složku A ani B. Dokud budou přítomny obě fáze, zůstává teplota na hodnotě t_E a začne klesat až po převedení veškeré kapaliny na pevné skupenství. Má-li být produktem čistá složka A, je nutné, aby surovina měla hodnotu $x_A > x_{AE}$. Hodnota x_{AE} je nejnižší koncentrace složky A a té přísluší maximální výtěžek krystalů této složky, kterého se dosáhne ochlazením roztoku. Stoprocentní výtěžek se získá odpařením rozpouštědla.

Složitější situace nastane, tvoří-li se tzv. solváty, tj. sloučeniny krystalů s rozpouštědlem. Pak mohou být další eutektické body, nebo mohou solváty přecházet přímo jeden na druhý. Ještě složitější je situace, když směs obsahuje více složek. Potřebné informace je třeba hledat v odborné literatuře.

Z dosud uvedeného výkladu očekáváme, že jakmile se systém dostane do oblasti pod křivkou rozpustnosti, tj. koncentrace rozpustné složky nabude hodnoty větší než je rovnovážná, počnou se vylučovat krystaly. Ve skutečnosti je situace složitější, protože systém nedosáhne rovnovážného stavu okamžitě. Dokonce v okolí čáry rozpustnosti je oblast, kde roztok zůstává *přesycen* a jeho stav se nazývá *metastabilní*. V této oblasti se krystaly samovolně netvoří a vznikají jen vnějším zásahem. Když je koncentrace roztoku v mezích metastabilní oblasti, zůstává přesycený roztok homogenní, pokud neobsahuje zárodky krystalů. Při větším přesycení je stav roztoku *labilní*, nastává samovolné vylučování krystalů, při němž koncentrace rozpouštěné látky v roztoku klesá a blíží se rovnovážné hodnotě.

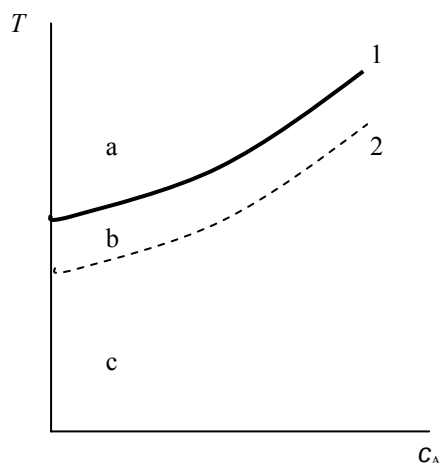
Nasycený roztok se uvádí do stavu přesycení několika způsoby:

1. Jednoduchým chlazením, jestliže rozpustnost látky rychle roste s teplotou. Takto se přesycení dosáhne např. u dusičnanu draselného nebo siřičitanu sodného.
2. Odpařováním, pokud závisí rozpustnost na teplotě jen málo. Je to např. u chloridu sodného.

Bod P představuje homogenní nenasycenou kapalnou směs při složení a teplotě určených polohou tohoto bodu. Ochlazováním této směsi bez změny složení se dospěje na čáru rozpustnosti AE do bodu Q. V tomto bodu je roztok nasycen, má rovnovážné složení. Při dalším ochlazení se z něj postupně vylučují krystaly čisté složky A a v kapalině bude této složky ubývat. Např. v bodu R tak získáme směs rovnovážné kapaliny se složením znázorněným bodem R₁ a pevné fáze při stejné teplotě znázorněné bodem R₂. Poměr množství obou fází plyne z pákového pravidla.

Podobně čára BE představuje složení kapaliny rovnovážné s čistými krystaly složky B. Pokud budeme ochlazovat

3. Přidáním vhodné další látky, jestliže není vhodné ani ochlazení, ani odpaření (např. jedná-li se o velmi rozpustné látky). Příměs vytváří s původním rozpouštědlem směsné rozpouštědlo, ve kterém je rozpustnost rozpuštěné látky podstatně menší a proces se nazývá vysolování. Nebo příměs reaguje s rozpuštěnou látkou na produkt, který je málo rozpustný a proces se nazývá srážení. Metody se také mohou kombinovat.



a – nenasycený roztok
b – metastabilní oblast (řízená krystalizace, očkování)
c – labilní oblast (samovolná krystalizace)

1 – čára rozpustnosti
2 – mez oblasti kontrolované krystalizace

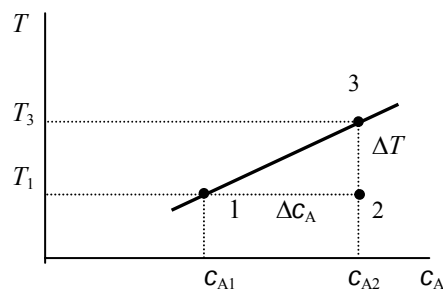
Obr. 26.5. Podmínky krystalizace

Kvantitativně se vyjádří *přesycení* rozdílem hmotnostní koncentrace rozpuštěné látky c_A v přesyceném roztoku a c_A^* v nasyceném roztoku při stejné teplotě, tj.

$$\Delta c_A = c_A - c_A^* \quad (26.2-1)$$

Symbolem α se označuje poměr koncentrací při přesycení a při nasycení

$$\alpha \equiv \frac{c_A}{c_A^*} = 1 + \frac{\Delta c_A}{c_A^*} \equiv 1 + s \quad (26.2-2)$$



Obr. 26.6. Přesycení roztoku

kde veličina s se nazývá *relativní přesycení*. V praxi obvykle nepřesahuje s hodnotu 0,02.

Místo rozdílu koncentrací se také u některých látek používá k vyjádření přesycení ekvivalentního rozdílu teplot. Na obr. 26.6 je nakreslena čára rozpustnosti látky A typu (a) z obr. 26.4 (rovnovážná čára). Nad čarou je oblast nenasyceného roztoku a pod ní oblast přesyceného roztoku. Bod 1 představuje nasycený roztok při teplotě T_1 . Bod 2 znázorňuje přesycený roztok při téže teplotě^{*)}. V bodu 3 je nasycený roztok, který má stejnou koncentraci jako přesycený roztok v bodu 2. Bodu 3 přísluší teplota $T_3 > T_1$. Přesycení je znázorněno při koncentračním vyjádření úsečkou $\overline{12}$ a při vyjádření rozdílem teplot úsečkou $\overline{32}$. Pro lineární úsek rovnovážné čáry $\overline{13}$ se definuje přesycení pomocí rozdílu teplot vztahem

$$\Delta T = T_3 - T_1 = \kappa (c_{A2} - c_{A1}) = \kappa \Delta c_A \quad (26.2-3)$$

^{*)} Krystal se při růstu zahřívá, proto je teplota krystalu o něco větší než teplota okolního přesyceného roztoku. Rozdíl je v setinách stupně a běžně se zanedbává.

kde κ je směrnice rovnovážné čáry v uvedeném úseku.

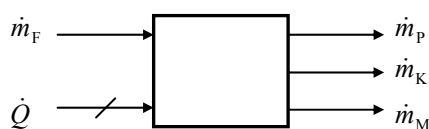
Když je rychlost růstu krystalů malá, trvá velmi dlouho, než se dostatečně sníží přesycení roztoku. To platí zejména pro velmi vazké roztoky, nebo když se krystaly hromadí u dna krystalizátoru, takže se přesycený roztok stýká s poměrně malou částí povrchu krystalů.

Tento oddíl obsahuje základní informace o fázové rovnováze mezi roztokem a krystaly, o významu eutektického bodu, o tvorbě solvátů a dále o existenci metastabilního stavu, o oblasti přesycení v okolí rovnovážného stavu.

26.3 Bilance hmotnosti a entalpie

V tomto oddílu se probírají bilance hmotnosti a entalpie proudů vstupujících a vystupujících z krystalizátoru. Z nich lze určit množství suroviny potřebné na požadované množství produktu a s tím související spotřebu energie. Kinetika tvorby a rozložení velikostí krystalů potřebné k návrhu krystalizátoru se zjišťuje pokusně.

V mnoha průmyslových krystalizátorech jsou krystaly ve styku s matečným roztokem poměrně dlouho a suspenze se promíchává, takže složení matečného roztoku lze považovat za rovnovážné při teplotě na výstupu z krystalizátoru.



Obr. 26.7. Bilanční schéma krystalizátoru

V označení hmotnostních toků proudů v bilančním schématu na obr. 26.7 znamená index F roztok přiváděný ke krystalizaci, K vzniklé krystaly, M matečný roztok a P odpařené rozpouštědlo. Hmotnostní bilance složky A (bezvodá látka tvořící krystaly) je pro ustálený děj (nebo pro jednu vsádku, dosadili se hmotnosti proudů)

$$\dot{m}_F X_{AF} = \dot{m}_K X_{AK} + \dot{m}_M X_{AM} \quad (26.3-1)$$

Hmotnostní bilance proudů pak je

$$\dot{m}_F = \dot{m}_K + \dot{m}_M + \dot{m}_P \quad (26.3-2)$$

Pro látky krystalizující v čistém stavu je $x_{AK} = 1$, pro látky s krystalovou vodou plyne hodnota hmotnostního zlomku ze stechiometrie. Obvykle je x_{AM} koncentrace rovnovážná s krystaly při podmínkách na výstupu z krystalizátoru a krystalizátor je považován za rovnovážný stupeň.

Bilance entalpie zahrnuje vedle entalpie hmotných proudů přítok energie $\dot{Q}_i$ teplotoným mediem a odtok energie $\dot{Q}_e$ chlazením a případnými ztrátami nedokonalou tepelnou izolací (v obr. 26.6. je znázorněn výsledný příkon, tj. $\dot{Q} = \dot{Q}_i - \dot{Q}_e$)

$$\dot{m}_F h_F + \dot{Q}_i = \dot{m}_K h_K + \dot{m}_M h_M + \dot{m}_P h_P + \dot{Q}_e \quad (26.3-3)$$

Referenční stav entalpií obvykle vyhovuje stavu používanému v parních tabulkách, tj. voda v kapalném a krystalující složka v pevném skupenství při teplotě 0 °C. Měrnou entalpii roztoku lze určit (viz kap.14) z měrných entalpií čistých složek a ze směšovací entalpie (v binární směsi z rozpouštěcí entalpie)

$$h = \sum_{k=1}^K h_k x_k + \Delta h_{\text{mix}} \quad (26.3-4)$$

kde h_k je měrná entalpie čisté složky k vztažená na kilogram složky a Δh_{mix} měrná směšovací entalpie vztažená na kilogram směsi (pro složku A v binární směsi je $\Delta h_{\text{mix}} = x_A \Delta h_{\text{mix A}}$, kde $\Delta h_{\text{mix A}}$ je měrná rozpouštěcí entalpie vztažená na kilogram složky A). Obecně při změně teploty

$$h_{k2} - h_{k1} = \langle c_{pk} \rangle (t_2 - t_1) + \Delta h_{lg k} \quad (26.3-5)$$

Nenastává-li odpařování, odpadá měrná výparná entalpie $\Delta h_{lg k}$. Entalpická data pro směsi dvou složek se udávají v literatuře také ve tvaru entalpického diagramu. Z bilance hmotnosti a entalpie lze určit teoretický výtěžek krystalizace.

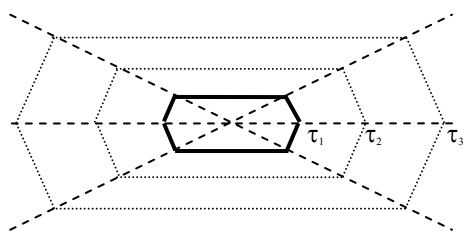
26.4 Mechanismus a kinetika krystalizace

Tento oddíl je věnován popisu mechanismu tvorby a rychlosti růstu krystalů.

26.4.1 Tvar krystalů

Atomy, molekuly a ionty vytvářející krystal jsou uspořádány do pravidelné struktury, tzv. krystalové mřížky. Proto při nerušené krystalizaci vznikají krystaly ve tvaru mnohostěnu s ostrými hranami a hladkými plochami. I když se relativní velikost ploch a hran krystalů téhož materiálu může značně lišit, úhly tvořené odpovídajícími plochami krystalů zůstávají zachovány a jsou pro daný materiál charakteristické. Tvarem krystalů a jejich tříděním do soustav se mimo jiné zabývá obor krystalografie.

Za ideálních podmínek zůstává během růstu zachována geometrická podobnost krystalu. Takový krystal se nazývá *invariantní*. Na obr. 26.8 jsou nakresleny průřezy invariantního krystalu během jeho růstu. Každý z mnohoúhelníků v obrázku představuje obrys krystalu v určitém čase. Protože krystal je invariantní, jsou si mnohoúhelníky navzájem podobné (viz kap.6). Spojnice vrcholů se středem krystalu, vyznačené přerušovanými čarami, jsou přímky. Střed krystalu lze považovat za místo původního jádra, z něhož krystal vznikl. Rychlost růstu kterékoli plochy se měří jako rychlost posunu plochy směrem od středu krystalu kolmo k ploše. S výjimkou pravidelného mnohostěnu je rychlost růstu rozličných ploch invariantního krystalu navzájem odlišná. V extrémních případech vznikají krystaly ve tvaru jehliček nebo destiček



Obr. 26.8. Růst invariantního krystalu
(doba krystalizace $\tau_1 < \tau_2 < \tau_3$)

Pro krystal definovaného tvaru se zavádí jediný délkový rozměr, kterým se charakterizuje jeho velikost. Je-li celková plocha povrchu krystalu A_p a jeho objem V_p , je možné definovat charakteristickou délku krystalu l obdobně k definici sféricity ψ (viz kap.8):

$$\frac{A_p}{V_p} = \frac{6}{\psi d_p} = \frac{6}{l} \quad (26.4-1)$$

kde d_p je průměr částice. Pro částice tvaru krychle či koule je $\psi = 1$ a $l = d_p$. Hodnota charakteristické délky částice l bývá blízká údaji získanému síťovou analýzou.

26.4.2 Mechanismus tvorby krystalů

Tvorba krystalu se dá rozdělit na dva kroky. Je to:

1. vznik zárodku krystalu,
2. růst krystalu do makroskopického rozměru.

První krok se nazývá *nukleace*. Rozdělení velikosti vzniklých krystalů závisí na vzájemném působení nukleace a růstu krystalů. Celkový proces je kineticky komplikovaný.

Hybná síla pro rychlost nukleace a rychlost růstu je stejná, je to *přesycení roztoku*. V nasyceném (rovnovážném) nebo v nenasyčeném roztoku nemůže docházet k nukleaci a k růstu krystalů.

Počet nových částic, vzniklých za jednotkový čas v jednotkovém objemu, je *rychlost nukleace*. Tato veličina je prvním kinetickým parametrem ovlivňujícím rozdělení velikosti krystalů.

Jeden ze způsobů vzniku krystalů je odírání již vzniklých krystalů, což připomíná spíše rozměňování nežli nukleaci. Krystalizátory s cirkulujícím roztokem jsou opatřeny vrtulovým míchadlem nebo roztok obíhá pomocí čerpadla. Nárazy rotujících částí zařízení rozbíjejí krystaly a zaokrouhlují jejich hrany a rohy. Vznikají tak nové malé i velké krystaly. Tím se však znehodnocuje kvalita produktu. Tento zdroj nových krystalů nezávisí na přesycení.

Při vsádkovém provozu, jako třeba při výrobě cukru, se používá postupu, který se nazývá *očkování*. Provádí se tak, že se do roztoku přidávají zárodečné krystaly z dřívější krystalizace. Zárodečné krystaly mají na povrchu obvykle mnoho malých krystalů, které tam vznikly při sušení a během uskladnění. Roztokem, do něhož byly zárodečné krystaly přidány, se z nich tyto malé krystaly brzo opláchnou a v přesyceném roztoku začnou růst, čímž se mění rozdělení velikostí produkovaných krystalů. Tomuto ději se dá zabránit, jestliže se zárodečný krystal zbaví malých krystalů buď tím, že se vloží do nenasyčeného roztoku, nebo tím, že se nechá růst v nehybném přesyceném roztoku.

Při velkém přesycení, nebo když je malá cirkulace roztoku, nastává *rušená nukleace*, závislá na rychlosti růstu krystalů. Je pro ni charakteristická tvorba jehliček či jejich svazků na koncích krystalů, které mohou růst mnohem rychleji než plochy krystalů. Další závada, související s příliš velkou rychlostí růstu krystalů, je uzavírání matečného roztoku dovnitř krystalů. Krystaly pak mají mléčný povrch a obsahují nečistoty. Těmto nepříznivým jevům lze zabránit krystalizací při malém přesycení v krystalizátoru s dobře navrženým míchadlem a čerpadlem.

Homogenní nukleace je omezena na tvorbu nových částic uvnitř fáze bez ovlivnění jakýmkoli pevnými látkami, včetně stěn nádoby či pevných částic submikroskopických rozměrů obsažených v roztoku. Pro praxi nemá význam, může se vyskytovat při některých srážecích reakcích.

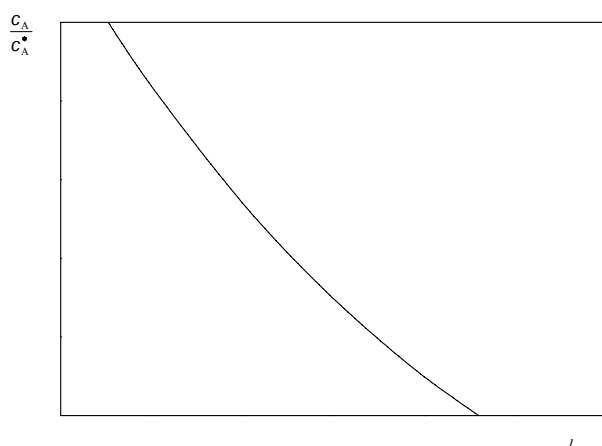
Heterogenní nukleace nastává, když částice jiné látky proces ovlivní urychlením rychlosti nukleace, či vyvolají-li konečnou rychlost nukleace při přesycení, za kterého by nukleace trvala neúnosně dlouho.

Jádra krystalu mohou vzniknout z rozličných druhů částic: z molekul, atomů nebo iontů. Ve vodném roztoku mohou být tyto částice hydratovány. Protože se pohybují náhodným pohybem, může se v některém malém objemu shromáždit několik částic a vytvořit shluk, v němž jsou jen volně vázány, a shluk může snadno opět zaniknout. Občas se však může shromáždit tolik částic, že vznikne zárodek obsahující základy krystalové mřížky a tvorby nové fáze. Takové zárodky obvykle nemají dlouhé trvání a přeměňují se na shluky či se rozpadnou až na původní částice. Jestliže je přesycení dostatečně velké, může zárodek růst a dosáhnout takového rozměru, že dojde k termodynamické rovnováze s roztokem. Pak se nazývá *jádro* (latinsky *nucleus*), což je nejmenší soubor částic, pro který je pravděpodobnost růstu větší než pravděpodobnost

rozpuštění. Může tedy růst a vytvořit krystal konečných rozměrů. Počet částic potřebných ke vzniku stabilního jádra se pohybuje od jednotek do stovek.

Jádra jsou ve stavu labilní rovnováhy. Jestliže jádro ztrácí částice, rozpustí se, jestliže částice získává, roste a vznikne z něj krystal. Vývin krystalu tedy charakterizují tato stadia: shluk $\leftrightarrow$ zárodek $\leftrightarrow$ jádro $\leftrightarrow$ krystal.

Z hlediska termodynamiky mají malé částice podstatně větší měrnou povrchovou energii než částice velké. Z toho důvodu se malé částice (s charakteristickým rozměrem menším než zhruba jeden mikrometr) snáze rozpouštějí. Malý krystal může být v rovnováze s přesyceným roztokem. Taková rovnováha je nestabilní. Je-li totiž přítomen též velký krystal, bude se malý krystal rozpouštět a velký poroste do té doby, dokud se malý krystal nerozpustí. Tento jev se nazývá Ostwaldovo zrání. Vliv velikosti částice na rozpustnost je klíčovým činitelem nukleace.



Obr.26.9. Závislost přesycení na velikosti částice podle Kelvinova vztahu

Kvantitativní vyjádření vztahu mezi velikostí částice a přesycením je Kelvinův vztah

$$\ln \alpha = \frac{4\nu\sigma}{\nu RTl} \quad (26.4-2)$$

kde veličina α charakterizující přesycení je definována rovnicí (26.2-2), ν je molární objem krystalu, σ je mezifázové napětí mezi pevnou a kapalnou fází, ν je počet iontů v molekule (v molekulárních krystalech je $\nu=1$) a l je charakteristický rozměr krystalu [viz rovn. (26.4-1)]. Tento vztah znázorňuje graficky obr.26.9. Z teorie chemické kinetiky je možné odvodit rovnici pro rychlost nukleace β , představující počet jader vzniklých za jednotkový čas v jednotkovém objemu:

$$\beta = C \exp\left(-\frac{\pi\sigma N_A l^2}{3RT}\right) \quad (26.4-3)$$

kde C je frekvenční faktor a N_A je Avogadrova konstanta. Frekvenční faktor je statistická míra rychlosti tvorby zárodků, které dosáhly kritické velikosti. Je úměrný koncentraci jednotlivých částic a počtu srážek těchto částic se zárodkem kritické velikosti potřebné ke vzniku stabilního jádra. Pro nukleaci z roztoků není hodnota frekvenčního faktoru známa. Odhaduje se z analogie s nukleací vodních kapek z přesycené vodní páry na řádově 10^{25} .

Přibližné odhady veličin v rovnici rychlosti nukleace poskytují po dosažení za charakteristický rozměr krystalu z rovn. (26.4-2) hodnotu s , která je příliš vysoká a neodpovídá rozpustnosti běžných látek. To naznačuje, že při obyčejné krystalizaci nikdy nenastává

homogenní nukleace, a že v praxi je nukleace vždycky heterogenní. Ze vzorce (26.4-3) se tedy nedá zjistit skutečná rychlost nukleace v krystalizátoru. Naproti tomu při srážecích reakcích, kde je rozpustnost velmi malá a kde lze rychle dosáhnout velkých hodnot α , je homogenní nukleace pravděpodobná.

Katalytické působení pevných částic na rychlost nukleace spočívá ve zmenšení energie potřebné k nukleaci.

Tvorba jader v roztoku, jenž obsahuje makroskopické krystaly, se nazývá *druhotná (sekundární) nukleace*. Jsou známy dva způsoby této nukleace, jeden vlivem tečného napětí v proudící kapalině a druhý vlivem nárazů krystalů na sebe navzájem, na stěny krystalizátoru a na jeho rotující součásti tzv. *kontaktní nukleace*. Podle prvního mechanismu odnáší kapalina, která obtéká plochu krystalu, zárodky či jádra vzniklá na této ploše, a z nich mohou vzniknout nové krystaly. Kontaktní nukleace je pravděpodobně kombinací odlomení mikrokrytalických výrůstků na ploše rostoucího krystalu a následujícího ovlivnění shluků vedoucích ke vzniku krystalu. Kontaktní nukleace je v krystalizátorech běžná, protože existuje při malém přesycení, kdy je rychlost růstu krystalů optimální vzhledem ke kvalitě produkovaných krystalů.

26.4.3 Kinetika růstu krystalu

Růst krystalu je transportní proces ovlivňovaný povrchem pevné fáze, na kterém probíhá. Molekuly nebo ionty rozpuštěné látky putují z vnitřku kapaliny k plochám rostoucího krystalu. Jedná se o přestup hmoty v proudící kapalině. Poté, co molekuly či ionty rozpuštěné látky dospějí k povrchu krystalu, jsou krystalem přijaty a uspořádány do krystalové mřížky. V difuzních procesech se předpokládá, že na fázovém rozhraní neustále existuje fázová rovnováha. V roztoku na styku s povrchem krystalu tedy je rovnovážná koncentrace rozpuštěné látky c_A^* . Celková hybná síla transportu hmoty je přesycení $(c_A - c_A^*)$, kde c_A je koncentrace složky A uvnitř přesyceného roztoku. Intenzita hmotnostního toku složky A fázovým rozhraním se pro krystalizaci vyjadřuje rovnicí

$$\phi_{Aw} = k(c_A - c_A^*)^n \quad (26.4-4)$$

kde k a n jsou empirické koeficienty.

Pro invariantní krystal je objem krystalu V_p úměrný třetí mocnině jeho charakteristické délky l . Hmotnost krystalu pak bude

$$m_p = \rho_p V_p = \rho_p k_V l^3 \quad (26.4-5)$$

kde tvarový faktor k_V je konstanta, m_p a ρ_p jsou hmotnost a hustota krystalu. Derivací podle času dostaneme vyjádření rychlosti růstu hmotnosti krystalu:

$$dm_p / d\tau = 3 \rho_p k_V l^2 \gamma \quad (26.4-6)$$

Symbolem γ se zde označuje *rychlost růstu* charakteristické délky krystalu $\gamma = dl / d\tau$.

Podle rovn. (26.4-1) a (26.4-5) je plocha povrchu krystalu $A_p = 6 V_p / l = 6 k_V l^2$. Když rychlost růstu krystalu uvažujeme stejnou pro všechny jeho plochy, dostáváme pro intenzitu hmotnostního toku složky A fázovým rozhraním

$$\phi_{Aw} = \frac{dm_p / d\tau}{A_p} = \frac{\rho_p \gamma}{2} \quad (26.4-7)$$

Rychlost růstu krystalů závisí na teplotě a řídí se Arrheniovým vztahem

$$\gamma = K \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad (26.4-8)$$

kde ΔE je energie nukleace.

V prvním přiblížení se předpokládá, že rychlost růstu krystalu nezávisí na jeho velikosti, a pak platí

$$\Delta l = \gamma \Delta \tau \quad (26.4-9)$$

Tento vzorec se nazývá McCabeův zákon. Ze síťové analýzy krystalů používaných k očkování umožňuje určit síťovou analýzu produktu. Jestliže se krystaly v krystalizátoru třídí, tj. podmínky krystalizace nejsou pro všechny krystaly stejné, McCabeův zákon neplatí.

Základními rovnicemi pro návrh krystalizátoru jsou bilance hmotnosti a entalpie. S kinetikou krystalizace, tj. s rychlostí tvorby jader a s rychlostí růstu krystalů souvisí doba krystalizace ve vsádkovém či doba prodlení v nepřetržitě pracujícím krystalizátoru a rozdělení velikostí krystalů v produktu. Kinetiku krystalizace ovlivňuje přesycení roztoku a případné příměsi či nečistoty a podmínky přestupu hmoty a tepla. Obvykle je nutné ji zjišťovat pokusně a z naměřených údajů vychází návrh krystalizátoru (rychlost růstu krystalu bývá v rozmezí 0,1 až 0,8 mm s⁻¹). Výpočty může usnadnit zjednodušený model průtočného, ideálně míchaného krystalizátoru, který dovoluje odhadnout závislost rozdělení velikostí krystalů v produktu na střední době prodlení kapaliny v krystalizátoru a na rychlosti růstu krystalů (viz např. lit.[39]). Reálná zařízení však pracují za podmínek v rozličné míře odlišných od předpokladů v modelu. V české odborné literatuře je krystalizaci věnována monografie [50]. Populační bilance, používaná při odhadu distribuce rozměrů krystalů, byla zavedena v lit.[56].

Tab.26.1 Přehled základních rovnic v krystalizaci

BILANCE	ROVNOVÁHA, KINETIKA A J.
Ustálený stav	Rovnováha
$\dot{m}_F X_{AF} = \dot{m}_K X_{AK} + \dot{m}_M X_{AM}$ (26.3-1)	Rozpustnost krystalů ve vodě
$\dot{m}_F = \dot{m}_K + \dot{m}_M + \dot{m}_P$ (26.3-2)	Kinetika krystalizace
$\dot{m}_F h_F + \dot{Q}_i = \dot{m}_K h_K + \dot{m}_M h_M + \dot{m}_P h_P + \dot{Q}_e$ (26.3-3)	$\phi_{Aw} = k(C_A - C_A^*)^n$ (26.4-4)
	$\phi_{Aw} = \frac{dm_p/d\tau}{A_p} = \frac{\rho_p \gamma}{2}$ (26.4-7)
	$\gamma = K \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$ (26.4-8)

V této kapitole byly stručně probrány principy krystalizace. Popis kinetiky krystalizace je do značné míry založen na pokusných údajích a podrobně se probírá v odborné literatuře.

KONTROLNÍ ÚLOHY

- 26.1. Jaké jsou přednosti krystalizace?
- 26.2. Jaké jsou podmínky vzniku krystalů?
- 26.3. Jaký je mechanismus vzniku a růstu krystalů?
- 26.4. Na čem závisí rychlost nukleace?
- 26.5. Jaké znáte typy krystalizátorů?
- 26.7. Z čeho vychází návrh krystalizátoru?