



化工单元设备资料

结晶装置及操作的设计方法

上海化学工业设计院医药农药工业设计建设组

说 明

“结晶装置及操作的设计方法”译文，系日刊ケミカルエンジニアリング（化学工程）1966年№4～№8连续刊登的五篇文章，原著者是早稻田大学工学部丰仓贤。

结晶装置的设计计算，国内报导较少，今译此文仅供同志们设计参考，限于翻译水平有限，错误之处请同志们及时提出为感。

目 录

结晶装置及操作的设计方法

第一部分	化工工艺的结晶操作.....	1
1-1	结晶操作和它的特点.....	2
I)	以造粒为目的结晶操作.....	3
II)	作为精制分离法的结晶法.....	7
1-2	热平衡和物料平衡的计算方法.....	10
I)	浓度、热函线图及其绘制方法.....	11
II)	浓度热函线图的使用法.....	12
1-3	结晶法.....	13
I)	过饱和度及作成过饱和状态的方法.....	14
II)	操作温度的决定.....	15
III)	对于结晶习惯的影响.....	15
IV)	关于添加晶种.....	15
	结 束 语.....	16
第二部分	化学工程学的结晶基础理论.....	17
2-1	过饱和度和晶核的形成.....	17
I)	晶核的形成机理和过溶解度.....	17
II)	关于过溶解度的测定值和工业装置上的操作 过饱和度的关系.....	19
III)	晶种形成速度及其实测法.....	28
2-2	晶体生长.....	28
I)	扩散阶段的结晶现象.....	28
II)	表面结晶阶段的结晶现象.....	30
III)	总括结晶生长速度.....	31
IV)	晶体生长速度系数的测定法和研究测定值应 用于实际操作时存在的问题.....	32

结 束 语.....	34
三部分 结晶装置和作法.....	35
(I) 混合型结晶装置.....	35
3-1 结晶装置及操作法.....	37
3-2 分批式结晶装置的设计及结晶操作条件的决定方法.....	39
I.) 装置的设计方法.....	39
II.) 冷却式结晶装置的操作条件的决定方法.....	40
III.) 蒸发式结晶装置的操作条件决定方法.....	43
3-3 半分批式结晶装置.....	45
3-4 连续式混合型结晶装置.....	45
I.) 连续式输送层型结晶装置(D.T.B 型结晶装置).....	45
II.) 连续式完全混合槽型结晶装置(连续式搅拌槽型结晶装置).....	51
III.) 混合型结晶装置的设计例.....	59
a) 分批式结晶装置.....	60
b) D.T.B 型结晶装置.....	61
c) 连续式搅拌槽型晶析装置.....	63
结 束 语.....	64
(II) 分级层型结晶装置.....	65
3-5 连续式分级层型结晶装置.....	65
I.) 按H.C.G.U进行的连续式圆筒型结晶装置的设计方法.....	65
II.) 对设计分级层型结晶装置有关理想段数法的应用问题.....	73
III.) 利用中试工厂试验数据的圆柱型结晶装置的设计方法.....	76
IV.) 连续式圆锥形分级层型结晶装置的设计方法.....	82
V.) 对连续式分级层型结晶装置设计方法的探讨.....	87

结 束 语	96
第四部分 结晶操作工艺——精糖工业的结晶工艺	97
4-1 有关蔗糖结晶的各种物性值	97
I) 蔗糖溶液的粘度	97
II) 蔗糖溶液的密度	98
III) 蔗糖——水系中的蔗糖扩散系数	99
IV) 蔗糖的溶介度	100
V) 蔗糖水溶液的过溶介度	101
VI) 蔗糖晶体生长速度	102
a) 纯蔗糖溶液的晶体生长速度	103
b) 不纯蔗糖溶液中的蔗糖晶体生长速度	105
VII) 蔗糖结晶的密度	106
VIII) 蔗糖晶体的形状系数	106
4-2 蔗糖结晶装置的设计例	108
I) 分批式结晶装置	108
a) 设计及结晶时间	108
b) 操作法	109
II) 连续式搅拌槽型结晶装置	114
结 束 语	117

第一部分 化工工艺的结晶操作

结晶操作是从液相中（或气相中）析出结晶性固体物质的工艺。它用于化肥工业、制盐、精制糖、有机无机工业药品、铝矾土工业等广泛的化学工业中，它是重要的操作。目前，该操作的适用范围已试行扩大到包括分离聚合物操作的石油化工，以及以消除公害为目的的分离工艺，饮用水的制造法等方面正得到很大成果，认为适用范围今后还会不断扩大。

结晶操作与其它操作相比，其特点为生成所需粒径范围的高纯度固体物质。为此，为了研究结晶操作，主要可处理下面2个项目。

(1) 为了得到高纯度晶体应选择哪种操作法？

(2) 为了得到粒径均匀的所需晶体，应选择哪种操作法及装置？

有关结晶操作的化学工程研究，近年来正在迅速发展，研究各个项目所必需的化学工程中的结晶理论，已相当系统化了。现在发行的化工手册中有的仍采用老的结晶理论，但在修订中的化学工程便览中已采纳了新的化工结晶理论，并根据新理论论述了结晶装置的设计方法，其中某些部分与过去的方法有颇大的出入，对于这部分如何应用于设计实际装置和实际操作方法的研究，多少需要进行一些训练。本文的第一部分介绍掌握基于新结晶理论所出现的结晶现象及新结晶操作。第二部分讲介结晶的基础理论。第三部分论述了结晶装置的设计理论及其装置，并介绍如何应用于操作设计的方法。

本人曾采纳了早稻田大学城塚正教授的不少见解，在此表示谢意，本文只就比较简单而重要的部分集中加以论述，对更高领域感兴趣的人士请参考如下文献。

1) 结晶基础理论：

《结晶机理和结晶速度》 城塚正，丰仓贤：化学工学 25 卷第6期，487页（1961年）

• 《结晶生长》 城塚正，丰仓贤：化学工学 26卷编2期，1263页（1962年）

• 《结晶速度的测定方法》 城塚正，丰仓贤：化学工学 27

卷第5期, 357页 (1963年)

2) 结晶装置及设计方法:

《结晶装置》 守山逸明: 化学工学, 26卷第12期, 1271页 (1962年)

《结晶装置的设计方法》 城塚正, 丰仓贤: 化学工学 28卷, 第1期, 77页 (1964年)

《连续式分层型结晶装置的塔高计算》 城塚正, 丰仓贤, 关谷详辅: 化学工学第29卷第9期, 198页, (1965年)

《连续式圆锥形分级层型结晶器的设计方法》 城塚正, 丰仓贤: 化学工学第30卷第4期 (1966年)

《连续式搅拌槽型结晶装置的设计方法》 城塚正, 丰仓贤, 杉山文彦: 正向化学工学寄稿

3) 有关结晶方面的一般书籍:

《结晶》 化学工学协会编全改订化学工学便览 (丸善书店出版) 现在修订中。

《结晶操作和结晶方法》 城塚正, 丰仓贤: 化学工程 (ケミカル エフジンニセ) 第3期 1页 (1964年)

《扩大结晶装置的规模》 丰仓贤, 关为之: 化学工场, 第9卷第4期 21页 (1965年)

《通过结晶来分离混合液的方法》, 丰仓贤: 化学工场, 第9卷第9期 83页 (1965年)

《结晶操作和结晶装置设计》 丰仓贤: 最近的化学工学第1页 (1965年)

1.1 结晶操作和它的特点

如上所述, 结晶操作能析出固体物质, 且容易获得高纯度物质, 所以它兼备造粒机和精制分离二种操作目的。现在实际在进行生产的结晶操作就是以这二种或后一种作为目的的, 但由于操作特点不同,

因此分别加以论述。

I) 以造粒为目的的结晶操作

这种操作是从溶液中分离出固体晶粒，以作成品的操作。进行固体物质的分离，多数只分离一种成分的晶体为目的的，但也可以考虑从多成分的系统同样分别分离出各种晶体的情况。因此兹举从塞尔斯(Searles)湖的盐水中析出化学产品的工艺为例加以论述。

能从塞尔斯湖的盐水中分离出来的物质如表1所示共有8种，这些物质经过图1-1的4个工序分别分离出来的，本文就各工序中须特别注意之点加以论述。

表 1-1 从塞尔斯湖的盐水中分离出来的化学产品

- 1) 碳酸钠
- 2) 硫酸钠
- 3) 碳酸锂
- 4) 磷酸
- 5) 氯化钾 (作肥料用)
- 6) 硫酸钾
- 7) 溴
- 8) 硼砂

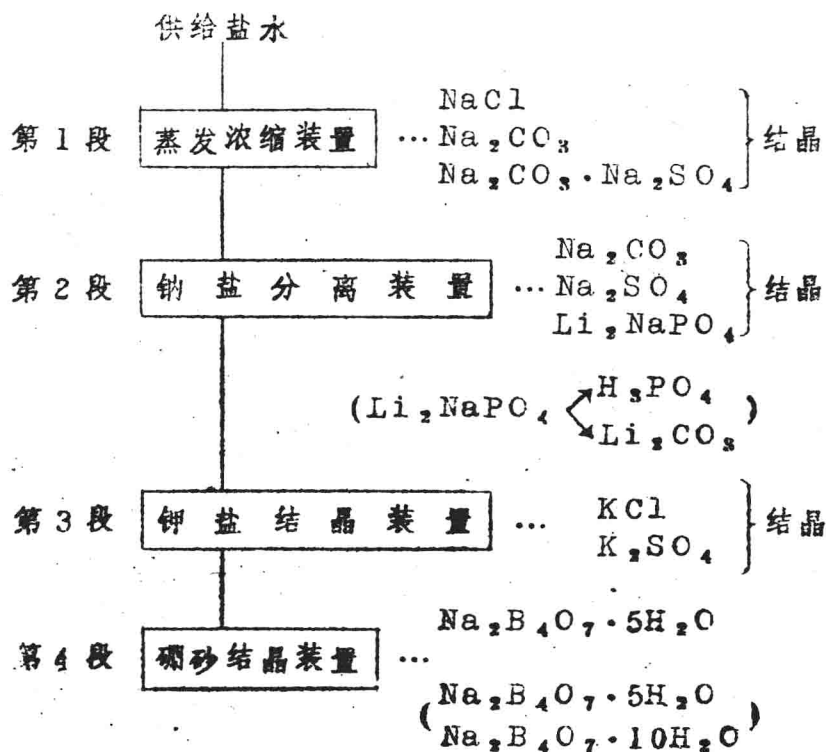


图 1-1. 塞尔斯湖盐水的分离工艺系统图

a) 第一工序 (蒸馏浓缩罐)

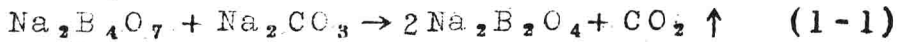
依照常用的蒸发浓缩法是使用多效罐 (这里使用三效罐) 进行操作的, 一般说来, 如果使用多效罐, 设备费增加, 但能减少辅助设备 (特别是蒸汽方面) 蒸发设备的大小根据所用材质而不同, 所以对于运转费和设备费的比较, 不能就此简单地得出结论。一般在几百毫米汞柱的真空条件下操作, 使用二效或三效罐时, 如果增加 1 只罐所增加的设备费, 据说即使用 32 号不锈钢建造, 只用 1 年时间节省下来的运转费就能抵消所增加的设备投资, 从这意义看来, 蒸馏带蒸发的场合, 对于采用串联多效罐来降低运转费值得充分注意。

但是用多效罐操作, 使晶体按顺序导入下一只结晶罐内使它生长为较大颗粒晶体的方法, 使它生长成粒径为 0.5mm 以上有时是有困难的, 这认为是由于磨耗的缘故, 所以用多效罐生产当研究晶体的粒径

对这个问题需要充分注意。

b) 第三工序 (钾盐结晶工序)

这工序是把硼砂和钾盐都从浓溶液中有选择地析出钾盐，因此 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 Na_2CO_3 在蒸发罐内进行反应 (如 1-1 式所示)，保持 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 的稳定状态，而只是有选择地结晶出钾盐。



c) 第四工序 (硼砂的结晶工序)

从第三工序把钾盐、钾盐析出后的母液中到第四工序，把晶体硼砂结晶出来。它的流程图如图 1-2 所示，该阶段着重于结晶操作，分成 (1) 滤液贮槽，(2) 结晶装置，(3) 浓缩器，(4) 重结晶及分离操作等 4 部分进行。

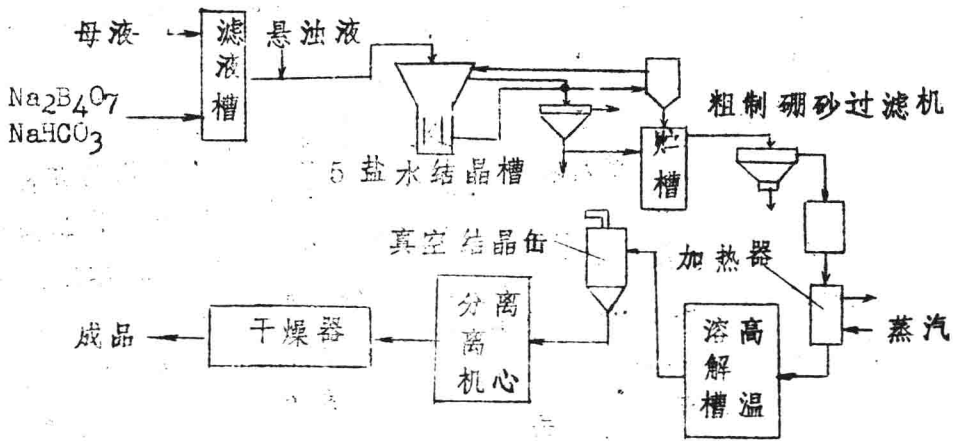
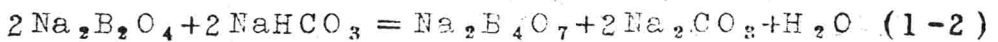


图 1-2 硼砂制造流程图

(1) 滤液贮槽

把结晶出钾盐的母液与 NaHCO_3 一同进入滤液贮槽，使它发生式 (1-2) 所示的反应，生成 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 。



这种反应的速度很快，只要把滤液贮槽体积放大就容易使 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 成为过饱和溶液。

(2) 结晶装置

从滤液贮槽出来的过饱和溶液在中途添加晶种，后再送入结晶装置。在这装置内为了使结晶速度加快，必须增大固、液体的接触面积，使悬浮密度增大。若要得到颗粒大的晶体，就要延长在结晶装置内的滞留时间。过剩的微晶，则使它从结晶装置主体上方的圆锥部分除去。

(3) 浓缩器

从结晶器上方溢出的含有微晶的悬浮液进入浓缩器内，进行溶液和晶体的分离。被分离出来的一部分微晶，回到循环液中作晶种，其它作为产品，浓缩器的溢流溶液每一小时取样一次并须测定硼砂的浓度。硼砂的浓度须达到 7.2-7.5%，如硼砂的浓度太高，其原因是由于溶液温度太高或微晶量太多或加入的 NaHCO_3 量太少造成的，这些因素都会影响收率，必须充分注意。

(4) 重结晶

从上面得到的晶体中多少混有一些杂质，所以要用离心机经过分离后使它溶介，然后在蒸发结晶器内进行重结晶，在这里得到的晶体不是有 5 份结晶水就是有 10 份结晶水，哪一种晶体被结晶出来呢？这要取决于主体内的操作温度。把得到的晶体用克雷森——莫里斯 (Cresson-Morris) 离心机或夏普勒斯 (Sharples) 超速离心机进行分离则所得产品的水分含量前者为 5~6%，后者为 3.5%，所以要再送到干燥工序去。

d) 举例中结晶操作问题的探讨

(1) 以得到高纯度物质为目的，就要使得到的晶体纯度高，为此要求溶质排列在正常的晶格内，和在过滤时便于甩干吸附在晶体上的母液，前者可列举为①要使生长速度能得到高纯度晶体的范围内进行操作；②装置内微晶量不能过多，以免生成聚晶；③目的物质和共存物质的亲和性要小。后者可举出为需要容易过滤的结晶形状和粒径均匀而颗粒较大的晶体，为了抑制晶体的生长速度和微晶产生，在上述的例子中采取了限制浓缩器内溢流出来的溶液浓度和添加晶种的方法。

对于这些方法和结晶形状问题，在后面结晶化章节中详细叙述，颗粒较大而粒径均匀的晶体问题放在有关结晶装置部分中叙述。

(2) 为了得到颗粒大的结晶，在上述的例子中采取了延长装置内的滞留时间，但这样晶体会受到处理量，装置规模和操作方法的影响，关于它们之间的关系，本文作者已有研究结果，这个领域是最近结晶理论中发展最显著的部分，打算放在第三部分中进行详细叙述。

II) 作为精制分离法的结晶法

在化工工艺中结晶操作一般为上述高纯度物质的造粒法使用，但近年来已作为精制分离法使用。从相变化而产生潜热，按潜热的大小来研究能量的话，结晶操作是一种有利的操作方法，但不得不作为固流体操作来处理而存在困难，所以在工业生产中成功的例子较少，但用蒸馏等方法操作时由于分介或共沸混合物的生成，而不能分离的系统业已取得解决而投入生产，随着对有机物精制分离的要求不断提高，在这个领域的研究工作已有进步。这种精制分离方法的基本概念是与早年在实验室所采用的重结晶法相同。这种方法是将液相的一部分结晶出来，而其他部分按液相留下，使液相中的杂质逐渐积聚的操作反复进行的，就是说使结晶和溶剂（或熔融）交替反复进行操作，它有二种方法，一是通过温度变化的方法，二是添加溶剂的方法。变化操作温度进行重结晶的方法是与蒸馏操作完全相同，所以考虑了2种成分系统，用图1-3的相平衡情况加以说明。使由A和B成分所组成的混合物 L_1 在 t_1 温度能完全溶剂。将 t_1 温度冷却到 t_2 ，使一部分结晶出来，则液相变为 L_2 ，固相变为 S_2 。用 t_3 温度使固相 S_2 溶剂，将 t_3 温度冷却为 t_4 ，就得到液相为 L_4 ，和固相为 S_4 ，经过反复这种操作就能得到B成分多的固相。应用这种方法，已有几种操作投入生产，兹将其介绍如下：

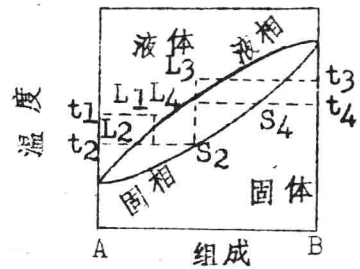


图1-3 固-液平衡图

a) 对流分步结晶操作

这种方法是把分步结晶法用于工业规模的连续化生产上，是从蒸馏操作无法分离的二甲苯异构体中以工业规模把二甲苯分离出来。目前对于应用这种操作法精制分离含有异构体多成分的有机物系统进行多方面的研究，本文举出从二甲苯混合物中分离对二甲苯的方法作为例子。

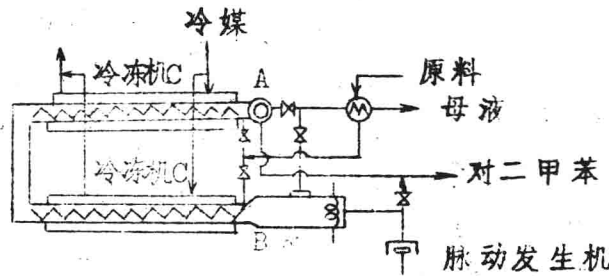


图 1-4 分离结晶操作流程图

装置的一种流程图如图 1-4 所示，活塞型精制装置的模型如图 1-5 所示。进行操作所用的结晶装置如图 1-4 的 A、B 分别用往复式塔和脉动塔进行操作。二甲苯混合物进入结晶装置后，用 2 只串联的附有刮取表面晶体的冷冻机冷却，使一部分晶体结晶出来。该冷冻机做成使用比固液平衡温度低 $5 \sim 8^{\circ}\text{C}$ 的乙烯和氟里昂致冷剂，能使进入的原料中有 $35 \sim 40\text{wt}\%$ 结晶出来的能力，一般操作时进入原料为含 65% 对二甲苯的混合物，当对二甲苯浓度低于 $16 \sim 25\%$ 时，一般要予先浓缩到 65% 左右，在图 1-5 所示的活塞型结晶装置内，先填充二甲苯混合物的晶体，再用活塞压缩，使晶体压紧在装置内，然后打开产品出口阀用底部的加热器缓慢加

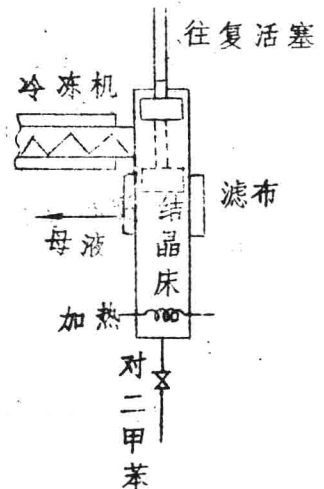


图 1-5 活塞型精制装置的模型图

热。以后就让活塞往复操作，每当活塞达到顶部时新的二甲苯混合物从冷冻机处进料，连续操作就是这样进行的，装置内的晶体借活塞压到下部而进行移动，在底部的一部分溶剂母液作为精制对二甲苯取出，而留下来的母液则通过晶体中间上升到塔内，在这过程中，液体和晶体接触，使高纯度晶体集中到底部，所以在底部的加热速度和活塞的压力都会影响产品的纯度。为了得到98%的对二甲苯，必须根据进料二甲苯的温度、纯度和处理量使活塞压力在 $2 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ 的范围内变化。另外在脉动式装置中进行同样操作也能得到高纯度的对二甲苯。

b) 其它操作法

(1) 萃取结晶操作

当采用结晶分离法有共晶生成时，只靠单纯的结晶操作不能得到高纯度物质，在这场合下，加入萃取剂就不会生成共晶而能高纯度地分离出所希望的成分，在这场合分离间位和对位甲酚时用醋酸为萃取剂，分离间位和对位的二甲苯时使用正庚烷作萃取剂。有关这方面的研究结果，现阶段还不成熟，有待今后研究。

(2) 加合结晶操作

在多成分系的液相混合物中加入第三种物质就能生成加合物而将固相析出分离。分离出来的加合物通过加热或使它溶介于水或其它溶剂中就容易进行分离，这方法作为精制分离操作法得到应用。

(3) 应用结晶操作分离聚合物

分离溶液在聚合中所生成的聚合物的方法中结晶分离法就是其中之一。该操作法采用在含有聚合物的溶液中加入其它溶剂，以降低聚合物的溶剂度就能用结晶操作将聚合物固化分离出来。这种固体聚合物因为要进行过滤分离，所以必须保持均匀的粒径及适当的大小。但这种操作一般来说溶液的粘度太容易生成大块，这样的大块会在表面生成皮膜，不容易除去内部的溶剂，所以不够理想。为了得到所需粒径的固体必须将溶液搅拌均匀或充分注意溶剂的组分和分量。目前这些操作都是分批式的，若采用串联方式也能作连续化操作，对于这些问题也有人正在研究。

(4) 使用丁烷与海水直接接触的冷冻法制造纯水

从海水制造纯水的方法中有人为了提高热效率，创造出用丁烷与海水直接接触的冷冻法。正丁烷的沸点在1个大气压下为 -0.56°C ，所以把液态正丁烷与海水混合液置于稍低于1大气压，正丁烷就会气化，混合液的温度降低而结成冰块。气化了的正丁烷用压缩机压缩到1个大气压之上，如果融化从海水中分离出来的冰块，其所需能量由压缩正丁烷供给，正丁烷就再液化，通过这样反复使用正丁烷就能制造出高纯度的纯水，由于水与正丁烷之间有如下几点优点，所以认为这是制造纯水的有利操作法。

° 水的结冰与冰的融化可在丁烷与水之间温差极小的情况下进行。

° 正丁烷与水不起反应。

° 正丁烷与水互不溶介，也不发生乳化现象，而且比重相差很大易于分离。

° 正丁烷价格便宜，消耗也少。

应用这种操作法来分离其他系统时希望也要具备上述的许多优点。

(5) 冷冻浓缩法

该操作法与上述方法没有本质上的区别，它是不分离有效可溶性成分而只把溶剂结晶除去的方法，对于浓缩过热就容易分离的物质和挥发性物质时特别有效，也适用于食品及药品的浓缩。但是这种方法在结晶操作过程中随着溶液浓度的增大粘度也变大，这样不但使溶剂结晶困难，而且当晶体生长速度过快时，容易使晶体中包含溶液，而造成溶质损失，所以应充分注意这点。

(6) 区域融化法 (zone melting)

这种方法是使多层重结晶法有效进行的操作法，通过移动融化区域使系统内的杂质浓度发生变化的。目前，作为有机物的精制分离法已在广泛研究，但还处于实验阶段，要应用到工业规模生产还需要进行大量研究。

1.2 热平衡和物料平衡的计算方法

在结晶操作中从物料平衡的计算来求出结晶量，和从热平衡来计

算应该除去的热量（应使它进行换热）这二种计算是极为重要的，这两种计算如有浓度、热函线图就简单而易行。但这种线图除了几种无机水溶液之外都没有现成的，因此对于常用的水溶液有必要绘制出这种线图来。所以现将浓度、热函线图的原理和制图的步骤叙述如下：

I) 浓度、热函线图及其绘制方法

浓度、热函线图的横座标和纵坐标分别表示浓度（重量%）和热函（千卡/公斤），任何一种组分的溶液都存在于该线图上。所以假定把浓度为 X_A 、 i_A 和 X_B 、 i_B 的 AB 二种混合物混和起来时得到浓度为 X_C 、 i_C 的 C 混合物，并令这时的量分别为 W_A 、 W_B 、 W_C （公斤）

$$W_C = W_A + W_B \quad (1-3)$$

$$X_C = \frac{W_A \cdot X_A + W_B \cdot X_B}{W_A + W_B} \quad (1-4)$$

$$i_C = \frac{W_A \cdot i_A + W_B \cdot i_B}{W_A + W_B} \quad (1-5)$$

则得式 (1-3) ~ (1-5) 的关系，混合物 C 就是在连接 AB 的直线上，它的位置是按 W_A 和 W_B 的量成反比进行内分的点，（因为从式 (1-4) 可得 $\frac{X_C - X_A}{X_B - X_C} = \frac{W_B}{W_A} = \frac{i_C - i_A}{i_B - i_C}$ 的缘故），把这种关系标

绘出来，则如图 1-6 所示。使用这种性质就能进行各种计算。下面论述浓度、热函线图的绘制方法。

(1) 决定热函为 0 的基准点（以 0°C 的纯溶剂为例）。

(2) 算出饱和溶液的热函，标绘在线图上。

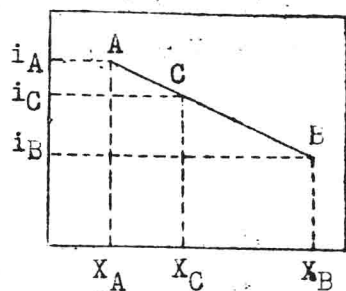


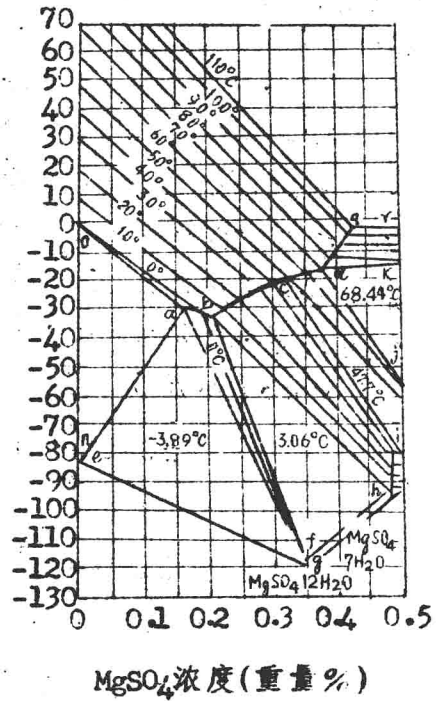
图 1-6 浓度、热函线

(3) 算出各种浓度等温时的热函，把温度作参数进行标绘。

(4) 把各种溶液在饱和时所析出晶体的热函按各种温度标绘出来。

照上述方法标绘则得图 1-7

所示的 $MgSO_4$ —水的浓度、热函线图。线图中 $Pabcdq$ 曲线表示饱和时的浓度、热函曲线，在这条曲线以上的部分表示未饱和 $MgSO_4$ 水溶液的热函。P 点表示 $0^\circ C$ 纯水的热函， η 点表示 $0^\circ C$ 冰的热函， $Pabcdq$ 曲线的以下部分中 Pae ， $abfg$ ， $bcih$ ， $cdlj$ ， $dqrk$ 曲线分别表示冰， $MgSO_4 \cdot 12H_2O$ ， $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ， $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ， $MgSO_4 \cdot H_2O$ 和饱和溶液之间的平衡混合物。利用这个线图就不难算出物料平衡和热平衡。



II) 浓度、热函线图的使用法

在结晶操作中往往要计算从混合物 C ($X_c i_c$) 中分离出混合物 A ($X_A i_A$) (多数情况只是晶体) 时残渣 B ($X_B i_B$) 的状态，象在这种场合，由于 X_B 为式 (1-6)，所以 i_B 可在图 1-6 中的 AC 直线的延长线上取

$$X_B = \frac{W_c X_c - W_A X_A}{W_c - W_A} \quad (1-6)$$

X_B 而查得，兹示应用图 1-7 进行计算的例子于下：

例题：将在 $30^\circ C$ 时为 5000 kg 的 $MgSO_4$ 水溶液 (浓度为 30wt%) 冷却到 $20^\circ C$ 时：

a) 算出使用热交换器可能除去的热量。