

化工结晶过程 原理及应用

HUAGONG JIEJING GUOCHENG
YUANLI JI YINGYONG

叶铁林 主编

北京工业大学出版社

内 容 提 要

本书分为三篇二十一章,系统全面地讲述了化工结晶过程的基础理论,包括结晶机理及其物理化学原理,不同产品的结晶动力学特征和测定方法,以及分离结晶的原理和方法;阐述了化工结晶过程、设备及其设计;介绍了无机盐、纯碱、化肥、医药、油脂、石化及各类有机化工产品 and 水的净化,建筑胶结材料中的结晶过程及其应用。有关章节中列有实例例题。书末还列有常用数据附录及内容索引。

本书对从事工业结晶科技工作和化工生产、教学、设计、研究的人员及大专院校师生均有参考价值。本书也可作为高等院校的教材。

图书在版编目(CIP)数据

化工结晶过程原理及应用/叶铁林主编. —北京:北京
工业大学出版社,2006.3
ISBN 7-5639-1649-0

I.化… II.叶… III.工业结晶-化工过程 IV.TQ026.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 018664 号

化工结晶过程原理及应用

叶铁林 主编

*

北京工业大学出版社出版发行
邮编:100022 电话:(010)67392308

各地新华书店经销

徐水宏远印刷厂印刷

*

2006年4月第1版 2006年4月第1次印刷
787mm×960mm 16开本 31.75印张 569千字

ISBN 7-5639-1649-0/T·285

定价:55.00元

《化工结晶过程原理及应用》

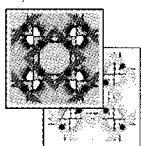
编、审人员

主 编 叶铁林

编、审人员 叶铁林 王 楚 古 涛 宣叔衡
吕秉玲 刘季芳 赵九生 郭崇涛
钱庆元 尹秋响 张润芬 倪培德
包友兴

统编、审定 叶铁林

(各章末另附该章编、审人员)



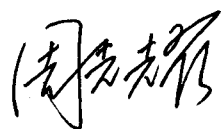
序

化工结晶过程是重要的化工操作单元，广泛地应用于各种化工产品和其他工业产品及中间产品的生产。尤其是盐、碱、糖、药等产品的生产更是不可或缺的过程，而且应用历史久远。早在几千年前，人类就开始利用盐碱湖水和海水结晶制取盐、碱。近些年来，由于结晶过程在有机、高分子、油脂、轻工、医药等产品及水的净化等方面的广泛应用，使结晶过程更是成为人们十分关注的技术。《化工结晶过程原理及应用》的作者，都是多年从事盐、碱等产品生产、设计、研究、教学方面的老专家，对化工结晶过程都有很深的造诣。该书作者不仅详尽地讲述了化工结晶过程的基础理论，还对结晶工艺过程和设备及其设计，结晶过程在各个领域中的应用作了广泛的阐述，并且引入了大量的实例。尤其是在应用篇中，以第十五章结晶在纯碱生产中的应用为重点

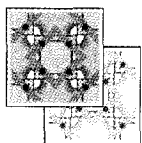
实例，全面、系统并结合生产讲述了结晶过程从原理到设备设计的全过程，起到了举一反三的效果，对实际应用和学习均有指导意义。

在当今结晶过程广泛应用，结晶技术备受关注而这方面的论著又十分短缺的情况下，几位专家及时编写出版了《化工结晶过程原理及应用》，是十分应时的。此书在理论方面具有学术价值，在应用方面有指导意义。它的出版将对化工结晶技术产生积极影响，相信此书会受到广大读者的欢迎。同时也对几位专家的通力合作，出版新作表示祝贺。

中国工程院院士



2006年3月16日



前 言

结晶过程是化工过程中的一个重要操作单元，是完成化工产品生产的一个重要环节。不仅如此，它在其他工业部门也应用得十分广泛。然而，结晶过程的理论研究，直到 20 世纪 50 年代才开始引起人们的注意，尤其是构成许多工艺操作基础的溶液结晶方面，更是如此。溶液结晶是大量结晶中心同时生成的，因此，也有“大批结晶”的称谓。这在工业生产中应用十分普遍，因此，也有工业结晶的说法。它不仅用于产品的生产过程，也应用于产品的分离、提纯、净化等方面。要完成这些过程必须对结晶的物理化学原理和结晶过程机理有透彻的了解，也就是对结晶理论和结晶工艺技术，尤其是对化工结晶方面，有深刻的认识。在许多化工产品生产中，结晶是中心过程，占有重要地位，而其他过程则是辅助过程，也就是这些过程的最终目的都是为了得到满意的结晶产品。对于结晶过程的研究，除理论研究外，还涉及对其工艺过程和装置的研究。这样才能在了解结晶理论的基础上，针对具体结晶产品建立合理的工艺过程。并且还要有一套实现过程的装置，最终得到满意的结晶产品。

近些年来，化工结晶过程已成为人们十分关注的技术。科技人员在工业结晶理论和实现结晶产品的生产工艺，以及结晶装置的研究方面均取得了重要成果，而且不断投入工业化生产。本书就是综合前人在溶液结晶方面，尤其是化学工业中的结晶方面的研究成果和经验，理论联系实际编写而成的。书中将从三个方面讲述化工结晶过程原理及应用：一是化工结晶的理论基础；二是化工结晶的工艺过程和设备及其设计；三是化工结晶技术的应

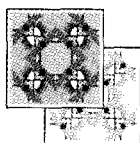
用。至于结晶本身的习性及结晶学方面的内容，此书不做专章讲述，只是在有关章节捎带述及，在各章内容中均以一种或几种产品为实例说明。在应用篇中，对结晶涉及到的生产领域，以第十五章结晶在纯碱生产中的应用为重点实例，全面阐述从原理到设备设计的内容，以起到举一反三的效果。其他产品将主要结合其特点进行概述，而更详尽的内容，还有待读者查阅专门文献。此外，本书不涉及金属结晶。此书在编写和编辑过程中，纠正了以往同类书，尤其是图表、公式中的错漏和不妥之处，使此书在同类书中更为完善。希望此书的出版能与读者在化工结晶技术方面得到有益的交流。

此书在编写过程中曾得到赵九生教授、郭崇涛教授的审校和支持；得到王楚教授、古涛高工、吕秉玲教授、宣叔衡教授等专家的通力合作；此书的出版得到北京工业大学出版社米裕民社长、张瑚编辑和魏娜编辑的鼎力协助，并提出了许多宝贵意见；在此一并表示衷心的感谢。中国工程院周光耀院士为此书作序，使全体编写人员很受鼓舞，在此深表谢意。本人 20 世纪 50 年代曾从师于著名工业结晶专家丁绪淮教授，借此表示对先师的缅怀。

由于作者水平有限，书中难免有不妥之处，恳请读者指正。

叶铁林

2006 年 3 月 31 日



目 录

前言

第一篇 结晶过程的理论基础

第一章 大批结晶的概念	3
第一节 结晶在化学工艺学中的作用	3
第二节 结晶过程的主要特征	4
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	12
第四节 结晶条件对极限过饱和度的影响	16
第五节 各种化合物溶液的极限过饱和度	22
第六节 关于过饱和溶液的性质	24
参考文献	25
第三章 成核	27
第一节 成核速率	27
第二节 均相物系中的成核	30
第三节 多相物系中的成核	36
第四节 二次成核	38

第五节	各种因素对成核速率的影响	45
	参考文献	48
第四章	成批结晶条件下的晶体生长	51
第一节	晶体生长机理	51
第二节	晶体生长速率	54
第三节	晶体生长速率与晶体粒度的关系	55
第四节	过饱和度对晶体生长的影响	56
第五节	晶体成长速率与其他结晶条件的关系	58
	参考文献	60
第五章	沉积动力学	62
第一节	基本规律	62
第二节	诱导期	64
第三节	结晶速率	67
第四节	重结晶	70
第五节	沉析物生成条件对结晶动力学的影响	71
第六节	动力学特征的计算方法	72
	参考文献	76
第六章	结晶过程中杂质的作用	78
第一节	杂质对结晶动力学的影响	78
第二节	杂质对晶形的影响	81
第三节	结晶产品性质与杂质含量的关系	85
	参考文献	86
第七章	沉析物晶体的粒度分布	88
第一节	粒度组成的测定方法	88
第二节	粒度分布曲线的绘制	90
第三节	粒度分布与结晶动力学的关系	92
第四节	根据粒度组成数据决定结晶参数	94
	参考文献	95
第八章	结晶物质及产品的主要性质	97

第一节	物理化学特性	97
第二节	吸湿性	101
第三节	结块性	116
第四节	自动分解能力	127
参考文献	134
第九章	结晶分离	137
第一节	结晶法分离物质的原理	137
第二节	分步结晶法	141
第三节	除去杂质净化结晶的其他方法	143
参考文献	148
 第二篇 结晶过程与设备 		
第十章	溶液结晶过程与设备	153
第一节	溶液结晶过程	153
第二节	综合结晶数学模型	156
第三节	溶液结晶设备	166
第四节	溶液结晶器的设计	193
第五节	结晶器的放大	225
第六节	细晶的取出	227
第七节	溶液结晶过程的操作与控制	229
参考文献	233
第十一章	熔融结晶过程与设备	234
第一节	熔融结晶的基本操作模式	234
第二节	熔融结晶设备	235
参考文献	237
第十二章	其他结晶方法、晶习和产物加工	238
第一节	其他结晶方法	238
第二节	晶习和产物的加工及防结块	239
参考文献	240

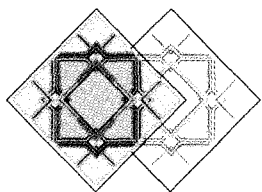
第三篇 结晶在产品工艺过程中的应用

第十三章	结晶在磷肥生产中的应用	243
第一节	磷肥生产工艺中结晶的作用	243
第二节	在晶体和其他粒子表面上结晶膜的形成	244
第三节	从磷酸溶液中结晶出硫酸钙	248
第四节	沉淀条件对硫酸钙晶形的影响	251
第五节	在磷酸溶液中硫酸钙的相变	252
第六节	过磷酸钙制取过程中的结晶	257
第七节	磷酸氢钙的沉淀	260
第八节	造粒过程中的结晶	261
	参考文献	263
第十四章	结晶在氮肥生产中的应用	266
第一节	氮肥生产中结晶生成的特性	266
第二节	硝酸铵结晶	267
第三节	硝酸钙结晶	271
第四节	硝酸钠结晶	272
第五节	硝酸钾结晶	274
第六节	硫酸铵结晶	275
第七节	尿素结晶	279
	参考文献	280
第十五章	结晶在纯碱生产中的应用	282
第一节	碳酸氢钠从溶液中沉析的特性	282
第二节	碳酸化塔中的结晶	284
第三节	碳酸钠结晶	287
第四节	结晶净化方法	288
第五节	联碱生产中的氯化铵结晶	290
第六节	天然碱加工中的结晶	339
	参考文献	369
第十六章	结晶在无机盐生产中的应用	371

第一节	硫酸铁和硫酸铜的结晶	371
第二节	钡盐的结晶	374
第三节	硫酸钠和硫酸钾结晶	379
第四节	铬盐结晶	383
第五节	镁盐的结晶	386
第六节	锰盐的结晶	388
第七节	含氧氯酸盐的结晶	389
第八节	溴盐和碘盐的结晶	392
	参考文献	395
第十七章	结晶在配位化合物沉析中的应用	397
第一节	配位化合物沉析物生成的特性	397
第二节	无机配位化合物	398
第三节	含有机物的配位化合物	402
	参考文献	403
第十八章	结晶在有机及高分子化合物生产中的应用	404
第一节	有机物生产中结晶的作用	404
第二节	有机酸的结晶	405
第三节	芳香族化合物的结晶	408
第四节	聚合物的结晶	409
第五节	橡胶与橡皮的结晶	416
第六节	油脂结晶	420
第七节	其他有机化合物的结晶	430
第八节	分离有机混合物的结晶方法	433
	参考文献	434
第十九章	结晶在制药中的应用	437
第一节	结晶过程在制药中的重要作用	437
第二节	药物多晶型	438
	参考文献	439
第二十章	结晶在胶结材料固化中的应用	440
第一节	固化机理	440

第二节 石膏胶结物质固化时的结晶	441
第三节 各种胶结材料固化时的结晶	444
参考文献	446
第二十一章 结晶在水净化中的应用	447
第一节 用结晶法净化水	447
第二节 难溶化合物结晶的特性	451
参考文献	453
附录	455
1. 固态无机物在水中的溶解度	455
2. 固态有机物在水中的溶解度	460
3. 固态无机物的晶体密度	462
4. 固态有机物的晶体密度	471
5. 某些饱和水溶液的密度	472
6. 一些结晶物质的平均晶面线生长速率	477
内容索引	479
符号表	486

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

结晶是一个最基本的化学工艺过程,制造各种产品都与结晶有关。如无机肥料、无机盐、化学试剂、石油化工产品、橡胶和橡皮、聚合物和塑料、维生素和药物、建筑材料、炸药、油脂和有机化合物,等等。

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,磷酸是一种溶液,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]。

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、干燥过程,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。

“大批结晶”这一术语出现的时间并不长。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,服从于相变的普遍规律^[7]。在这方面,大批结晶与单晶培育没有区别。作为大批结晶的特征有如下几点。

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,因为晶核生成在很多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现象有晶析物的再结晶、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。按照上述特征,“大批结晶”也可称做“溶液结晶”或是“化工结晶”、“工业结晶”、“大量结晶”。

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:过饱和度或过冷度、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]:

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

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

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

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 $\dot{m} = \Delta c / \Delta t$, 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与晶面自身平行的位移 $\dot{L} = \Delta L / \Delta t$ ^[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 1-1),其浓度等于或低于平衡浓度。介稳态又分为两个区:第一个区位于平衡浓度与低于它就基本上不可能发生均相成核的浓度之间(曲线 1)。第二个区位于曲线 2 与 1 之间,与这个区相对应的浓度则是有能自发成核的浓度,但不是马上发生,而是要经过某一时间间隔才发生。

最后,溶液的不稳定态的特点是在这种状态下结晶马上开始。与这一状态相应的浓度超过曲线 2 浓度 c 。因在何种过饱和度下开始并进行结晶的不同,出现某种各自特有的现象。例如,不稳定区的特征是均相成核,出现连生体和树枝状的结晶。相反,在介稳区特别是在第一介稳区内,在很低的过饱和度下,只有加入晶种时,结晶才有可能。这时,主要是二次成核。

在很低的过饱和度下和在饱和溶液中,都会发生晶析物的再结晶。这