

第10篇 结 晶

主稿、编写人 王静康 天津大学 教授

1	概述	10-2	(3)	带有导流筒并具有搅拌器的真空结晶器	10-17
2	结晶系统性质	10-3	3.3.5	多级结晶过程	10-18
2.1	晶体	10-3	3.4	溶液结晶过程的模型化及系统分析	10-19
2.1.1	晶体特性	10-3	3.4.1	总体模型与稳态行为分析	10-19
2.1.2	晶体的几何结构——晶习 (Crystal habit)	10-3	(1)	MSMPR 结晶器分析	10-19
2.1.3	晶体的粒度分布 (Crystal Size Distribution, CSD)	10-3	(2)	具有细晶体排除的结晶器分析	10-22
2.2	溶解度和溶液的过饱和	10-5	3.4.2	非稳态行为分析	10-22
2.2.1	溶解度	10-5	3.5	结晶过程计算与结晶器设计	10-23
2.2.2	溶液的过饱和、超溶解度曲线及介稳区	10-6	3.5.1	收率	10-23
3	溶液结晶	10-7	3.5.2	结晶器设计	10-25
3.1	相图特征	10-8	(1)	拉森 (M. A. Larson) 和兰道夫 (A. D. Randolph) 设计方法	10-25
3.1.1	双组分系统	10-8	(2)	成家正和丰仓贤设计方法	10-26
3.1.2	相转移	10-8	(3)	耶乌特 (Nyvlt) 设计方法	10-29
3.2	结晶机理与动力学	10-9	(4)	木林 (Mullin) 设计方法	10-30
3.2.1	晶核	10-9	3.6	结晶器操作与控制	10-34
(1)	初级成核	10-9	3.6.1	结晶器操作	10-34
(2)	二次成核	10-9	(1)	连续操作与间歇操作比较	10-34
3.2.2	结晶成长	10-10	(2)	操作要点	10-34
(1)	结晶成长速率	10-12	3.6.2	连续结晶过程的控制	10-35
(2)	与粒度相关结晶成长	10-13	3.6.3	间歇结晶过程控制与最佳操作时间表	10-35
3.2.3	结晶成核与成长的内在联系	10-13	3.6.4	结晶的包藏与结块现象的防止	10-36
3.2.4	添加剂和杂质对结晶的影响	10-13	(1)	结晶的包藏与防止	10-36
3.3	结晶过程与装置	10-15	(2)	结晶的结块与防止	10-36
3.3.1	冷却结晶	10-15	4	熔融结晶	10-36
(1)	间接换热冷却结晶	10-15	4.1	熔融结晶的操作模式与宏观动力学分析	10-36
(2)	直接冷却结晶	10-15	4.1.1	基本操作模式	10-36
3.3.2	蒸发结晶器	10-15	4.1.2	熔融结晶宏观动力学分析	10-37
3.3.3	真空绝热冷却结晶器	10-16	4.2	相图特征	10-37
3.3.4	连续操作的结晶器	10-16	4.2.1	二组分系统	10-37
(1)	强迫外循环型结晶器	10-16	(1)	低共熔型物系	10-37
(2)	流化床型结晶器	10-16	(2)	固体溶液型物系	10-38
			(3)	化合物形成型物系	10-39

1.2.2 分配系数	10-39
1.3 逐步冻凝过筛及设备	10-40
1.4.1 逐步冻凝组分分离	10-40
1.5.2 结晶设备	10-41
(1) 单级分离结晶器	10-41
(2) 多级结晶过程	10-41
4.4 塔式结晶	10-42
4.4.1 中央加料塔式结晶器	10-43
(1) 布郎底 (Brodie) 提纯器	10-43
(2) 螺旋输送塔式结晶器	10-43
(3) 工作原理与模型分析	10-43
(1) 主要变量	10-45
4.4.2 末端加料塔式结晶器	10-45
(1) 菲利浦 (Phillips) 塔式结晶器	10-45
(2) 工作原理与模型分析	10-46
(3) 主要变量	10-46
4.4.3 组合塔式结晶器	10-46
(1) 冰洗塔塔	10-46
(2) 关野化学工业株式会社的克西比 (KCP) 型工业结晶装置	10-46
(3) 月岛机械株式会社 (Tsukushima Kikai, TSK) 逆流冷却结晶装置 (Countercurrent Cooling Crystallization Process, CCCC)	10-47
(4) 液膜结晶 (FLC) 装置	10-47
4.4.4 塔式结晶分离与其他分离方法比较	10-48

4.5 区域熔炼	10-48
4.5.1 区域熔炼的过程分析	10-48
4.5.2 主要变量	10-48
4.5.3 应用	10-49
5 升华 (升华结晶)	10-49
5.1 升华分离相图与限度	10-49
5.1.1 相图特征	10-49
5.1.2 分离纯度的约束	10-50
5.2 升华过程及速率分析	10-50
5.3 设备及设计方程	10-51
5.3.1 设备	10-51
5.3.2 设计方程	10-51
6 沉淀	10-52
6.1 沉淀的形成	10-52
6.2 沉淀所遵循的基本法则	10-52
6.2.1 溶度积原理	10-52
6.2.2 奥斯特 (Ostwald) 速率法则	10-53
6.2.3 威门 (Weimarn) 沉淀法则	10-53
6.2.4 分配系数	10-53
6.3 沉淀技术与设备	10-54
6.3.1 反应沉淀	10-54
6.3.2 盐析	10-54
6.3.3 沉淀设备	10-54
7 其他结晶方法	10-55
基本参考文献	10-55
参考文献	10-55

1 概述

结晶是固体物质以晶体状态从蒸汽、溶液或熔融物中析出的过程,很多化学工业过程中都包括有结晶这一基本的单元操作。为数众多的化工产品及其中间产品都是应用结晶方法分离或提纯而形成的晶态物质。以盐和糖为例,世界的年生产速率已超过 100 兆吨/年 (Mt/a);化肥如硝酸铵、氯化钾、尿素、磷酸铵等世界的年生产速率亦已超过了 1 兆吨/年 (Mt/a)。在医药、染料、精细化工生产中,虽然结晶态产品产量相对低一些,但具有非常重要的地位以及高额的价值。在冶金工业、材料工业其中包括电子材料与高分子材料等行业中,结晶亦是关键的单元操作。值得注意的新动向是在高新技术领域中,结晶操作的重要性亦在与日俱增,例如生物技术中蛋白质的制造,催化剂行业中超细晶体的生产以及新材料工业中超纯物质的净化都离不开结晶技术^[1~12]。

相对于其他的化工分离操作,结晶过程的特点在于:

①能从杂质含量相当多的溶液或多元的熔融混合物中,分离出高纯或超纯的晶体。结晶产品,无论包装、

运输、贮存或使用都较方便。

②对于许多难分离的混合物系,例如同分异构体混合物、共沸物系、热敏性物系等,使用其他分离方法难以奏效,却适用结晶法。

③作为一个分离过程,结晶与蒸馏及其他常用的制法(萃取、吸附、吸收等)相比,能量消耗低得多。因为结晶热一般仅是蒸发潜热的 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{10}$,且可在较低温度下进行,对设备材质要求较低,操作相对安全。一般亦无有毒或废气逸出,有利于环境保护。

④结晶是一个很复杂的单元操作,它是多相、多组分的传热-传质过程,也涉及到表面反应过程。整个结晶过程,控制变量比较多,结晶母液中的粒子粒度及粒度分布有一定的不确定性,常是时间变量,与系统的流体力学、粒子力学、及固液两相的相互作用都有密切的关系。物系中的微量杂质也常对结晶过程有显著的影响,它可能改变结晶热力学的相图曲线以及结晶成核及成长动力学参数。

近二十年来,结晶操作引起了世界科学界以及工业

第10篇 结 晶

主稿、编写人 王静康 天津大学 教授

1	概述	10-2	(3)	带有导流筒并具有搅拌器的真空结晶器	10-17
2	结晶系统性质	10-3	3.3.5	多级结晶过程	10-18
2.1	晶体	10-3	3.4	溶液结晶过程的模型化及系统分析	10-19
2.1.1	晶体特性	10-3	3.4.1	总体模型与稳态行为分析	10-19
2.1.2	晶体的几何结构——晶习 (Crystal habit)	10-3	(1)	MSMPR 结晶器分析	10-19
2.1.3	晶体的粒度分布 (Crystal Size Distribution, CSD)	10-3	(2)	具有细晶体排除的结晶器分析	10-22
2.2	溶解度和溶液的过饱和	10-5	3.4.2	非稳态行为分析	10-22
2.2.1	溶解度	10-5	3.5	结晶过程计算与结晶器设计	10-23
2.2.2	溶液的过饱和、超溶解度曲线及介稳区	10-6	3.5.1	收率	10-23
3	溶液结晶	10-7	3.5.2	结晶器设计	10-25
3.1	相图特征	10-8	(1)	拉森 (M. A. Larson) 和兰道夫 (A. D. Randolph) 设计方法	10-25
3.1.1	双组分系统	10-8	(2)	成家正和丰仓贤设计方法	10-26
3.1.2	相转移	10-8	(3)	耶乌特 (Nyvlt) 设计方法	10-29
3.2	结晶机理与动力学	10-9	(4)	木林 (Mullin) 设计方法	10-30
3.2.1	晶核	10-9	3.6	结晶器操作与控制	10-34
(1)	初级成核	10-9	3.6.1	结晶器操作	10-34
(2)	二次成核	10-9	(1)	连续操作与间歇操作比较	10-34
3.2.2	结晶成长	10-10	(2)	操作要点	10-34
(1)	结晶成长速率	10-12	3.6.2	连续结晶过程的控制	10-35
(2)	与粒度相关结晶成长	10-13	3.6.3	间歇结晶过程控制与最佳操作时间表	10-35
3.2.3	结晶成核与成长的内在联系	10-13	3.6.4	结晶的包藏与结块现象的防止	10-36
3.2.4	添加剂和杂质对结晶的影响	10-13	(1)	结晶的包藏与防止	10-36
3.3	结晶过程与装置	10-15	(2)	结晶的结块与防止	10-36
3.3.1	冷却结晶	10-15	4	熔融结晶	10-36
(1)	间接换热冷却结晶	10-15	4.1	熔融结晶的操作模式与宏观动力学分析	10-36
(2)	直接冷却结晶	10-15	4.1.1	基本操作模式	10-36
3.3.2	蒸发结晶器	10-15	4.1.2	熔融结晶宏观动力学分析	10-37
3.3.3	真空绝热冷却结晶器	10-16	4.2	相图特征	10-37
3.3.4	连续操作的结晶器	10-16	4.2.1	二组分系统	10-37
(1)	强迫外循环型结晶器	10-16	(1)	低共熔型物系	10-37
(2)	流化床型结晶器	10-16	(2)	固体溶液型物系	10-38
			(3)	化合物形成型物系	10-39

1.2.2 分配系数	10-39
1.3 逐步冻结过及及设备	10-40
1.4.1 逐步冻结组分分离	10-40
1.3.2 结晶设备	10-41
(1) 单级分离结晶器	10-41
(2) 多级结晶过程	10-41
4.4 塔式结晶	10-42
4.4.1 中央加料塔式结晶器	10-43
(1) 布郎底 (Brodie) 提纯器	10-43
(2) 螺旋输送塔式结晶器	10-43
(3) 工作原理与模型分析	10-43
(1) 主要变量	10-45
4.4.2 末端加料塔式结晶器	10-45
(1) 菲利浦 (Phillips) 塔式结晶器	10-45
(2) 工作原理与模型分析	10-46
(3) 主要变量	10-46
4.4.3 组合塔式结晶器	10-46
(1) 冰洗塔塔	10-46
(2) 关于化学工业株式会社的克西比 (KCP)	10-46
型工业结晶装置	10-46
(3) 月岛机械株式会社 (Tsukushima Kikai, TSK) 逆流冷却结晶装置 (Countercurrent Cooling Crystallization Process, CCCC)	10-47
(4) 液膜结晶 (FLC) 装置	10-47
4.4.4 塔式结晶分离与其他分离方法比较	10-48

4.5 区域熔炼	10-48
4.5.1 区域熔炼的过程分析	10-48
4.5.2 主要变量	10-48
4.5.3 应用	10-49
5 升华 (升华结晶)	10-49
5.1 升华分离相图与限度	10-49
5.1.1 相图特征	10-49
5.1.2 分离纯度的约束	10-50
5.2 升华过程及速率分析	10-50
5.3 设备及设计方程	10-51
5.3.1 设备	10-51
5.3.2 设计方程	10-51
6 沉淀	10-52
6.1 沉淀的形成	10-52
6.2 沉淀所遵循的基本法则	10-52
6.2.1 溶度积原理	10-52
6.2.2 奥斯特 (Ostwald) 速率法则	10-53
6.2.3 威门 (Weimarn) 沉淀法则	10-53
6.2.4 分配系数	10-53
6.3 沉淀技术与设备	10-54
6.3.1 反应沉淀	10-54
6.3.2 盐析	10-54
6.3.3 沉淀设备	10-54
7 其他结晶方法	10-55
基本参考文献	10-55
参考文献	10-55

1 概述

结晶是固体物质以晶体状态从蒸汽、溶液或熔融物中析出的过程,很多化学工业过程中都包括有结晶这一基本的单元操作。为数众多的化工产品及其中间产品都是应用结晶方法分离或提纯而形成的晶态物质。以盐和糖为例,世界的年生产速率已超过 100 兆吨/年 (Mt/a);化肥如硝酸铵、氯化钾、尿素、磷酸铵等世界的年生产速率亦已超过了 1 兆吨/年 (Mt/a)。在医药、染料、精细化工生产中,虽然结晶态产品产量相对低一些,但具有非常重要的地位以及高额的价值。在冶金工业、材料工业其中包括电子材料与高分子材料等行业中,结晶亦是关键的单元操作。值得注意的新动向是在高新技术领域中,结晶操作的重要性亦在与日俱增,例如生物技术中蛋白质的制造,催化剂行业中超细晶体的生产以及新材料工业中超纯物质的净化都离不开结晶技术^[1-12]。

相对于其他的化工分离操作,结晶过程的特点在于:

①能从杂质含量相当多的溶液或多组元的熔融混合物中,分离出高纯或超纯的晶体。结晶产品,无论包装、

运输、贮存或使用都较方便。

②对于许多难分离的混合物系,例如同分异构体混合物、共沸物系、热敏性物系等,使用其他分离方法难以奏效,却适用结晶法。

③作为一个分离过程,结晶与蒸馏及其他常用的制法(萃取、吸附、吸收等)相比,能量消耗低得多。因为结晶热一般仅是蒸发潜热的 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{10}$,且可在较低温度下进行,对设备材质要求较低,操作相对安全。一般亦无有毒或废气逸出,有利于环境保护。

④结晶是一个很复杂的单元操作,它是多相、多组分的传热-传质过程,也涉及到表面反应过程。整个结晶过程,控制变量比较多,结晶母液中的粒子粒度及粒度分布有一定的不确定性,常是时间变量,与系统的流体力学、粒子力学、及固液两相的相互作用都有密切的关系。物系中的微量杂质也常对结晶过程有显著的影响,它可能改变结晶热力学的相关曲线以及结晶成核及成长动力学参数。

近二十年来,结晶操作引起了世界科学界以及工业

界很大的注意,对于它的理论分析和工业技术与设备的开发取得了许多引人瞩目的进展。相图的测定与分析,晶体的成核与成长速率的定量测量技术,粒度分布测定方法都有了迅速的提高,近代的物理仪器如场分析仪,激光光谱等都被用于结晶过程分析,均使得人们对结晶机理,结晶热力学,结晶动力学特别对二次成核现象有了较为深刻的认识。工业结晶界归纳生产实践的经验,应用粒数衡算概念,建立了各种操作参数与晶体粒度分布的相对关系;又依据设备几何形状及流体力学参数对结晶过程的影响,提出几种结晶器的半经验半理论的设计模型。在国际上熔融结晶技术与设备近年来发展较快,无论是间歇操作装置或连续操作设备,少则年产百吨级,多则万吨级规模的装置,在石油化工有机物系分离中已得到了工业应用。

对于结晶方法的分类,至今在文献上尚无公认的原则。一般按溶液结晶,熔融结晶,升华,沉淀四类讨论,与俗称关系的对应如表 10-1 所示。

表 10-1 不同分类的对应联系

一般分类 俗 称	溶 液 结 晶	熔 融 结 晶	升 华 (结晶)	沉 淀 (结晶)
冷却结晶	0	0	0	
蒸发结晶	0	0		
真空绝热冷却结晶	0			
盐析结晶				0
冰析结晶				0
萃取结晶	0			0
反应结晶				0
悬浮结晶	0			
加压结晶	0			
膜结晶	0			
喷射率引结晶		0		

为了设计一个结晶过程首先需要收集到以下基础信息后,方可开始方案设计:

- ①结晶系统的性质;
- ②相平衡数据,其中包括介稳区数据;
- ③结晶成核与成长动力学及特征;
- ④结晶溶液流体力学数据及特征。

亦即,要想掌握工业结晶的技术与设计方法,首先必须掌握这几类基本数据。

2 结晶系统性质

2.1 晶 体

2.1.1 晶体特性

晶体是内部结构的质点(原子,离子,分子)作三维有序规则排列的固态物质。如果晶体生长环境良好,则可形成有规则的多面体外形,该多面体的面称为晶面。由于晶体中每一宏观的质体的内部品格均相同,保证了晶体的物理性质和化学性质在宏观方面的均一性,显现为完整晶体的高纯度。但对于一个晶体,晶体的几何特性及物理效应一般说来常随方向的不同而表现出数量上的差异,并赋予单晶以特殊性。

2.1.2 晶体的几何结构——晶习 (Crystal habit)

构成晶体的微观质点在晶体所占有的空间中按一定的几何规律排列,该几何规律是三维空间点阵,亦称为空间品格 (Space Lattice)。最简单的二种晶体分类法是把晶体按其品格空间结构,分为七种晶系,如图 10-1 所示,图中虚线为三个晶轴。用品面与晶轴相交的截距的倒数,即晶面指数来标志特定的晶面,实际结晶体形态可以是属于单一晶系,亦可能是二种晶系的过渡体,晶体形态比较复杂,如图 10-2 所示。在该图中还标出了各晶面的晶面指数。

晶习是指在一定的环境中,结晶的外部形态。对于不同的物质,所属晶系可能不相同。对于同一种物质,当所处的物理环境(如温度、压力等)改变时,晶系也可能变化。例如硝酸铵由低温缓慢升温时,在熔融之前,历经不同 5 种晶系如下:

熔融液 $\xrightarrow{169.9^{\circ}\text{C}}$ 立方晶体 $\xrightarrow{125.2^{\circ}\text{C}}$ 斜棱晶体 $\xrightarrow{84.2^{\circ}\text{C}}$ 长方晶体 $\xrightarrow{-18^{\circ}\text{C}}$ 不等边长方晶体 $\xleftarrow{32.3^{\circ}\text{C}}$ 长方晶体

即使基本晶系不变,宏观形态即晶习也可能不同,以六棱柱晶为例,可以是短粗形、细长形或带有六角薄片状,甚至呈多棱针状。

2.1.3 晶体的粒度分布 (Crystal Size Distribution, CSD) (参见第 19 篇颗粒技术)

晶体的粒度分布是产品的一个重要的质量指标,不同的产品用途常要求不同的产品晶体的粒度分布指标。

将晶体样品经过筛析,根据筛析结果,可将晶体样品标绘为筛下(或筛上)累积重量 (Cumulative Mass) 或筛析质量密度 (Mass Density) 百分率与筛孔尺寸的关系曲线,并可进一步引申为累积粒子数及粒数密度与粒度的关系曲线,如图 10-3 所示,藉此曲线可表达晶体粒度

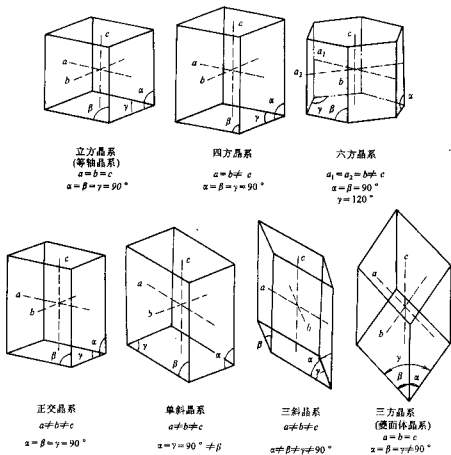


图 10-1 七种晶系

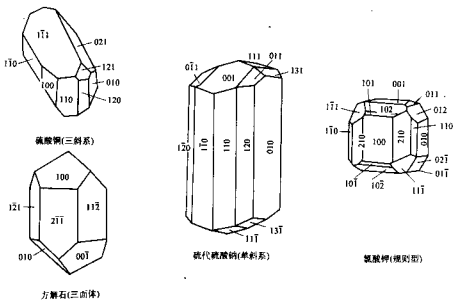


图 10-2 一些结晶体的晶形

和度是工业结晶的主要推动力。

2.2.1 溶解度^[18-20]

结晶过程产量决定于结晶固体与其溶液之间的相平衡关系,通常可用固体在溶剂中的溶解度来表示这种相平衡关系。溶解度最常用的单位是采用 100 份的溶剂中溶解多少份的无水溶质。但在文献中提供的溶解度数据也时常以溶液的总摩尔数中或每升溶液中含有多少无水溶质的摩尔数为单位,即摩尔分数或摩尔/升溶液单位等。

溶解度是状态函数,随温度或压力而改变。图 10-4 是某些无机物盐类在水中的溶解度在常压下随温度变化的曲线。由该图可见,这些物质溶解度曲线特征有不同的类型,有的随温度的升高而迅速增大,如 NaAc、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等;有的随温度升高以中等速度增加,如 KCl、 NaNO_3 等;有的如 NaCl、 $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 则随温度升高只有微小的变化;还有一些物质,如 CaSO_4 、 Na_2SO_4 等溶解度随温度上升而下降;还有若干形成水合物的晶体,在溶解度曲线上有折点为存在不同水分子的水合物“变态点”(Transition Points),如 Na_2SO_4 及其水合物 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等。物质溶解度这些特征对于选择结晶工艺方法起决定性的作用。例如对溶解度随温度变化敏感的物质适用变温结晶方法分离;对于溶解度随温度增高而变化缓慢的物质,适合选用蒸发结晶工艺提取等。

物质的溶解度在压力恒定条件下,是温度函数,它们的经验表达式为:

$$\log X = A + (B/T) + C \log T \quad (10-2)$$

式中 X ——以摩尔分数表达的溶质浓度;

T ——绝对温度, K;

A 、 B 、 C ——应用溶解度数据回归的经验常数。

这是一般的情况,对于分散在溶剂中的溶质粒子充分地小至 μm 级时,则溶解度大为超过平衡溶解度,不仅是温度,而且是粒度的函数,相关表达式为:

$$\ln \left[\frac{C(r)}{C^*} \right] = \frac{2MY}{rKT\rho_0} \quad (10-3)$$

式中 $C(r)$ ——颗粒半径为 r 的溶质溶解度, kg/kg 溶剂;

C^* ——正常平衡溶解度, kg/kg 溶剂;

R ——气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

ρ ——固体密度, kg/m^3 ;

M ——溶质分子质量, kg/mol;

γ ——结晶界面张力, J/m^2 ;

ν ——每摩尔电解质形成离子摩尔数。

对于非电解质 $\nu=1$ 。应该注意的是,工业上的溶液极少为纯物质溶液,除温度外,结晶母液的 pH 值,及可溶性杂质等也有可能改变溶解度数值,所以引用手册数

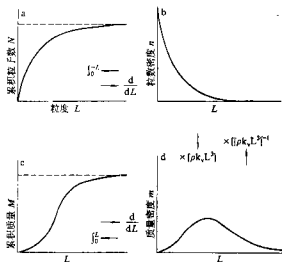


图 10-3 粒度分布曲线

a—累积粒子数 N 与粒度 L 关系曲线;

b—粒度密度 n 与粒度 L 关系曲线;

c—累积质量 M 与粒度 L 关系曲线;

d—质量密度 m 与粒度 L 关系曲线

分布。筛析质量密度既对应单位筛孔尺寸的粒子的重量。较常用的简便方法是以平均粒度与变异系数来描述粒度分布。“平均粒度”(Medium Size, M.S.)定义为相当于筛下累积重量比为定值(常取 50%)处的筛孔尺寸值。

“变异系数”(Coefficient of Variation, C.V.)值为统一统计量,与 Gaussian 分布的标准偏差 σ 相关,计算公式为:

$$C.V. = \frac{100(PD_{4N} - PD_{4N})}{2PD_{50}} \quad (10-1)$$

式中, PD_{4N} 为筛下累积重量百分数为 $m\%$ 的筛孔尺寸。对于一个晶体样品, M.S. 大, 代表总的平均粒度大, C.V. 值愈大, 表明其粒度分布范围愈广; 相反, C.V. 值愈小则表示晶体粒度愈趋于均匀一致。

应用筛分法可测出准确的粒度分布, 但所需晶体样品多, 操作时间长。目前已开发出几种物理光学仪器(如扫描电镜法、激光散射法以及电导电阻测定法等), 可用于测定晶体的粒度分布, 并且具有样品少, 测定快的优点。

2.2 溶解度和溶液的过饱和

结晶是从溶液中析出固体的过程, 显而易见固体在溶液中的溶解度与确定结晶过程密切相关。溶液的过饱

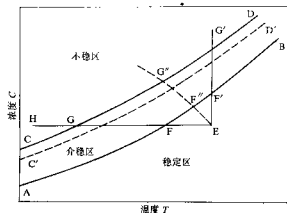


图 10-5 溶液的过饱和与超溶解度曲线

工业结晶过程要避免自发成核,才能得到平均粒度大的结晶产品。只有尽量控制在介稳区内结晶才能达到这个目的。所以只有按工业结晶过程条件来测定出超溶解度曲线,并圈出介稳区才更有实用价值。

过饱和度和有许多表征方法,常用的是:浓度推动力 ΔC , 过饱和度比 S , 相对过饱和度 σ 等^[23-25]。这些表示法定义如下:

$$(1) \Delta C = C - C^* \quad (10-4)$$

$$(2) S = C/C^* \quad (10-5)$$

$$(3) \sigma = \Delta C/C^* = (C - C^*)/C^* = S - 1 \quad (10-6)$$

式中 C^* —— 饱和浓度, (任何一种浓度表示法);

C —— 过饱和浓度, (任何一种浓度表示法)。

各种过饱和度的表示法的数值对所用的浓度单位非常敏感,当涉及水合物变化就更大些,必须注意单位换算。例如, K_2SO_4 (分子量 174) 在 20°C 时平衡饱和浓度 $C^* = 109\text{kgK}_2\text{SO}_4/1000\text{gH}_2\text{O}$, 这时比重为 1.08。若过饱和浓度 $C = 116\text{kgK}_2\text{SO}_4/1000\text{gH}_2\text{O}$, 在 20°C 时比重为 1.09, 按不同表示法计算出过饱和度如下表所示:

表 10-2 浓度过饱和度的不同表示法

浓度表示方法	C	C^*	ΔC	S	σ
$\text{g/kgH}_2\text{O}$	116	109	7.0	1.06	0.05
g/kg 溶液	104	98.3	5.7	1.06	0.06
$\text{g/l 溶液} (= \text{kg/m}^3 \text{ 溶液})$	113.3	106.1	7.2	1.07	0.07
$\text{mol/l 溶液} (= \text{kmol/m}^3 \text{ 溶液})$	0.650	0.508	0.142	1.07	0.07
K_2SO_4 的分子分率	0.0119	0.0112	0.0007	1.06	0.06

溶液的过饱和度是析出结晶的推动力,是决定结晶

成核及成长速率的关键因素。 ΔC 一般用浓度差来表示,对于溶解度与温度相关的结晶体系,也可以用温度差来表示。分析图 10-5 由超溶解度曲线 CD 或 $C'D'$, 可得到相应条件下的最大允许 (或极限) 过饱和度 $\Delta C_{\max}$ 值或最大允许 (或极限) 温度过冷度 $\Delta t_{\max}$, 它们的换算公式为:

$$\Delta C_{\max} = \left(\frac{dc^*}{dT} \right) \Delta t_{\max} \quad (10-7)$$

式中 $\frac{dc^*}{dT}$ 计算点在平衡溶解度曲线上的斜率。

过饱和度的测定,一般可应用平衡溶解度测定方法,即浓度分析法关联溶液物理性质 (如折光率、电导率、粘度、比重等) 的物理化学测定结果求取,但工业结晶过程物理环境较复杂,晶核析出点难以捕捉,难以应用这一般测定法。目前在中间试验及生产控制中,常常应用准确的流量、温度等测定手段,并辅以化学分析法,进行物料及热平衡计算,再对照产品粒度分析值来推算实际过饱和度,以作为操作条件查定及设计再生的依据。

3 溶液结晶

按照结晶过程过饱和度和产生方法特征,溶液结晶主要分为四种基本类型,如表 10-3 所示,在本节主要介绍前三种类型,后一种类型参见后面章节。

表 10-3 溶液结晶的基本类型

结晶类型	产生过饱和度的方法	图 10-5 中的相应路径
冷却结晶	降低温度	$E \rightarrow F \rightarrow G$
蒸发结晶	溶剂的蒸发	$E \rightarrow F' \rightarrow G'$
真空绝热冷却结晶	溶剂的闪蒸与蒸发兼有降温	$E \rightarrow F'' \rightarrow G''$
加压结晶等其他类型	改变压力,降低溶解度等方法	——

注: E 为原始溶液在 $C-T$ 图中的位置。

对于结晶物质按其溶解度曲线分类,大致可分为三种类型 (见表 10-4)。对于不同类型的物质,适于运用不同类型的结晶形式。对照表 10-4 及图 10-6 中第 1 类,其溶解度随温度变化较大,适于冷却结晶。第 2 类物质其溶解度随温度变化较小适于蒸发结晶。至于溶解度随温度变化的速度介于上两类之间的物质,适于采用真空结晶方法。类似于蔗糖的那些剩余过饱和度和较高的情况可结合采用上三种形式的结晶过程。表 10-4 中的第 3 类物质其溶解度随温度的增加而降低,可以采用蒸发溶剂的方法结晶,但要注意避免溶液与加热之间过大的温差 (见图 10-6)。

表 10-4 按溶解度特征对某些物质分类表

溶解度曲线的形式	物 质(举例)
类型 1	$\text{KNO}_3, \text{NaNO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3, \text{CaSO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 糖等
类型 2	$\text{KCl}, \text{NaCl}, (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$, 对苯二甲酸等
类型 3	$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{ZnCrO}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CaSO}_4, \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等

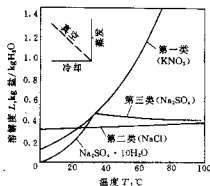


图 10-6 不同类型的溶解度曲线

3.1 相图特征

工业结晶过程是一个复杂的多相传热、传质过程,它的最大生产能力是由热力学平衡数据确定。对于结晶过程,相图分析亦可指导确立最佳化的结晶工艺方案。

3.1.1 双组分系统

对于溶液结晶最简而又最普遍的结晶物系,即一个溶剂,一个溶质双组分系统,它们的典型相图即溶解度曲线(见图 10-4)。

当组数增多时,相变行为也愈加复杂,很难用简单的图示予以说明。有关多组分相平衡及结晶行为请参考专著^[23-27]。

3.1.2 相转移

一个物质因晶格排列不同,可能存在有多种晶形,称为多晶现象^[28-31]。晶习不同也往往导致物理性质的差异,例如碳就有两种晶形:石墨为六方晶系,金钢石为正方晶系。一般在指定的压力与温度条件下,只有一种晶形是稳定的,所有其它的晶形有向此种晶形转变的趋向。某些多晶物质的晶习转变是迅速的,并具有可逆性,这类物质晶形可以互变,称为对映晶形多晶物系,如具有五种晶形的硝酸铍,在不同温度下晶习可自动相互转变。另外一类物质,它的不同晶形晶体不能彼此转化,如石墨与金钢石即晶形不能转变的单变晶形多晶物系。

图 10-7 是具有二种晶形 α 和 β 的对映晶形多晶物系的相图, AB 是 α 晶形晶体的平衡蒸汽压力曲线, BC 是 β 晶体的平衡蒸汽压力曲线, CD 是液体的平衡蒸汽压力曲线。B 点是在特定的温度 t_0 , 压力 P_0 时 α 晶体与 β 晶体平衡共存点, 亦是两种晶形的转化点。点 C 是 β 晶体的熔点, 亦是汽、液、固三相共存的平衡点。

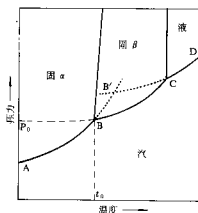


图 10-7 对映晶形多晶形相图

图 10-8 是具有二种晶形 α 和 β 的单变晶形多晶物系的相图。AB 和 BC 曲线是 α 晶体因汽平衡和熔化后液

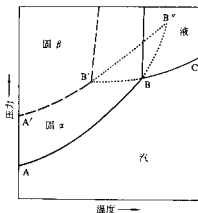


图 10-8 单变晶形多晶形相图

汽平衡曲线。A'B'是 β 晶体固汽平衡曲线。 α 晶体与 β 晶体固汽平衡曲线并不相交,所以没有晶体转化点。

在工业结晶过程中,为了满足用户最终的使用目的,有时需要固定晶形的产品,所以对于晶形转化及其条件必须注意,并予以控制。除了结晶环境外,添加剂的加入,常常也可改变晶形,参见本篇3.2节。

3.2 结晶机理与动力学

3.2.1 晶核

在饱和溶液中新生成的结晶微粒称为晶核。关于晶核形成模式大体分为二类^[12-14],如图10-9所示。

- (1) 初级成核: 无晶体存在下的成核;
- (2) 二次成核: 有晶体存在下的成核。

在工业结晶过程中,一般二次成核被控制为晶核主要来源。只有在超微较子制造中,依靠初级成核过程生成成核。晶核的大小粗估为nm至数拾 μm 的数量级。



图 10-9 晶核形成模式

(1) 初级成核

按照饱和溶液中有、无自生的或者外来数粒又分为非均相与“均相初级成核”(Homogeneous Primary Nucleation)两类^[12-19]。

在工业结晶器中均相初级成核条件比较少,它是指在完全纯净的饱和溶液中,由于分子、原子或离子构成运动单元,互相碰撞结合成晶胚线体,晶胚可逆地解离或生长,当生长到足够大,能与溶液建立热力学平衡时就可称之为晶核。这种成核速率 B_T 可用 Arrhenius 反应速率形式表达:

$$B_T = A \exp \left[\frac{-16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (10-8)$$

式中 A ——指数因子;

v ——摩尔体积, cm^3/mol ;

k ——玻耳兹曼 (Boltzmann) 常数;

T ——绝对温度, K;

S ——饱和度;

γ ——表面张力, J/m^2 。

分析式可以看出当饱和度 S 超过某一临界值后

成核速率将急剧增加,并且预示了在任一饱和度和水平成核可能性幅度。

由于真实的溶液系常常难以避免来自外加入的品种或大气中的灰生成其他外来物质粒子的干扰,这种情况下的初级成核称为“非均相成核”(Heterogeneous Nucleation)。这些外来物质微粒可诱导晶核的生成,在一定程度上降低了成核势垒。所以非均相成核可以在比均相成核低的过饱和度和下发生^{[7][10]}。

在工业结晶中,式(10-8)的应用价值较少,一般使用简单的经验关联式来表达过饱和度 ΔC 与初级成核速率 B_T :

$$B_T = K_T \Delta C^a \quad (10-9)$$

式中 ΔC ——过饱和度;

K_T ——速率常数;

a ——成核指数。

K_T 和 a 的数值由具体系统的物理环境和流体力学条件而定,一般 $a > 2$ 。

相对二次成核速率,初级成核速率大得多而且对过饱和度和变化非常敏感而难以控制在一定的水平,这也就是,除了超微较子制造外,一般工业结晶过程要力图避免发生初级成核的原因所在。

(2) 二次成核

在已有晶体存在条件下形成晶核为“二次成核”(Secondary Nucleation)^[21-22]。这是绝大多数结晶器工作时的主要成核机理。由于结晶产品要求具有指定粒度分布指标(简称CSD)而二次成核速率是决定CSD的关键因素之一,所以控制二次成核速率是实际工业结晶过程最重要的操作要点。

二次成核机理比较复杂,至今尚未认识得非常清晰。在图10-9所示内容中,近年来认为其中起决定性作用的机理是流体剪应力成核及接触成核。剪应力成核即当饱和溶液以较大的流速流过正在生长的晶体表面时,在流体边界层存在的剪应力能将一些附着在晶体元上的较子扫落,而成为新的晶核。接触成核是指当晶体与其他固体物接触时由于撞击所产生的晶体表面的碎粒成核。在工业结晶器内接触成核可能还有晶体与搅拌桨之间数碰或核;晶体与结晶器表面或挡板指微成核;以及晶体与晶体之间微撞成核等。这种成核几率又大于剪应力成核^[21-22]。

在工业结晶界,常使用经验表达式来描述二次成核速率 B_S 如下:

$$B_S = K_S M_T N^b \Delta C^b \quad (10-10)$$

式中 B_S ——二次成核速率, $\# / (\text{m}^3 \cdot \text{s})$;

K_S ——与温度相关的成核速率常数;

M_T ——悬浮密度, kg/m^3 ;

N ——表示系统搅拌强度量 (转速或周边线速等), $1/s$ 或 m/s ;

ΔC ——过饱和度。

常数 j , l 及 b 是受操作条件影响的因子。与初级成核相比,二次成核所需的过饱和度较低,所以在二次成核为主时,初级成核可忽略不计。结晶过程中,总成核速率 B^0 即单位时间单位容积溶液中新生核数目,可表达为:

$$B^0 = B_p + B_s \quad (10-11)$$

实际在结晶过程中,结晶成核与成长是连续发生的。结晶成长速率 G 也是过饱和度函数,如下:

$$G = K_g \Delta C^n \quad (10-12)$$

式中 g ——成长指数;

K_g ——成长动力学常数。

在一般工业结晶过程中,通常控制为二次成核, B^0 近似为 B_s , B^0 的简化表达式亦取 B_s 表达式,在外部输入能量相对稳定时简化为:

$$B^0 = K M_T \Delta C^n \quad (10-13)$$

式中 n ——成核指数。

将式 (10-12) 代入式 (10-13),有:

$$B^0 = K_n M_T^i G \quad (10-14)$$

式中 $K_n = K/K_g$, $i = n/g$

K_n 为温度 T 与外部输入能量 (如搅拌强度等) 的函数。

按照结晶行为特征,结晶物系可分为二类,第 I 类物系是指在结晶成核成长过程中剩余过饱和度始终较大物系;第 II 类物系是指一旦过饱和度产生结晶成核,成长速度很快,无剩余过饱和度物系。如蔗糖溶液属于第 I 类物系,它的溶液粘度高,密度大,传递质量的阻力也较大,在过饱和度和存在时,晶核形成也较难,为了促使结晶进行,常必须外加物理场 (如超声波场等) 赋与能量以加速发生晶核或者按需要加入适量的晶种。常见盐类等水溶液物系为 II 类物系,为了得到足够大的主粒级结晶产品,必须认真控制过程中的结晶成核速率 B^0 , 欲控制成核速率,应注意维持结晶母液稳定的过饱和度,而且不宜过高,尽量降低外部能量的输入,必要时可使用细晶消除的措施。对于成核速率过高难以控制系统,亦可考虑加入有效添加剂方法改变结晶母液的 pH 值以降低成核速率。

表 10-5 列出了某些物系结晶成核、成长速率。表 10-6 列出了某些工业结晶产品的生长速率及动力学方程式。关于结晶成核及成长速率的测定方法可参考有关文献^[1,4,5]。

表 10-5 成核及生长动力学参数^[54]

$G_m \Delta C^l$	$B^0 \propto M_T \Delta C^n$	$B^0 \propto M_T \Delta C^n$			
	温度, °C	1	m	j	i
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	27~30	7.1	3.3		1.94
	32	1.25~1.62			
	28	1.25		1	1.8
$KAl(SO_4)_2$ /乙醇	26.5			1	1.25
	26.5				1
K_2SO_4	20~60	2	7.6		3.8
	20	2	8.3		4.15
	20~40	2			
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	32.2	0.99	0.56	1.13	0.57
	18~26	2.29			
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	29	2.5			
	35~50	1.26			
$(NH_4)_2SO_4$	45~60	1.0	4.9		4.9
$(NH_4)_2SO_4$ /乙醇	26.5			0.98	
	26.5			1.0	4.0
KCl	12~30				2
KNO ₃	11~40				1.3
	18.5			0.5	2.06
	20.5			0.5	3.1
$K_2Cr_2O_7$	15.3	1.7	0.9	0.53	0.53
柠檬酸-水合物	16~24	0.65	0.54	0.84	0.83
脂肪酸甘油酯	6.5~10	1.6	0.5		0.31
NaCl	26.5				2.4
NaCl/乙醇	26.5				9
$Na_2S_2O_8 \cdot 5H_2O$	30	1	3.8		3.8
	30	1	3.7		3.7

3.2.2 结晶成长

一旦晶核在溶液中生成,溶质分子或离子会继续一层层排列上去而形成晶粒,这就是结晶成长。在化学工程中常引用的是较简单的结晶成长二步过程学说^[57-62]。按这学说,晶体成长第一步为溶质扩散,即得结晶的溶质借扩散穿过靠晶体表面的一个静止液层,由溶液中转移至晶体表面;第二步为表面反应,即到达晶体表面的溶质嵌入晶面,使晶体长大。在不同的物理环境下,这两步骤中的任一步都可能是过程的控制步骤,针对第二步,关于溶质如何嵌入晶格的模式,也已提出许多模型,图 10-10 表示出其中三种主要模型。

表 10-6 某些工业结晶产品的生长速率与动力学方程式^①

结晶材料	$G, m/s \times 10^4$	t 范围, h	M_T 范围 g/L	温度, °C	规模 ^②	B^0 的动力学方程, no./L.s	参考文献
硫酸铵	1.67	3.83	150	70	P	$B^0 = 6.62 \times 10^{-10} G^{0.82} P^{-0.82} m_2^{0.05}$	Bennett and Wolf, <i>AIChE</i> , SFC, 1979
硫酸铵	0.20	0.25	38	18	B	$B^0 = 2.94 (10^{10}) G^{1.43}$	Larson and Mullen, <i>J. Cryst. Growth</i> , 20 , 183, (1973)
硫酸铵		0.20		34	B	$B^0 = 6.14 (10^{-11}) S_R^{7.4} M_T^{0.88} G^{1.22}$	Youngquist and Randolph, <i>AIChE J.</i> , 18 , 421(1972)
柠檬酸	1.1~3.7			16~24	B	$B^0 = 1.09 (10^{10}) m_4^{0.024} G^{0.84}$	Sikdar and Randolph, <i>AIChE J.</i> , 22 , 110(1976)
硫酸锰	3.0~7.0			25	B	$B^0 = 9.65 (10^{12}) M_T^{0.67} G^{1.24}$	Sikdar and Randolph, <i>AIChE J.</i> , 22 , 110(1976)
氯化钾	2~12		200	32	P	$B^0 = 7.12 (10^{28}) M_T^{0.14} G^{1.88}$	Randolph et al., <i>AIChE J.</i> , 23 , 500(1977)
重铬酸钾	1.2~9.1	0.25~1	14~42		B	$B^0 = 7.33 (10^4) M_T^{0.8} G^{0.5}$	Desari et al., <i>AIChE J.</i> , 20 , 43(1974)
重铬酸钾	2.6~10	0.15~0.5	20~100	26~40	B	$B^0 = 1.59 (10^{-3}) S_R^{1.4} M_T^{0.48} G^{0.48}$	Janse, ph. D. thesis, Delft Tech. Univ. (1977)
硝酸钾	8~13	0.25~0.5	10~40	20	B	$B^0 = 3.85 (10^{14}) M_T^{0.5} G^{0.56}$	Juzaszak and Larson, <i>AIChE J.</i> , 23 , 460(1977)
硫酸钾		0.03~0.17	1~7	30	B	$B^0 = 2.62 (10^8) S_R^{1.5} M_T^{0.5} G^{0.54}$	Randolph and Sikdar, <i>IEC Fundam.</i> , 15 , 64(1976)
氯化钾	3.3	1~2	100	37	B	$B^0 = 5.16 (10^{22}) M_T^{0.19} G^{1.77}$	Randolph et al. <i>IEC Process Des. Dev.</i> , 20 , 496(1981)
氯化钠	4~13	0.2~1	25~200	50	B	$B^0 = 1.92 (10^{10}) S_R^{0.5} M_T G^2$	Asselbergs, ph. D. thesis, Delft Tech. Univ., 1978
氯化钠	0.5	1~2.5	70~190	72	P	$B^0 = 1.47 (10^2) \left(\frac{P}{F} \right) m_4^{0.84} G^{0.84}$	Bennett et al., <i>CEP</i> , 69 (7), 86(1973)
尿素	0.4~4.2	2.5~6.8	350~510	55	P	$B^0 = 5.48 (10^{-1}) M_T^{-1.87} G^{-1.45}$	Bennett and Van Buren, <i>CEP Symp. Ser.</i> , 95 (7), 65(1973)
尿素				3~16	B	$B^0 = 1.49 (10^{-31}) S_R^{2.2} M_T^{1.07} G^{-1.54}$	Rodays et al., <i>IEC Process Des. Dev.</i> , 16 , 294(1977)

①许多组分的数据, 见 Garside and Shah, *IEC Process Des. Dev.*, **19**, 509 (1980).

②B=实验台规模, P=中间工厂。

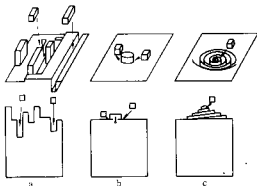


图10-10 结晶成长模型

a—连续成长型；b—生长传递型；
c—螺旋错位生长（BCF）型

(1) 结晶成长速率

大多数溶液结晶过程为溶质扩散控制的结晶成长型，由传递理论推导出结晶线性生长速率式为：

$$G = k_d \Delta C \quad (L > 0.1 \mu\text{m}) \quad (10-15)$$

$$G = k_s \Delta C / L \quad (L \leq 0.1 \mu\text{m}) \quad (10-16)$$

式中 ΔC ——过饱和度；

L ——结晶主粒度；

k_d ——速率常数。

对于表面反应控制的结晶成长速率，按照 BCF 模型推导出表达式为：

$$R = A \Delta C^n \tanh(B / \Delta C) \quad (10-17)$$

式中 R ——以沉积溶质质量计算的结晶成长速率， $\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ；

A 、 P 、 B ——特征常数；

ΔC ——过饱和度。

在高过饱和度情况下，式 (10-17) 可简化为：

$$R = E \Delta C \quad (10-18)$$

式中 E 为特征常数。

对于溶质扩散与表面反应两步必须同时考虑的结晶成长过程，结晶成长速率应是两步速率的叠加。在工业结晶中，常使用经验式：

$$G = K_g \Delta C^n \quad (10-19)$$

式中 G ——以晶体线性成长计算的结晶成长速率；

K_g ——与具体物系及过程物理环境相关的成长速率常数；

n ——幂指数。

对于表面反应步骤速率为过饱和度一次函数的情况，可以推导出二步叠加的结晶线性成长速率理论表达式，即：

$$G = K_g \Delta C \quad (10-20)$$

以上所述的以沉积溶质质量计算的结晶成长速率 R 与以晶体线性成长计算的结晶成长速率 G ，二种表示法的换算关系为：

$$R = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = \frac{3\alpha\alpha_s}{\beta} \quad (10-21)$$

式中 $m = \alpha\rho L^3$ ——晶粒质量， kg ；

ρ ——晶体比重， kg/m^3 ；

α ——体积因子；

β ——表面形状因子；

A ——晶粒表面， m^2 ；

L ——结晶主粒度， m 或 μm 。

式中 α 和 β ，对于球晶和正方体晶形符合： $\frac{6\alpha}{\beta} = 1$ 。在一些文献中常出现晶面线生长速率 v ，相当 $G/2$ 。表 10-7 列出某些物系晶面线生长速率 v ，对大多数物系，结晶成长都服从 ΔL 定律。McCabe 首先证明了晶体的生长速率与原晶粒的初始粒度无关的规律，并命名为 ΔL 定律。式 (10-18) 描写了符合 ΔL 定律结晶速率关联式^[41]。

表 10-7 一些盐类的平均晶面线生长速率⁽⁴⁴⁾
(过饱和度 $S = C/C^*$ ， C 与平衡溶解度 C^* 的单位为 $\text{kg/kgH}_2\text{O}$ ， $G = 2v$ ， $v = G/2$)

结晶物质	C	S	v^*	
			m/s	$\mu\text{m/h}$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	15	1.03	1.1×10^{-8}	39.6
	30	1.03	1.3×10^{-8}	46.8
	30	1.09	1.3×10^{-7}	360
	40	1.08	1.2×10^{-7}	432
NH_4NO_3	40	1.05	8.5×10^{-7}	3060
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	30	1.05	2.5×10^{-7}	900
	60	1.05	4.0×10^{-7}	1440
	90	1.01	3.0×10^{-8}	108
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{SO}_4$	20	1.06	6.5×10^{-8}	234
	30	1.02	3.0×10^{-8}	108
	30	1.05	1.1×10^{-7}	396
	40	1.02	7.0×10^{-8}	252
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20	1.02	4.5×10^{-8}	162
	30	1.01	8.0×10^{-8}	288
	30	1.02	1.5×10^{-7}	540
$\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	15	1.03	5.2×10^{-9}	18.72
	25	1.09	2.6×10^{-8}	93.6
	25	1.20	4.0×10^{-8}	144

续表

结晶物质	C	S	v^*	
			m/s	$\mu\text{m/h}$
$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15	1.04	1.4×10^{-8}	50.4
	30	1.04	2.8×10^{-8}	100.8
	30	1.09	1.4×10^{-7}	504
	40	1.03	5.6×10^{-8}	201.6
KCl	20	1.02	2.0×10^{-7}	720
	40	1.01	6.0×10^{-7}	2160
KNO_3	20	1.05	4.5×10^{-8}	162
	40	1.05	1.5×10^{-7}	542
酒石酸-水结晶	25	1.05	3.0×10^{-8}	108
	30	1.01	1.0×10^{-8}	36
	30	1.05	4.0×10^{-8}	144
蔗糖	30	1.13	1.1×10^{-8}	39.6
	30	1.27	2.1×10^{-8}	75.6
	70	1.09	9.5×10^{-8}	342
	70	1.15	1.5×10^{-7}	542
K_2SO_4	20	1.09	2.8×10^{-8}	100.8
	30	1.18	1.4×10^{-7}	504
	30	1.07	4.2×10^{-8}	152
	50	1.06	7.0×10^{-8}	252
KH_2PO_4	50	1.12	3.2×10^{-7}	1152
	30	1.07	3.0×10^{-8}	108
	30	1.21	2.9×10^{-7}	1044
	40	1.06	5.0×10^{-8}	180
NaCl	40	1.18	4.8×10^{-7}	1728
	50	1.002	2.5×10^{-8}	90
	50	1.003	6.5×10^{-8}	234
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	70	1.002	9.0×10^{-8}	324
	70	1.003	1.1×10^{-8}	54.2
	30	1.02	1.1×10^{-7}	396
	30	1.08	5.0×10^{-7}	1800

* v 为晶面线生长速率, 相当于晶体线性生长速率的 1/2。

(2) 与粒度相关结晶成长^[16-18]

实践证明, 对于某些物系如钾矾水溶液等, 晶体成长不服从 ΔL 定律, 明显是晶粒粒度的函数。对于与粒度相关成长的经验表达式为:

$$G(L) = G^0 (1 + \gamma L)^b \quad (10-22)$$

式中 b ——一般小于 1 的参数;

γ ——参数, 是物系及操作状况的函数;

G^0 ——晶核成长速率;

L ——主粒度。

许多晶核的初始成长速率强烈地随粒度而变化, 适用上式描述。

(3) 结晶成长分散现象^[16-17, 69-72]

Janse 和 Randolph 都发现有在相同过饱和度下, 相同粒度的同种晶体却以不同速度生长的现象, 称为结晶生长分散。晶核成长常常呈现这种行为。有关发生机理至今仍不清楚, 在超微粒生产中要注意这个现象。

3.2.3 结晶成核与成长的内在联系

在工业结晶器中, 结晶的成核与成长不是相互独立的, 而是相互关联的, 并且受结晶系统其他参数的影响。图 10-11 表示出了这个复杂的内在联系。

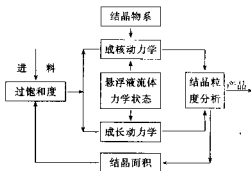


图 10-11 成核与成长的内在联系

3.2.4 添加剂和杂质对结晶的影响

对于许多结晶物系, 如果在结晶母液中加入微量杂质(或添加剂), 浓度仅为千分之一或者更少, 即可显著改变结晶行为, 其中包括相图的变化, 粒度分布的改变与晶习的改变等^[70-73]。例如二价离子, 如 Cr^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 是很有效的晶习改变剂, 它们的用量仅需 100ppm 左右。表面活性剂和某些有机物质在工业上亦被用于改变某些结晶物系的结晶行为, 表 10-8 列出了某些晶习修改剂。这种添加剂也可称为晶习剂。

各种杂质能改变结晶行为的机理, 一般认为有两种。一种是杂质只停留于溶液中不参与溶质结晶, 只是集中于晶体表面附近, 可能导致表面层发生变化, 因而影响结晶行为; 另一种机理是晶习剂不但存于母液中, 而且被吸附于晶体表面, 进入晶格, 当溶质分子欲与晶格连接之前, 首先必须替换晶面上所吸附的杂质, 因而影响了晶面成长速率, 导致晶习改变等^[71]。

表10-8 已知为晶习修改剂的某些杂质

结晶材料	添加剂	效 应	浓 度	参考文献
Ba(NO ₃) ₂	Mg, Te ⁴⁺	促进生长		1
LiCl·H ₂ O	Cr, Mn ²⁺ , Sn ²⁺ , Co, Ni, Fe ²⁺	促进生长	小量	1
NaCl	Pb, Mn ²⁺ , Bi, Sn ²⁺ , Ti, Fe, Hg	促进生长	小量	1
	尿素	形成八面体	小量	2
	四烷基铵盐	促进生长及变硬	1~100ppm	美国专利3095281
	羧乙烯氧化物	促进生长及变硬		美国专利3000708
NaClO ₃	Na ₂ SO ₄ , NaClO ₄	四面体		3
Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	SO ₄ ²⁻	降低长径比	0.1~1.0%	加 拿 大 专 利 812685
	Ca ²⁺ 及 Mg ²⁺	增加堆积密度	400ppm	美国专利3459497
Na ₂ B ₄ O ₇	酪蛋白, 明胶	片状晶体		2
Na ₂ SO ₄	烷基芳基磺酸盐	帮助生长		2
NH ₄ Cl	Mn, Fe, Cu, Co, Ni, Cr	帮助生长	小量	1
(NH ₄) ₂ HPO ₄	H ₂ SO ₄	降低长径比	7%	
(NH ₄) ₂ SO ₄	Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺	针形	50ppm	
	H ₂ SO ₄	针形	2~5%	
	草酸, 柠檬酸	结实的晶体	1000ppm	美国专利2092073
	H ₃ PO ₄ , SO ₂	结实的晶体	1000ppm	美国专利2228742
MgSO ₄ ·7H ₂ O	Na ₂ B ₄ O ₇	帮助生长	5%	1
Na ₂ CO ₃ ·NaHCO ₃ ·2H ₂ O	D-40洗涤剂	帮助生长	20ppm	美国专利3233983
KH ₂ PO ₄	Na ₂ B ₄ O ₇	帮助生长		1
NH ₄ H ₂ PO ₄	Fe ³⁺ , Cr, Al, Sn	促进生长	痕迹	1
NH ₄ F	Ca	促进生长	小量	1
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	硼砂	帮助生长		1
己二酸	表面活性剂-SDBS	帮助生长	50~100ppm	2
季戊四醇	蔗糖	帮助生长		1
	丙酮溶剂	形成平板		2
尿素	缩二脲	降低 L/D 及帮助生长	2~7%	
	NH ₄ Cl	降低 L/D 及帮助生长	5~10%	
磺	自环己烷	形成针状		2
	自甲醇	形成平板		
KCl	Pb, Bi, Sn ²⁺ , Ti, Zr, Th, Cd, Fe, Hg, Mg	促进生长	小量	1
KNO ₃	Pb, Th, Bi	促进生长	小量	1
KNO ₂	Fe	促进生长	小量	1
K ₂ SO ₄	Cl, Mn, Fe, Cu, Al, Mg, Bi	促进生长	小量	1

注: 1. Gilman, *The Art and Science of Growing Crystals*, Wiley, New York, 1963.2. Mullin, *Crystallization*, Butterworth, London, 1961.3. Buckley, *Crystal Growth*, Wiley, New York, 1951.

3.3 结晶过程与装置

3.3.1 冷却结晶

冷却结晶是依靠降低温度，产生过饱和而面产生结晶。

最简单的冷却结晶器是无搅拌的结晶釜，热的结晶母液置于釜中甚至是开放的容器中几小时甚至几天，自然冷却结晶，所得晶体纯度较差，容易发生结块现象。设备所占空间较大，容时生产能力较低。由于这种结晶过程设备造价低，安装使用条件要求不高，目前在某些产品量不大，对产品纯度及粒度要求又不严格情况下，至今仍在应用。

(1) 间接换热冷却结晶

图10-12与图10-13是目前应用较广的带搅拌的与外循环釜式结晶器的形式。冷却结晶过程所需的冷量可由夹套换热或通过外换热器传递实现。具体选用图10-12与图10-13形式结晶器的原则主要取决于换热量大小的需求，图10-13外循环式操作可以强化结晶器内均匀混合与传热，欲提高换热速率，可按需要加大换热表面，但必须选用合适的循环泵，以避免悬浮颗粒晶体的磨损破碎。操作方式可以是连续式或间歇操作。

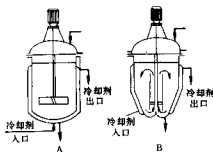


图10-12 MSMPR (混合悬浮混合出料) 结晶器

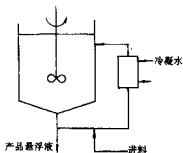


图10-13 外循环式冷却结晶器

(2) 直接冷却结晶

上述结晶器冷却结晶的致冷方式都是通过一个冷却表面间接致冷，它的缺点在于冷却表面结垢及结垢导致的换热效率的下降。直接接触冷却结晶没有这个问题。它的原理是依靠结晶母液与冷却介质直接混合致冷（见图10-14）。常用的冷却介质是液化的碳氢化合物等惰性液体，如乙烯、氟里昂等，借助于这些惰性液体的蒸发汽化而直接致冷。选用这种操作的注意事项主要是结晶产品不存在冷却介质污染问题以及结晶母液中溶剂与冷却介质不互溶或者虽互溶但易于分离。目前在润滑油脱蜡，水脱盐及某些无机盐生产中使用了这个过程。结晶设备有简单釜状、回转式、湿壁塔式等多种类型^[76-79]。

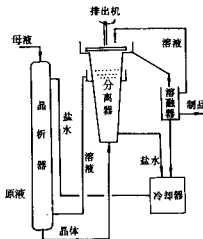


图10-14 冷媒直接接触型晶析装置

3.3.2 蒸发结晶器

依靠蒸发除去一部分溶剂的结晶过程称为蒸发结晶。它是使结晶母液在加压、常压或减压下加热蒸发浓缩而产生过饱和度。晒盐是目前最简单的应用太阳能蒸发结晶过程。蒸发法结晶消耗的热能较多，加热面结垢问题也会使操作遇到困难，目前主要用于糖及盐类的工业生产。为了节约能量，糖的糖制已使用了由多个蒸发结晶器组成的多效蒸发，操作压力逐效降低，以便重复利用二次蒸汽的热能。很多类型的自然循环及强迫循环的蒸发结晶器已在工业中得到应用^[79,80]。

图10-15、10-16为具有内部循环路线的结晶器，溶液循环的推动力可借助于泵、搅拌器或蒸汽鼓泡虹吸作用产生，溶液循环速度决定了结晶区的过饱和度和全部流动速度。蒸发结晶也常在减压下进行，目的在于降低操作温度，以减小热能损耗。