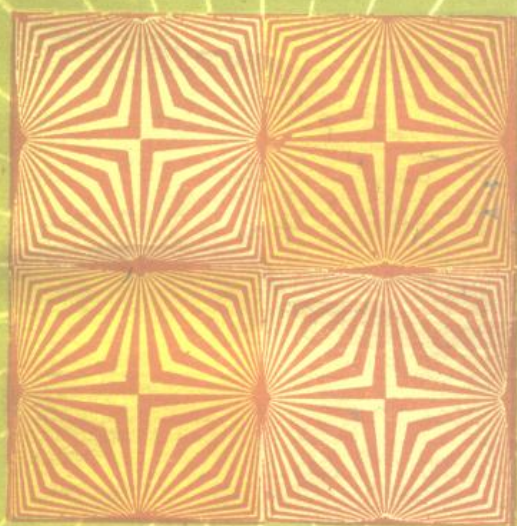


化学工业中的结晶

[苏联] E·B·哈姆斯基 著



HUAXUE GONGYEZHONG DE
JIEJING

化学工业出版社

81.177

406

化学工业中的结晶

[苏联] E. B. 哈姆斯基 著

古涛 叶铁林 译



前 言

结晶作为一个过程,早就应用于各个不同的工业部门之内。但是直至不久之前,它还不大会引起研究工作者的注意。到了五十年代初期,人们才开始对大批结晶进行了较多的研究,尤其在构成许多工艺操作基础的溶液结晶方面。

“大批结晶”这一术语本身的出现,不是偶然的。这一术语的引用,是与工业条件下晶状沉积物的生成过程所具有的一些特性有联系的。这些特性包括:结晶中心的大量生成,在竞争,碰撞以及在复杂的浓度和温度场下晶体的成长,再结晶等等。上述化学工艺中结晶的特性及其日益增长的作用,迫切要求解决将这一过程从手艺转变为科学的问题,为解决这一问题,人们开始了与不同品种的肥料、化学试剂、许多有机产品和其他化合物的生产有联系的各项研究。由于采用结晶精制法生产特别纯净的物质,因而推动了结晶研究的新发展。

随着实验数据的大量增加,自然要求进行适当的综合工作。因此,在六十年代至七十年代期间,不论在苏联或其他国家,都发表了许多关于工业结晶的专著,如:Л. Н. 马图谢维奇(Матусевич)、J. 尼沃特(Nyvt)、J. W. 穆林(Mullin)、凡·胡克(Van Hook),以及其他的人的著作。由于把注意力集中在使研究接近于工业实际,因而有意无意地导致将研究重点放在结晶设备的开发和计算上。其结果,对结晶过程本身有所忽视。

很明显,不通晓结晶机理及其物理化学原理,要比较广泛地应用这一过程是很困难的。因此,把注意力集中到结晶过程本

身上面来,是十分迫切的要求。这就是编写本书的意图之一。作者很想在本书中首先着重指出结晶在各个工业部门应用的广泛性;其次指出大批结晶可以应用于各种不同的目的;第三,还要指出在结晶起着重要作用的许多生产部门中,一般并不使用专门的结晶设备。事实上,在结晶产品结成晶块的过程中,在过磷酸钙“最后熟化”过程中,在制造萃取磷酸时,以及其他情况下,结晶都占有重要的位置。同时,在上述过程中,就设备本身而言,或者根本不使用结晶器,或者只使用一般的而不是专用的结晶设备。

结晶过程的物理化学基础也很需要加强,这就是作者在本书的理论部分试图完成的任务。这方面之所以必要,是因为近年来在文献中发表了大量新的实验数据,甚至开始探讨了一些新方向,例如,研究二次成核就是其中的一个方面。

作者理解到,摆在他面前的任务并非易事,因此和完全解决这一任务的想象还有一段距离。向读者推荐的这本书,难免有许多缺陷,请大家尽量指出本书中存在的不足之处,作者先在这里表示谢意。读者的批评和要求,将在今后的工作中予以考虑。

同时,作者希望这本书将对各个方面的,总之是接触结晶问题的专家们有用处。

作者对技术科学硕士 С. Н. 别洛梅特采夫(Беломытцев)表示谢意,他在审阅手稿时提出许多宝贵的意见。这些意见在手稿准备付印时,基本上已经被采纳了。

作者

符 号

- A ——表面积
- a ——活度
- c ——浓度
- $\Delta c = c - c_{eq}$ ——绝对过饱和度
- γ ——扩散系数
- d ——直径
- d_p ——晶体尺寸
- E_{ak} ——活化能
- F ——力
- F ——固相流速
- f ——精制物质与存在于溶液中的杂质一起的流速
- f_0 ——能量密度
- G ——吉普斯能
- g ——自由沉降加速度
- h ——吸湿点
- h ——普朗克常数
- $Ic - t$ ——接触成核速率
- k_s ——生长速率常数
- K_{ind} ——诱导期常数
- k_n ——成核过程速率常数
- k_f ——形状系数
- L ——线尺寸
- $\bar{L}$ ——平均尺寸
- L_m ——或然尺寸
- $\dot{L} = \Delta L / \Delta t$ ——晶体生长线速度

l ——长度
 M ——相对分子量
 m ——质量
 $\dot{m} = dc/dt = dm/dt$ ——结晶速率
 m_N ——晶核质量
 $m_{\min}$ ——足以生成晶核的最小尺寸粒子的质量
 N ——粒子、晶核数
 $\bar{N}$ ——平均数、平均值
 $\dot{N} = dN/dt$ ——成核速率
 n ——分布密度或过程阶数
 n_N ——成核过程阶数
 P ——压力、蒸汽压
 Q ——热
 r ——半径
 Re ——雷诺数
 $s = c/c_{eq}$ ——过饱和系数
 $\dot{s}$ ——过饱和形成速度
 Sh ——舍尔乌得数
 S_c ——施密特数
 T ——温度
 $\dot{T}$ ——冷却速度
 T_f ——饱和温度或熔点
 $\Delta T = T_f - T$ ——绝对过冷度
 t ——时间
 U ——速度, 物流运动速度
 V ——体积
 V_{mol} ——摩尔体积
 W ——分布积分函数
 X ——分数
 X_p ——固相无定形部分的质量分数

- x_p ——产品中杂质分数
 α ——熔化物质分数
 γ ——筛分指数
 $\gamma_{\pm}$ ——活度系数
 $\delta = \Delta c / c_{eq}$ ——相对过饱和度
 δ ——扩散层厚度, 总厚度
 η ——粒度
 θ ——表面上自由活化中心的分数
 μ ——化学势
 ν ——频率, 频率因数
 ϵ ——介电穿透度
 ρ ——密度
 σ ——比表面能
 σ_r ——表示粒度分布宽度的常数
 ω ——转动频率
 $\omega_{s,p}$ ——一定粒度晶体的碰撞频率

缩 写 查 索

- A ——表面
 a ——无定形的
 a_i ——活性中心
 c ——晶体
 $crit$ ——临界的
 end ——最终的
 eq ——平衡的
 ex ——实验的
 ind ——诱导的
 imp ——撞击、撞击的
 L ——线性的
 l ——液体的

lim——极限的

N——晶核

p——经验的

s——固体的

sat——饱和的

sol——溶解的、溶解度

sP——比的

t——瞬息时间

x——混合的

目 录

前言 符号

第一篇 结晶过程的理论基础

第一章 大批结晶的概念	1
第一节 结晶在化学工艺学中的作用	1
第二节 结晶过程的主要特征	3
参考文献	6
第二章 过饱和溶液	7
第一节 过饱和溶液的制备方法	7
第二节 过饱和溶液的稳定性	8
第三节 极限过饱和度的测定方法	15
第四节 结晶条件对极限过饱和度的影响	20
第五节 各种化合物溶液的极限过饱和度	28
第六节 关于过饱和溶液的性质	30
参考文献	31
第三章 成核	33
第一节 成核速率	33
第二节 均相物系中的成核	37
第三节 多相物系中的成核	45
第四节 二次成核	48
第五节 各种因素对成核速率的影响	59
参考文献	64



第四章 成批结晶条件下的晶体生长	66
第一节 晶体生长机理	66
第二节 晶体生长速率	70
第三节 晶体生长速率与晶体粒度的关系	72
第四节 过饱和度对晶体生长的影响	73
第五节 晶体成长速度与其他结晶条件的关系	75
参考文献	78
第五章 沉积动力学	79
第一节 基本规律	79
第二节 诱导期	82
第三节 结晶速率	86
第四节 重结晶	90
第五节 沉析物生成条件对结晶动力学的影响	91
第六节 动力学特征的计算方法	93
参考文献	98
第六章 结晶过程中杂质的作用	99
第一节 杂质对结晶动力学的影响	99
第二节 杂质对晶形的影响	103
第三节 结晶产品性质与杂质含量的关系	109
参考文献	111
第七章 淀析物晶体的粒度分布	112
第一节 粒度组成的测定方法	112
第二节 粒度分布曲线的绘制	115
第三节 粒度分布与结晶动力学的关系	118
第四节 根据粒度组成数据决定结晶参数	119
参考文献	121
第八章 结晶物质及产品的主要性质	123
第一节 物理化学特性	123
第二节 吸湿性	129
第三节 结块性	150

38085

第四节 自动分解能力.....	164
参考文献.....	175

第二篇 各种产品工艺过程中的结晶

第九章 磷肥生产	177
第一节 磷肥生产工艺中结晶的作用.....	177
第二节 在晶体和其他粒子表面上结晶膜的形成.....	178
第三节 从磷酸溶液中结晶出硫酸钙.....	183
第四节 沉淀条件对硫酸钙晶形的影响.....	188
第五节 在磷酸溶液中硫酸钙的相变.....	189
第六节 过磷酸钙制取过程中的结晶.....	197
第七节 磷酸氢钙的沉淀.....	200
第八节 造粒过程中的结晶.....	202
参考文献.....	205
第十章 氮肥生产	207
第一节 氮肥生产中结晶生成的特性.....	207
第二节 硝酸铵结晶.....	208
第三节 硝酸钙结晶.....	214
第四节 硝酸钠结晶.....	216
第五节 硝酸钾结晶.....	217
第六节 硫酸铵结晶.....	219
第七节 尿素结晶.....	225
参考文献.....	227
第十一章 纯碱生产	229
第一节 碳酸氢钠从溶液中沉析的特性.....	229
第二节 碳化塔中的结晶.....	232
第三节 碳酸钠结晶.....	235
第四节 结晶净化方法.....	237
参考文献.....	240

第十二章 盐类生产	241
第一节 硫酸铁和硫酸铜的结晶	241
第二节 钡盐的结晶	245
第三节 硫酸钠和硫酸钾结晶	253
第四节 铬盐结晶	258
第五节 镁盐的结晶	263
第六节 锰盐的结晶	265
第七节 含氧氯酸盐的结晶	267
第八节 溴盐和碘盐的结晶	271
参考文献	275
第十三章 络合物的沉析	277
第一节 络合物沉析物生成的特性	277
第二节 无机络合物	279
第三节 含有机物的络合物	283
参考文献	285
第十四章 有机物生产	286
第一节 有机物生产中结晶的作用	286
第二节 有机酸的结晶	287
第三节 芳香族化合物的结晶	291
第四节 聚合物的结晶	293
第五节 橡胶与橡皮的结晶	302
第六节 其他有机化合物的结晶	309
第七节 分离有机混合物的结晶方法	314
参考文献	316
第十五章 胶结材料的固化	318
第一节 固化机理	318
第二节 石膏胶结物质固化时的结晶	319
第三节 各种胶结材料固化时的结晶	324
参考文献	326
第十六章 水的净化	327

第一节 用结晶法净化水.....	327
第二节 难溶化合物结晶的特性.....	332
参考文献.....	336
第十七章 分离结晶	337
第一节 结晶法分离物质的原理.....	337
第二节 分步结晶法.....	343
第三节 除去杂质净化结晶的其他方法.....	346
参考文献.....	353
附录(一些盐的溶解度)	356
内容索引	358

第一篇 结晶过程的理论基础

第一章 大批结晶的概念

第一节 结晶在化学工艺学中的作用

结晶是一个最普通的化学工艺过程。制造各种各样的产品，都与结晶有关。这些产品有无机肥料、纯碱、化学试剂、橡胶和橡皮、聚合物和塑料、维生素、建筑材料、炸药等等。

可是，结晶的作用不仅限于制取结晶的物质。它还是许多工艺过程不可分割的部分。例如，商品萃取磷酸本身是一种溶液，而不是结晶产品。但是，它的制造工艺首先取决于生成硫酸钙沉淀的结晶过程^[1]。磷酸制造工艺过程的效率，在很大程度上是由硫酸钙的结晶速度、其中结晶水的含量、晶体的粒度和形状决定的。胶结物质在很大程度上要由凝固过程的情况而定，而这一过程也与结晶有联系^[2]。聚合物、塑料和其他许多有机合成产品的物理化学特性，都与结晶过程密切相关^[3,4]。

从所列举的例子看到，化学工艺学与晶体的成核和生长过程有紧密联系。这些过程对于以下的各种操作是有决定性意义的，如两相的分离，产品精制方法、产品物理化学性质的形成、造粒过程、干燥，尤其是沸腾床干燥，以及其他许多过程。所有这些都使我们有根据地认为大批结晶在化学工艺学中的作用是巨

大的和多方面的。它决不限于与结晶过程本身进行有关的问题。虽然如此,但是,在绝大多数的结晶研究工作中,只是研究结晶设备的设计与操作问题^[5-6]。结晶的其他方面问题,往往没有得到应有的阐述。应当指出,一般来说,目前对大批结晶过程的注意力,还不如对单晶培育的工作。

“大批结晶”这一术语是在不太久以前出现的^[5-7]。引用这一术语的目的是着重指出大量晶体同时形成和生长的特点。查明并详细研究这些特点之所以必要,正是因为大批结晶在化学工艺学中的作用愈来愈清楚地表现出来了。

大批结晶的特点是由这一过程的进行条件决定的,而这些条件又依赖于化学工艺学的特性。大量晶体的同时形成和生长,是服从相变的普通规律的^[1]。在这方面,大批结晶与单晶培育没有区别。可作为大批结晶特征的有如下几点:

第一,大批结晶时的相形成是在很宽的温度和溶液过饱和度范围内进行的。常常是在十分复杂的流体动力学条件下实现的。

第二,晶核生成在晶析动力学中的作用要比在单晶成长中的作用大得多。大批结晶时,成核过程在一定程度上是比较复杂的,它与二次成核、晶粒附聚等伴随现象有关。晶核生成在固相形成的整个过程中的作用逐渐增大,因为晶核生成在种种方面开始决定着相形成的动力学和晶析物的物理化学性质。

第三,可作为大批结晶特征的有这样一些现象,如晶析物的再结晶、晶体聚结、晶粒破碎、结成团块等等。

第四,当我们涉及熔体结晶时,关于自由体积(还没有结晶的体积)的概念具有特殊的意义。

对晶析动力学来说,在某种程度上必须考虑传热和传质过程。杂质的存在也很重要,在多数情况下这些杂质既对结晶本

身,也对结晶产品的性质有很大的影响。

上述情况只不过是描绘了大批结晶的特征,还远远没有彻底讨论本来打算提出的全部问题。但是,即使从所列举的特性来看也可以了解,我们所要研究的是一个必须集中注意力的特殊过程。

第二节 结晶过程的主要特征

结晶过程是由几个阶段组成的。这些阶段有过饱和溶液或过冷熔体的形成、晶核的出现、晶体生长和再结晶。应当指出,各个阶段在时间上的次序可能不同。它们或者一个接着一个,或者几乎彼此兼容地同时进行。

整个结晶动力学可以由下列的主要参数说明,即:过饱和度和过冷度、成核速率和晶体生长速率。此外,在描述结晶过程时还应当包括:诱导期、半转变期、最大结晶速度、过程阶数等。这里并不想一下子就将关于大批结晶的所有术语和概念都阐述清楚,而是首先讲一讲为了对这个过程建立一般概念和了解其实质所必需的一些问题。

过饱和或过冷是结晶过程的推动力。若溶液的浓度超过平衡浓度(溶解度),则这种溶液称为过饱和溶液。温度低于熔点的熔体称为过冷熔体。由此便可得出过饱和度或过冷度的概念。

表示过饱和度可以用三个数值:绝对过饱和度 Δc 、相对过饱和度 δ 与过饱和系数 s 。它们分别等于^[6,7]:

$$\Delta c = c - c_{eq} \quad (1-1)$$

$$\delta = (c - c_{eq}) / c_{eq} \quad (1-2)$$

$$s = c / c_{eq} \quad (1-3)$$

过冷度一般以一个数值来评定,即绝对过冷度 $\Delta T = T_f - T$ 。

结晶进程可用图表示为“浓度——时间”的关系。结晶速度的含义，或者是指单位时间内溶液（熔体）浓度的变化 $m = \Delta c / \Delta t$ ，或是指单位体积内单位时间形成的晶相数量 $\dot{m} = \Delta m / (\Delta t \cdot \Delta V)$ 。单位时间内形成的晶核数称为成核速率 $N = \Delta N / \Delta t$ 。每个晶体的生长速率可分别地看成是晶体各个晶面生长线速度的总和。生长线速度指的是单位时间内产生的与晶面自身平行的位移 $L = \Delta L / \Delta t$ [6-8]。

系统的结晶速度取决于成核速率和各个晶体的生长速率。当然，所有对成核和生长线速度发生影响的因素，也影响到整个结晶过程的动力学。

结晶可能发生在动力区、扩散—动力区或扩散区内。在动力区内，过程的速度取决于最简单的结构微粒（离子或分子）与

晶体表面相互作用的反应，也就是直接取决于物质从液相转变为固相的行为。在扩散—动力区内，相界面相互作用的速度与扩散速度大致相等，二者都影响相变的速度。在扩散区内，结晶速度则由扩散速度决定。

相变过程主要取决于在过饱和溶液存在的哪个区域内开始相变。问题在于，溶液至少可能处于三种状态：稳定态、介稳态和不稳定态。稳定态及其相应的区域（图

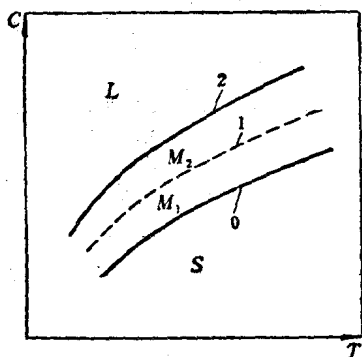


图 1-1 溶液状态图

S—稳定区；M₁和M₂—第一和第二介稳区；L—不稳定区；0—溶解度曲线；1,2—表示第一和第二介稳度界限的曲线

1-1)，其浓度等于或低于平衡浓度。介稳态又分为两个区，第一