

工业结晶

概述

结晶过程： 固体物质以晶体状态从蒸汽、溶液或熔融物中析出的过程。工业结晶技术作为高效的提纯、净化与控制固体特定物理形态的手段

晶浆： 在结晶器中结晶出来的晶体和剩余的溶液(或熔液)所构成的混悬物。

母液： 去除悬浮液中的晶体后剩下的溶液(或熔液)。

结晶过程中，含有杂质的母液(或熔液)会以表面粘附和晶间包藏的方式夹带在固体产品中。用适当的溶剂对固体进行洗涤。

结晶过程的特点：

1) 能从杂质含量相当多的溶液或多组分的熔融混合物中形成纯净的晶体。而用其他方法难以分离的混合物系，采用结晶分离更为有效。如同分异构体混合物、共沸物系、热敏性物系等。

2) 固体产品有特定的晶体结构和形态(如晶形、粒度分布等)。

3) 能量消耗少，操作温度低，对设备材质要求不高，三废排放少，有利于环境保护。

4) 结晶产品包装、运输、储存或使用都很方便。

一、晶体结构与特性

结晶过程有四类：溶液结晶、熔融结晶、沉淀结晶和升华结晶。

晶体：内部结构中的质点元作三维有序规则排列的固态物质。

晶体的自范性：如果晶体生长环境良好，则可形成有规则的结晶多面体（**晶面**）。晶体具有自发地生长成为结晶多面体的可能性的性质，即晶体以平面作为与周围介质的分界面。

晶体的均匀性：晶体中每一宏观质点的物理性质和化学组成以及内部晶格都相同的特性。晶体的这个特性保证了工业生产中晶体产品的高纯度。

一、晶体结构与特性

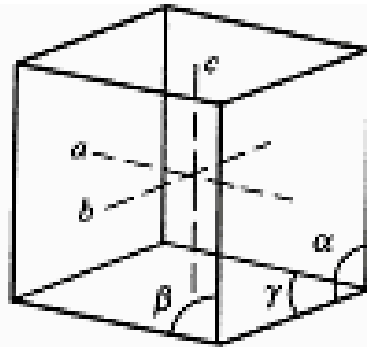
各向异性：晶体的几何特性及物理效应常随方向的不同而表现出数量上的差异的性质。

晶格：构成晶体的微观质点在晶体所占有的空间中按三维空间点阵规律排列，各质点间在力的作用下，使**质点得以维持在固定的平衡位置**，彼此之间保持一定距离的结构。

晶形：晶体的宏观外部形状，它受结晶条件或所处的物理环境的影响比较大，对于同一种物质，即使基本晶系不变，晶形也可能不同，如六方晶体，它可以是短粗形、细长形或带有六角的薄片状，甚至呈多棱针状。

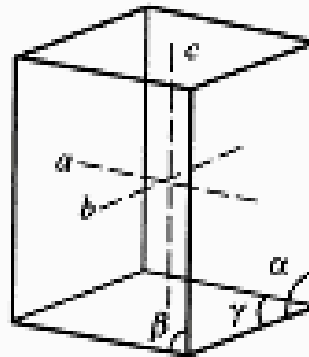
七种晶系

晶体按其晶格结构可分为七种晶系



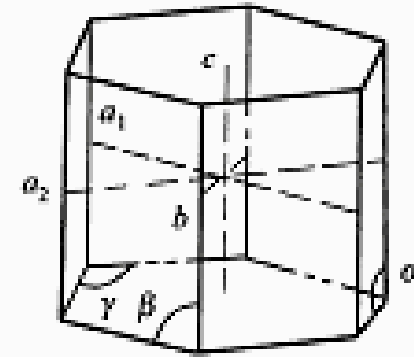
立方晶系(等轴晶系)

$$a=b=c$$
$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$



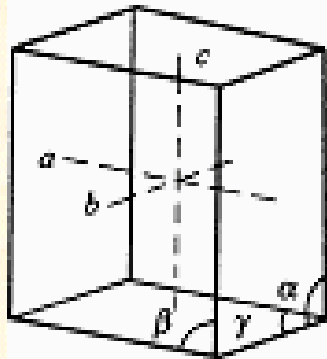
四方晶系

$$a=b\neq c$$
$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$



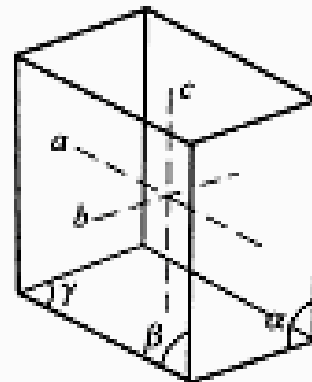
六方晶系

$$a_1=a_2=b\neq c$$
$$\alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$$



正交晶系

$$a\neq b\neq c$$
$$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$$



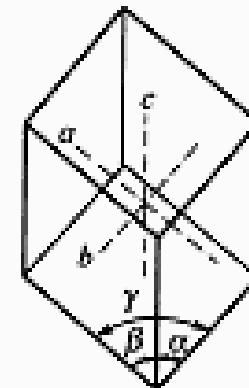
单斜晶系

$$a\neq b\neq c$$
$$\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$$



三斜晶系

$$a\neq b\neq c$$
$$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq90^\circ$$



三方晶系(菱面体晶系)

$$a=b=c$$
$$\alpha=\beta=\gamma\neq90^\circ$$

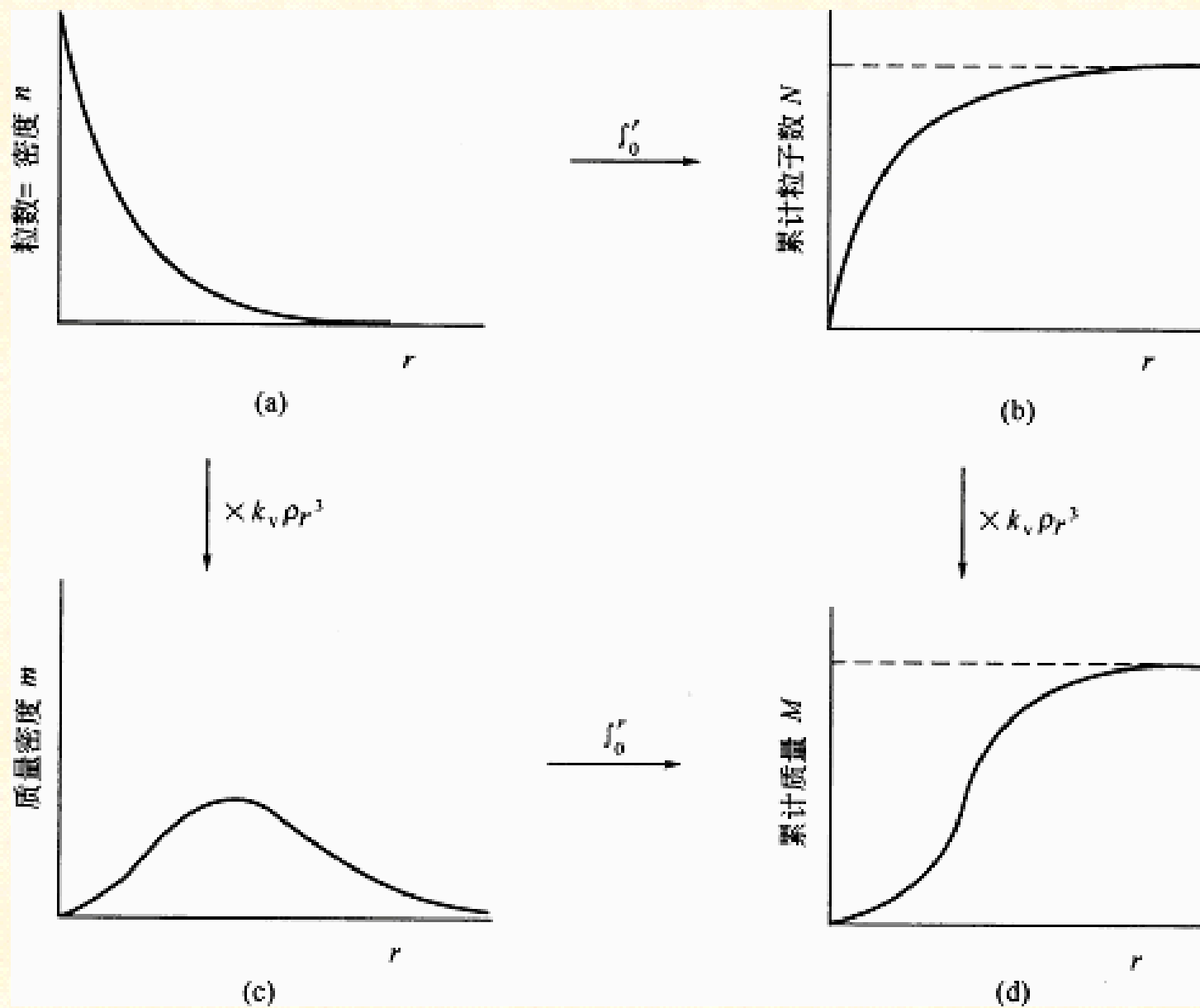
二、晶体的粒度分布

晶体粒度分布：不同粒度的晶体质量(或粒子数目)与粒度的分布关系，它是晶体产品的一个重要质量指标。

可用筛分法(或粒度仪)进行测定，筛分结果标绘为**筛下累积质量分数与筛孔尺寸**的关系曲线，并可换算为**累积粒子数及粒数密度与粒度**的关系曲线，简便的方法是以中间粒度和变异系数来描述粒度分布。

中间粒度(medium size, MS)：筛下累计质量分数为**50%**时对应的筛孔尺寸值。

粒度分布曲线



二、晶体的粒度分布

变异系数(**coefficient of variation, cv**): 为一统计量, 与**Gaussian**分布的标准偏差相关。

$$CV = \frac{100(r_{84\%} - r_{16\%})}{2r_{50\%}}$$

r_{m%}为筛下累积质量分数为**m%**的筛孔尺寸。

对于一种晶体样品, **MS**越大, →平均粒度大, **CV**值越小, 粒度分布越均匀。

结晶过程的相平衡及介稳区

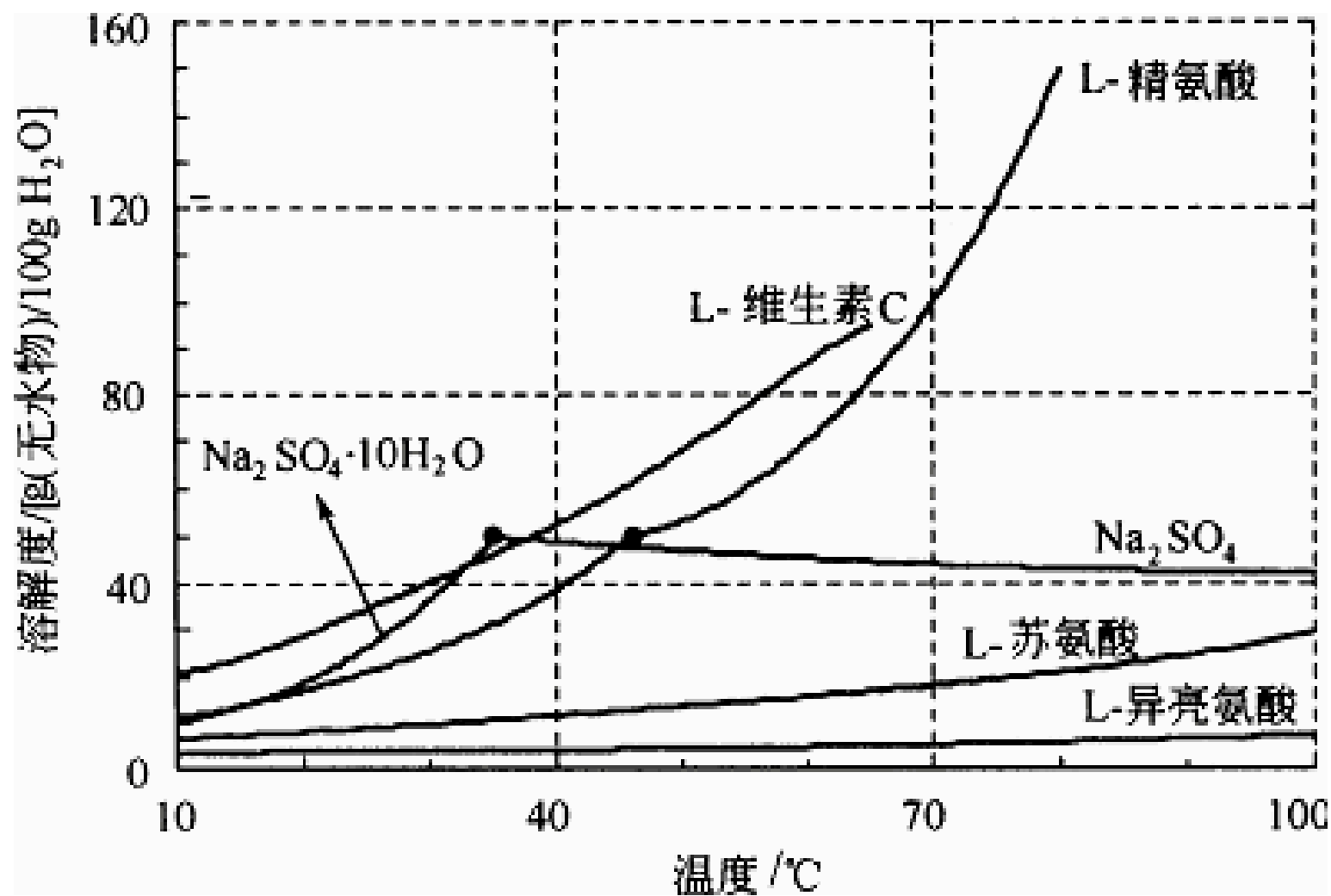
一、溶解度

液固平衡:任何固体物质与其溶液相接触时, 当溶液尚未饱和, 则固体溶解; 当溶液恰好达到饱和, 则固体溶解与析出的量相等, 此时固体与其溶液已达到相平衡。

溶解度: 固液相平衡时, 单位质量的溶剂所能溶解的固体的质量。溶解度的其他单位有: 克/升溶液、摩尔 / 升溶液、摩尔分数等。

溶解度的影响因素: 溶质及溶剂的性质、温度及压强。

几种物质在水中的溶解度曲线



溶解度曲线特性

溶解度曲线:溶解度对温度之间的关系曲线。

正溶解度特性: 溶解度随温度的升高而增加, 在溶解过程中需要吸收热量的特性。L-维生素C、L-精氨酸

逆溶解度特性: 物质的溶解度随温度升高反而下降, 在溶解过程中放出热量的特性。 **Na_2SO_4**

有一些形成水合物的物质, 在其溶解度曲线上有折点, 对应存在不同水分子数的水合物之间的变态点。**L-精氨酸、 46°C** 。

溶解度曲线特性

溶解度随温度变化较大的物质→冷却结晶方法分离；溶解度随温度变化较小的物质→蒸发结晶法分离。

二、两组分物系的固液相图特征

一定压力下，在温度和浓度坐标系中两组分物系的固液相图可分为四类。反映两组分物系的固液相平衡关系。

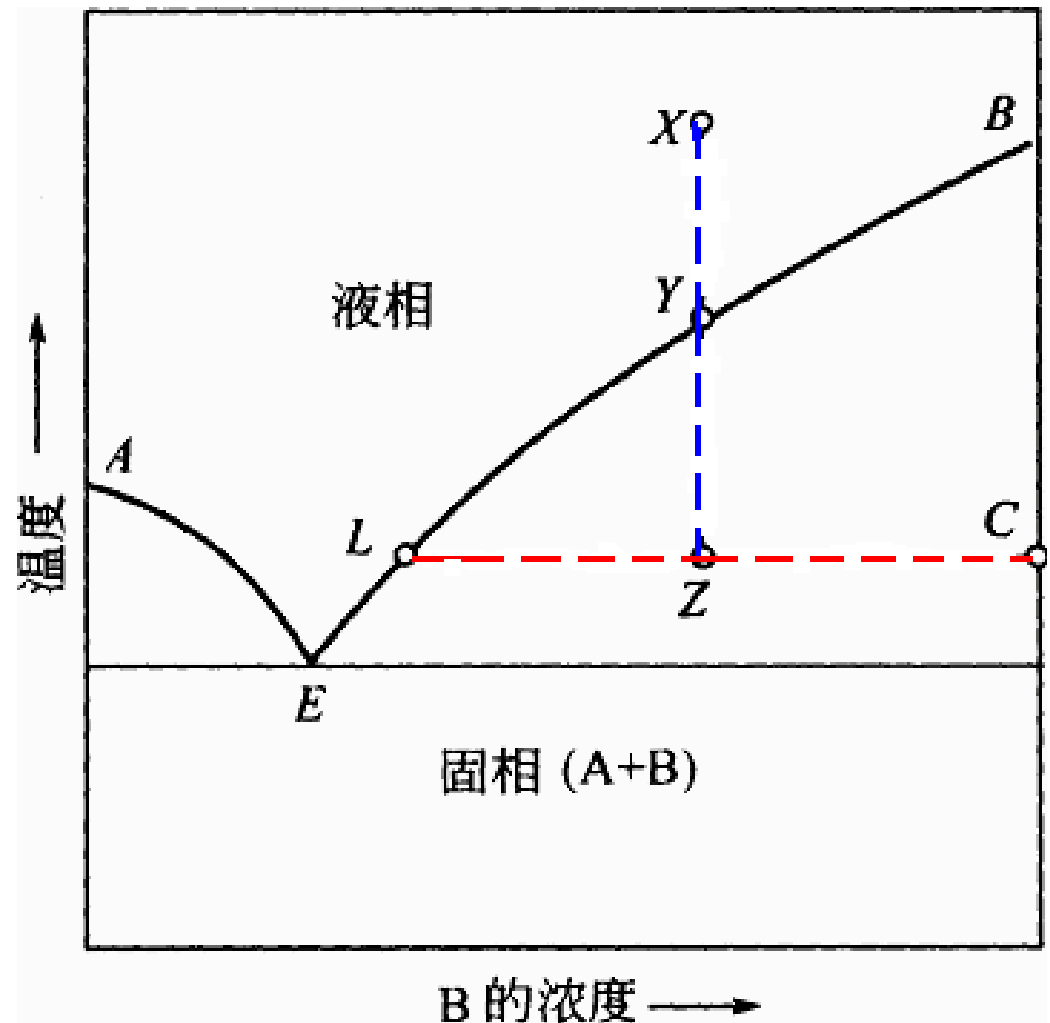
双组分低共熔物系固液相图

1. 低共熔型

曲线**AE**和**BE**为不同组成混合物的固液平衡线。

低共熔点：点**E**的温度，该点物系完全固化。

对于低共熔物系，只要通过结晶即可得到纯物质。



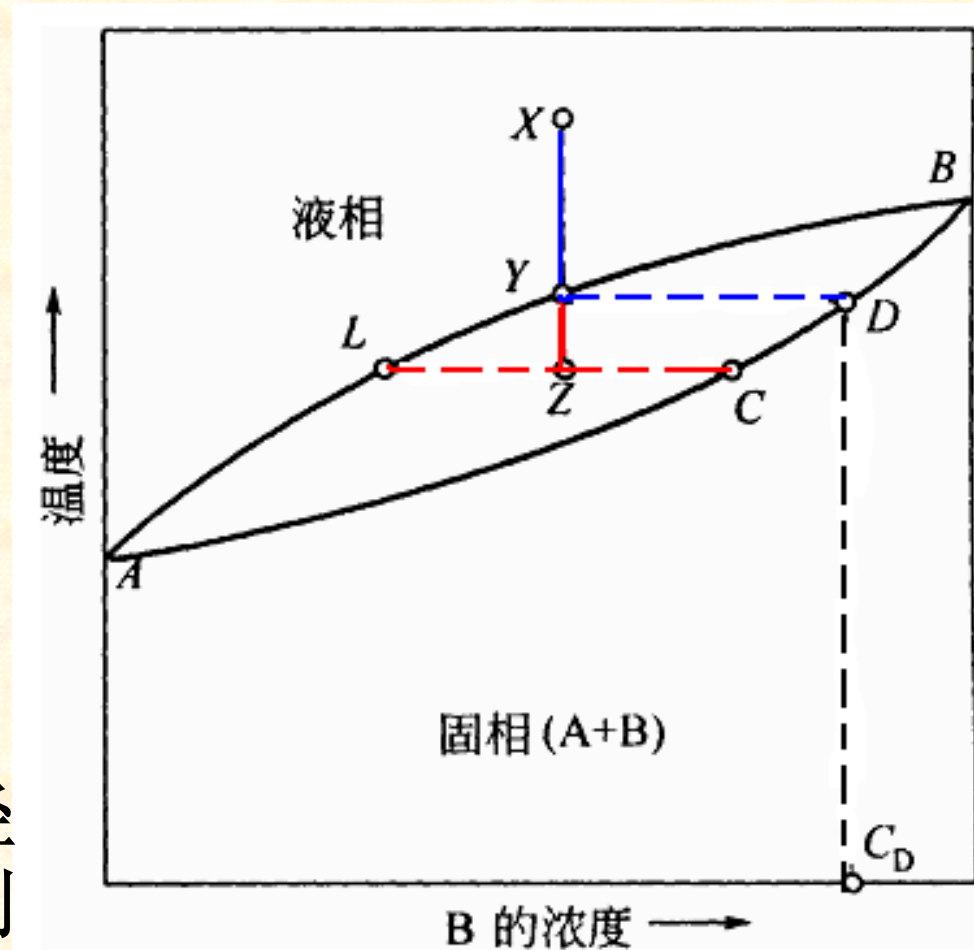
双组分固体溶液物系固液相图

2. 固体溶液型

液相结晶线：混合物开始结晶的温度与平衡液相组成之间的关系曲线。

固相熔化线：混合物开始熔融的温度与固相组成之间的关系曲线。

对固体溶液物系，必须经过多级固液平衡才能达到所要求的产品纯度。

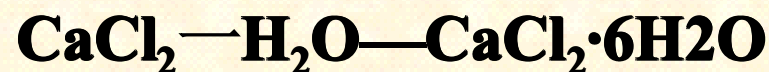
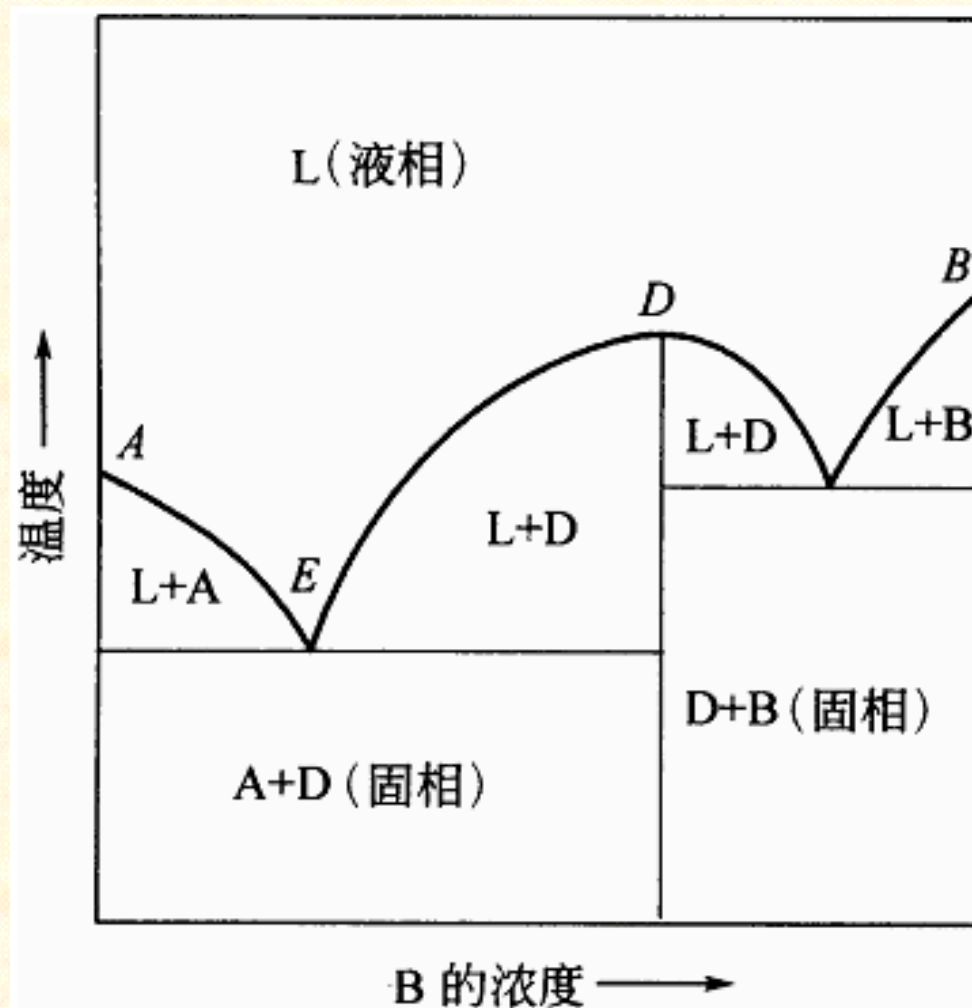


溶剂化合物熔化为同组成液相的物系固液相图

3. 化合物形成型

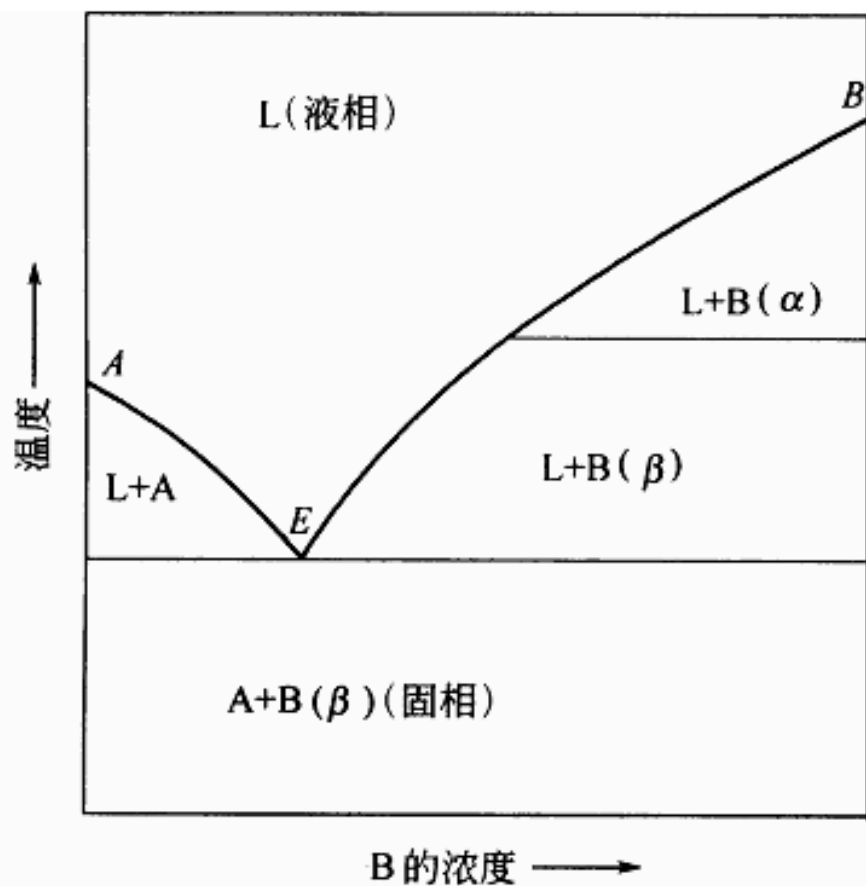
对于双组分数系，可能生成一种或多种溶剂化合物。

固相溶剂化合物能与同样组成的液相建立平衡关系

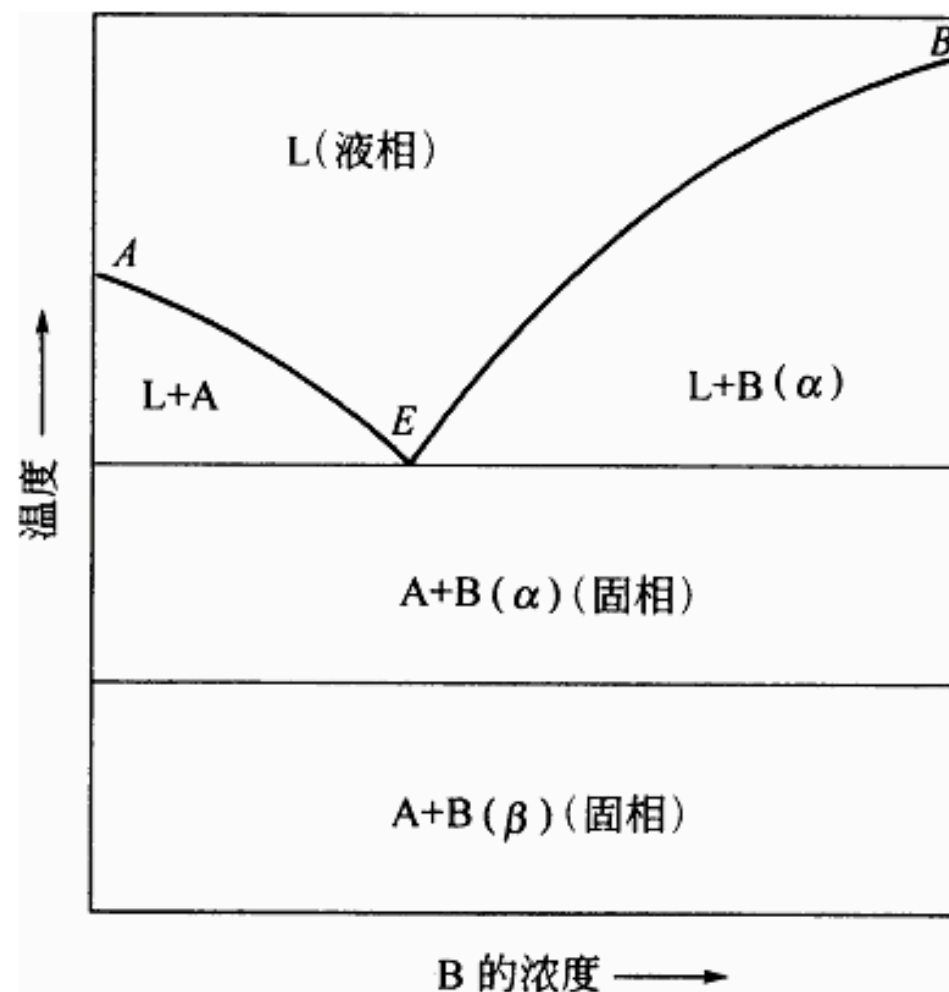


多晶型的双组分低共熔型物系固液相图

4. 晶型转变型



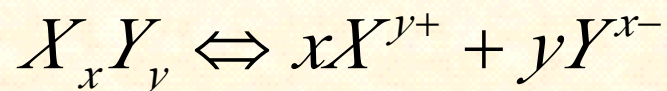
(a) 晶型转变温度高于低共熔点



(b) 晶型转变温度低于低共熔点

三、沉淀过程的溶度积原理

溶度积 K_c :表示电解质在溶液中溶解度的大小。
电解质在溶液中存在着解离平衡



若理想溶液且达到溶解平衡时，则有

$$K_c = [X^{y+}]^x [Y^{x-}]^y$$

$[X^{y+}]$ 和 $[Y^{x-}]$ 分别为阳离子和阴离子的浓度。

溶度积的大小与电解质和溶剂的类型有关。

同离子效应: 增加溶液中电解质的正离子（或负离子）浓度，会导致电解质溶解度的下降的现象。

四、溶液的过饱和与介稳区

饱和溶液：浓度恰好等于溶质的溶解度，即达到固液相平衡时的溶液。

过饱和溶液：含有超过饱和量的溶质的溶液。

将一个完全纯净的溶液在不受任何扰动(无搅拌，无振荡)及任何刺激(无超声波等作用)的条件下，缓慢降温，就可以得到过饱和溶液。但超过一定限度后，澄清的过饱和溶液就会开始自发析出晶核。

过饱和度：同一温度下，过饱和溶液与饱和溶液的浓度差。溶液的过饱和度是结晶过程的推动力。

四、溶液的过饱和与介稳区

结晶过程应尽量控制在介稳区内进行，以得到平均粒度较大的结晶产品，避免产生过多晶核而影响最终产品的粒度。

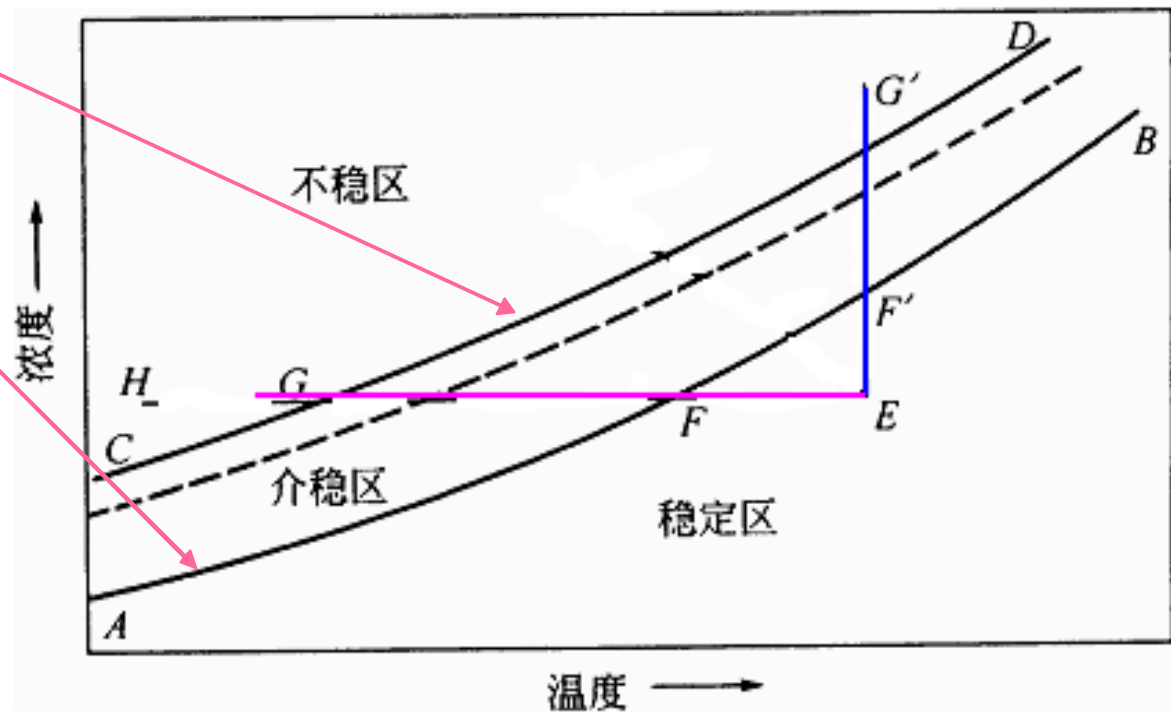
超溶解度曲线

正溶解度特性的溶解度曲线

不稳区能自发产生晶核。

介稳区不会自发地产生晶核。

稳定区不可能进行结晶



溶液的过饱和与超溶解度曲线

结晶过程的动力学

一、结晶成核动力学

晶核:过饱和溶液中新生成的微小晶体粒子,是晶体生长过程的核心。晶核的大小粗估为数十纳米至几微米。

晶胚:在晶核形成之初,快速运动的溶质质点相互碰撞结合成的线体单元,线体单元增大到一定程度后粒子。晶胚极不稳定。

晶胚生长到足够大,能与溶液建立热力学平衡时称之为**晶核**

成核方式可分为初级成核和二次成核两类。

结晶过程的动力学

1. 初级成核：在没有晶体存在的条件下自发产生晶核的过程。初级成核分为非均相和均相初级成核。

均相初级成核：洁净的过饱和溶液进入介稳区时，还不能自发地产生晶核，只有进入不稳区后，溶液才能自发地产生晶核。这种在均相过饱和溶液中自发产生晶核的过程。

均相初级成核速率：

$$N_p = A \exp\left[\frac{-16\pi\sigma^3 V_m^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2}\right]$$

比饱和度

$$S = \frac{C - C^*}{C^*}$$

A→指前因子； **V_m**→摩尔体积； **k**→**Boltzmann**常数；
T→绝对温度； **σ**→表面张力。

结晶过程的动力学

初级成核过程中晶核的临界粒径与过饱和度间有关

$$d_c = \frac{2\sigma V_m}{k \ln S}$$

在过饱和溶液中，只有大于临界粒径的晶核才能生存并继续生长，小于此值的粒子则会溶解消失。

非均相初级成核：在工业结晶器中发生均相初级成核的机会比较少，实际上溶液中有外来固体物质颗粒，如大气中的灰尘或其他人为引入的固体粒子，在非均相过饱和溶液中自发产生晶核的过程。这些外来杂质粒子对初级成核过程有诱导作用，**非均相成核可在比均相成核更低的过饱和度下发生。**

结晶过程的动力学

初级成核速率与过饱和度的经验关联式：

$$N_p = K_p \Delta c^a$$

K_p →速率常数； Δc →过饱和度； a →成核指数，一般 $a>2$ 。

初级成核速率较大，对过饱和度变化非常敏感，很难将其控制在一定的水平。除了超细粒子制造外，一般结晶过程都要尽量避免初级成核的发生。

2. 二次成核：在已有晶体的条件下产生晶核的过程。二次成核的机理主要有流体剪应力成核和接触成核。

剪应力成核：当过饱和溶液以较大的流速流过正在生长中的晶体表面时，在流体边界层存在的剪应力能将一些附着于晶体之上的粒子扫落，而成为新的晶核。

结晶过程的动力学

接触成核：当晶体与其他固体物接触时所产生的晶体表面的碎粒。在过饱和溶液中，晶体只要与固体物进行能量很低的接触，就会产生大量的微粒。

在工业结晶器中，晶体与搅拌桨、器壁间的碰撞，以及晶体与晶体之间的碰撞都有可能发生接触成核。

接触成核的几率往大于剪应力成核。

二次成核速率的影响因素:温度、过饱和度、晶体的粒度与硬度、搅拌桨的材质等。

描述二次成核速率经验表达式:

$$N^0 = K_b N^h M^j G^i \quad 0 < h \leq 4, \quad 0.5 < j \leq 3, \quad 0.4 < i \leq 2$$

N为搅拌强度，如转速或搅拌桨叶端线速；**M_T**→悬浮液密度；**G**→晶体的生长速率

结晶过程的动力学

二、结晶生长动力学

1. 晶体生长机理

在过饱和溶液中已有晶体形成（加入晶种）后，以过饱和度为推动力，溶质质点会继续一层层地在晶体表面有序排列，晶体将长大的过程。

晶体生长过程有三步：

1) 待结晶溶质借扩散作用穿过靠近晶体表面的静止液层，从溶液中转移至晶体表面。

2) 到达晶体表面的溶质嵌入晶面，使晶体长大，同时放出结晶热。

3) 放出来的结晶热传导至溶液中。

结晶过程的动力学

2. 结晶生长速率

大多数溶液结晶时, 晶体生长过程为溶质扩散控制, 晶体的生长速率**G**为:

$$G = k_g \Delta c \quad \mathbf{k_g} \rightarrow \text{生长速率常数}$$

对溶质扩散与表面反应共同控制的结晶生长过程, 其生长速率常用经验公式估算。

$$G = K_g \Delta c^g \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{K_g} \rightarrow \text{晶体总生长速率常数} \\ \mathbf{g} \rightarrow \text{生长指数} \end{array} \right.$$

Kg 与物系的性质、温度、搅拌等因素有关。

结晶过程的动力学

ΔL 定律:大多数物系, 悬浮于过饱和溶液中的**几何相似的同种晶体都以相同的速率生长**, 即晶体的生长速率与原晶粒的初始粒度无关。

但某些物系, 晶体生长速率不服从 ΔL 定律, 而是与粒度的大小相关, 如钾矾水溶液。

结晶生长分散现象:在同一过饱和度下, 相同粒度的同种晶体却以不同的速率生长的现象。晶核的生长常常呈现这种行为, 因此在超微粒子的生产中要注意它的影响。

结晶过程的动力学

3. 结晶物理环境对晶体生长过程的影响

环境条件的改变会导致最终结晶产品的外观形态和晶型的改变，原因是不同的环境条件对晶体各个晶面生长速率的影响不同。

结晶过程中，晶面生长速率的影响因素有两类，

1)晶体内部单元对晶面的各种应力；它是由晶体内部结构决定的，一般不易改变。

2)晶面与周围环境的各种作用，如界面粘度、界面张力、表面能、界面分子对周围环境中分子的作用力等。在实验和生产中较易改变和控制的。

最有效和简便的手段是改变溶剂或往结晶母液中加入某些特定的添加剂。

溶液结晶过程与设备

一.溶液结晶过程

溶液结晶:晶体从过饱和的溶液中析出的过程。

溶液结晶类型:冷却结晶法、蒸发结晶法、真空冷却结晶法、盐析(溶析)结晶法、反应结晶法。

1.冷却结晶:通过冷却降温使溶液变成过饱和，基本上不去除溶剂过程。

适用于溶解度随温度的降低而显著下降的物系。

溶液结晶过程与设备

冷却结晶方法：自然冷却、间壁换热冷却和直接接触冷却。

自然冷却法：将热的结晶溶液置于的结晶釜中，靠大气自然冷却而降温结晶。

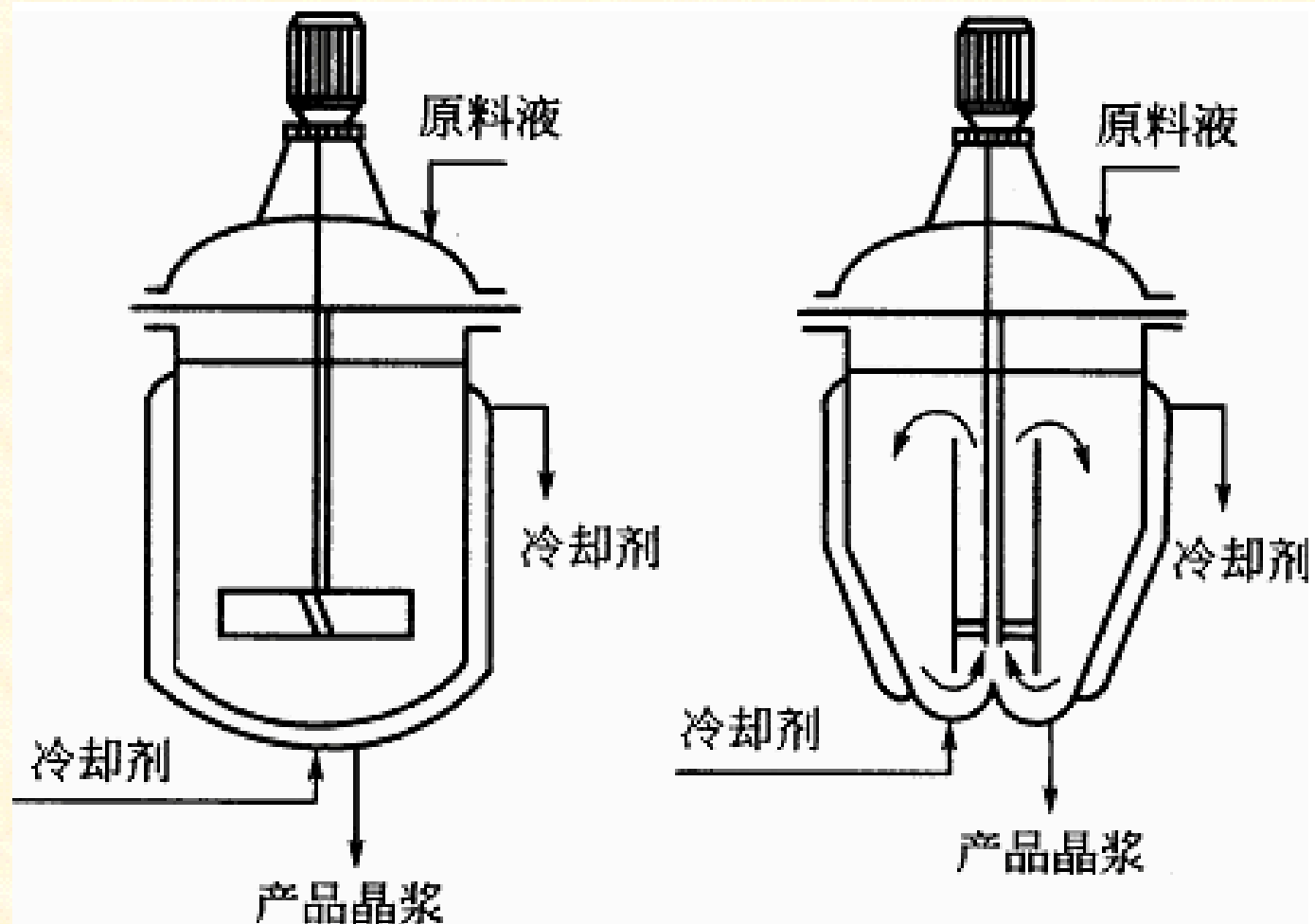
特点：产品纯度较低，粒度分布不均，易发生结块现象。

设备所占空间大，容积生产能力较低。但结晶过程设备造价低。

溶液结晶过程与设备

间壁换热冷却结晶：典型的内循环式，冷却量由夹套换热器传递。换热面积的较小，换热量不大。

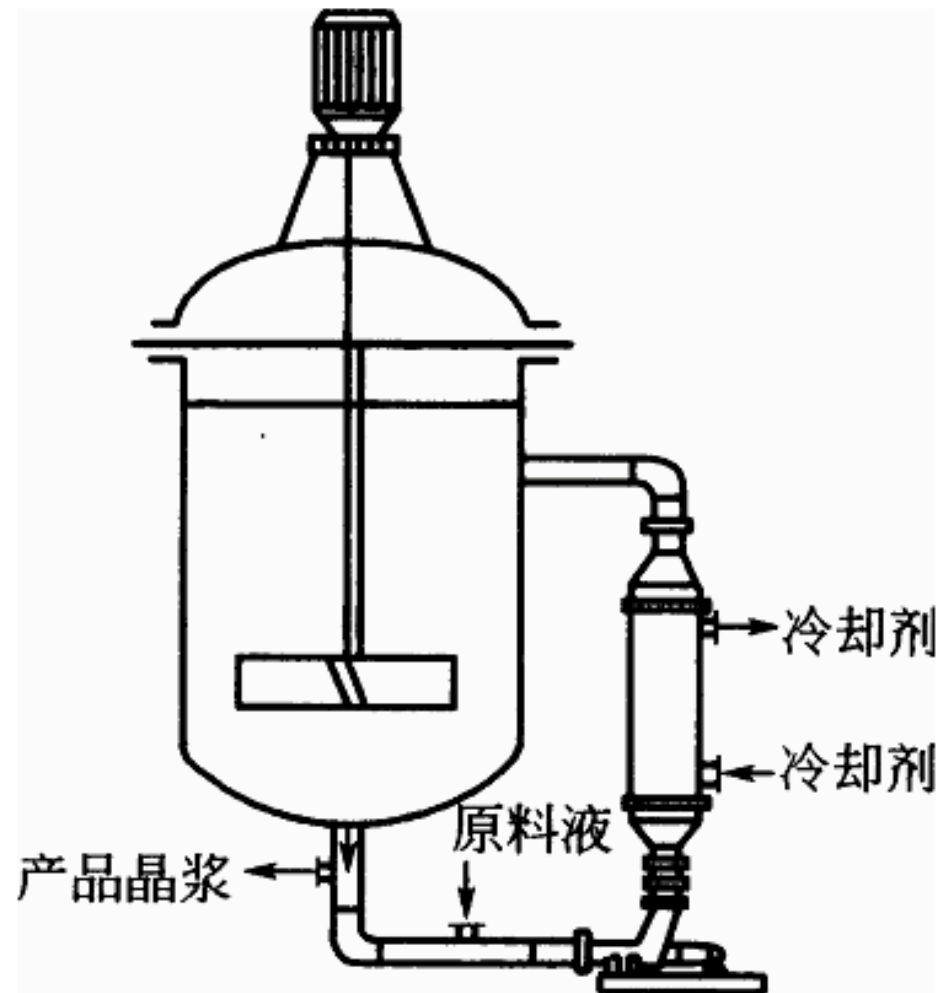
内循环式间壁冷却结晶器



溶液结晶过程与设备

外循环式结晶器传热系数较大，换热面积可变，但必须选用合适的循环泵，以避免悬浮晶体的磨损破碎。

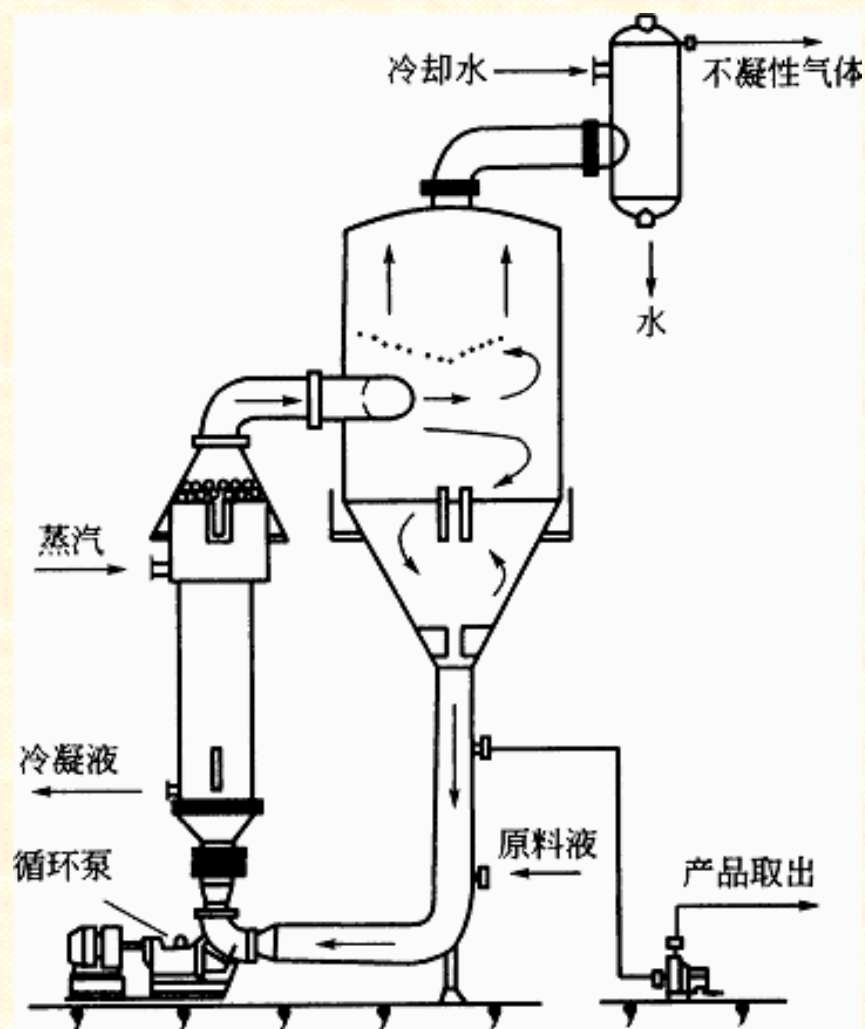
外循环式
间壁冷
却结晶器



溶液结晶过程与设备

间壁换热冷却结晶过程的主要困难：

在冷却表面上常会有晶体结出，称为晶疤或晶垢，使冷却效果下降。



外循环式间壁冷却结晶器
2

溶液结晶过程与设备

直接接触冷却结晶：

通过冷却介质与热母液的直接混合而达到冷却结晶的过程。

冷却介质有空气、与结晶溶液不互溶的碳氢化合物和专用的液态冷冻剂。

冷却介质可能对结晶产品产生污染，选用的冷却介质不能与结晶母液中的溶剂互溶或者虽互溶但应易于分离。

溶液结晶过程与设备

2.蒸发结晶:使溶液在常压或减压下蒸发浓缩而达到过饱和的结晶过程。

适用于溶解度随温度降低而变化不大或具有逆溶解度特性的物系。对晶体的粒度不能有效的加以控制。消耗的热能较多，加热面问题也给操作带来困难。

蒸发结晶器常在真空度不高的减压下操作。降低操作温度，以利于热敏性产品的稳定，并减少热能损耗。

溶液结晶过程与设备

3.真空绝热冷却结晶：使溶剂在真空下闪急蒸发而使溶液绝热冷却的结晶法。

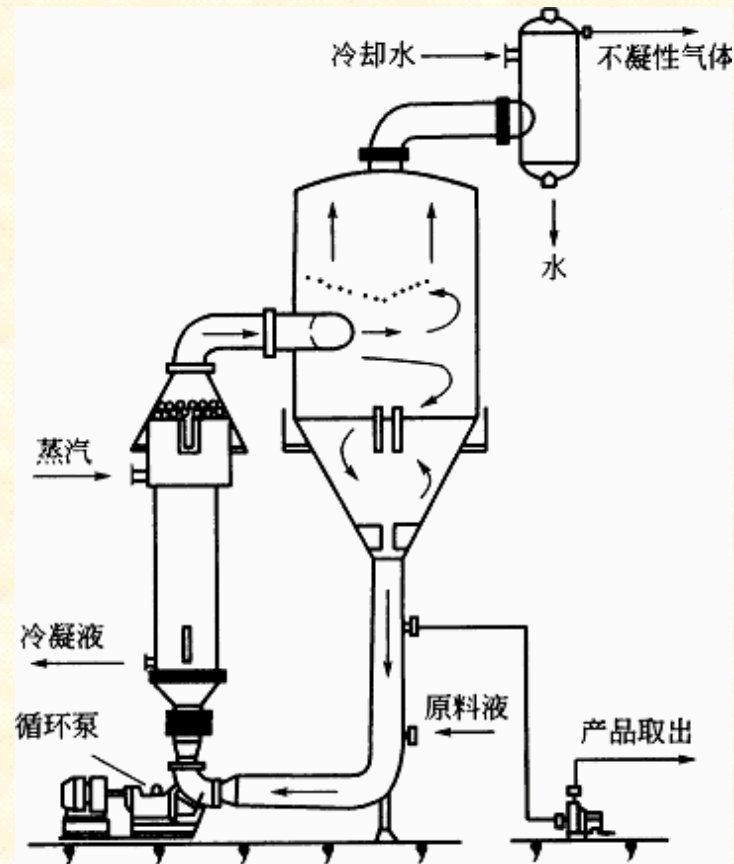
适用于具有正溶解度特性而溶解度随温度的变化率中等的物系。

操作原理：把热浓溶液送入绝热保温的密闭结晶器中，器内维持较高的真空度，由于对应的溶液沸点低于原料液温度，溶液闪急蒸发而绝热冷却到与器内压强相对应的平衡温度。

溶液通过蒸发浓缩及冷却两种效应来产生过饱和度。

溶液结晶过程与设备

特点：主体设备结构相对简单，无换热面，操作比较稳定，不存在晶垢妨碍传热的问题。



溶液结晶过程与设备

4.盐析(溶析)结晶

盐析(溶析)结晶：向溶液中加入某些物质，以降低溶质在原溶剂中的溶解度，产生过饱和度的方法。

盐析剂的要求：能溶解于原溶液中的溶剂，但不（很少）溶解被结晶的溶质，而且溶剂与盐析剂的混合物易于分离(用蒸馏法)。

NaCl是一种常用的盐析剂，如在联合制碱法中，向低温的饱和氯化铵母液中加入**NaCl**，利用同离子效应，使母液中的氯化铵尽可能多地结晶出来，以提高结晶收率。

溶液结晶过程与设备

溶析结晶：向溶液中加入其他的溶剂使溶质析出的过程。

如使不溶于水的有机物质从可溶于水的有机溶剂中结晶出来，此时加入酌量的水于溶液中。制药行业中，常向含有医药物质的水溶液中加入某些有机溶剂(如低碳醇、酮、酰胺类等)的方法使产物结晶出来。

特点：结晶**温度较低**，对热敏性物质的结晶有利；一般杂质在溶剂与盐析剂的混合物中有较高的溶解度，以利于**提高产品的纯度**；与冷却法结合，可**提高结晶收率**。

需要回收设备来处理结晶母液，以**回收溶剂和盐析剂**。

溶液结晶过程与设备

5. 反应结晶

气体与液体或液体与液体之间发生化学反应以产生固体沉淀，固体的析出是由于反应产物在液相中的浓度超过了饱和浓度或构成产物的各离子的浓度超过了溶度积的结果。

反应结晶过程可分为反应和结晶两步，随着反应的进行，反应产物的浓度增大并达到过饱和，在溶液中产生晶核并逐渐长大为较大的晶体颗粒。

反应结晶产生的固体粒子一般较小。要想获得符合粒度分布要求的晶体产品，必须小心控制溶液的过饱和度，如将反应试剂适当稀释或适当延长沉淀时间。

溶液结晶过程与设备

二、典型的溶液结晶器

强迫外循环结晶器、流化床结晶器、**DTB**结晶器等。

1. 强迫外循环结晶器

结晶器可用于间接冷却法、蒸发法及真空冷却法结晶过程。

特点：生产能力很大，泵所需的压头较高，循环晶浆中晶体与叶轮之间的接触成核速率较高。循环量较低，产品平均粒度较小，粒度分布较宽。

溶液结晶过程与设备

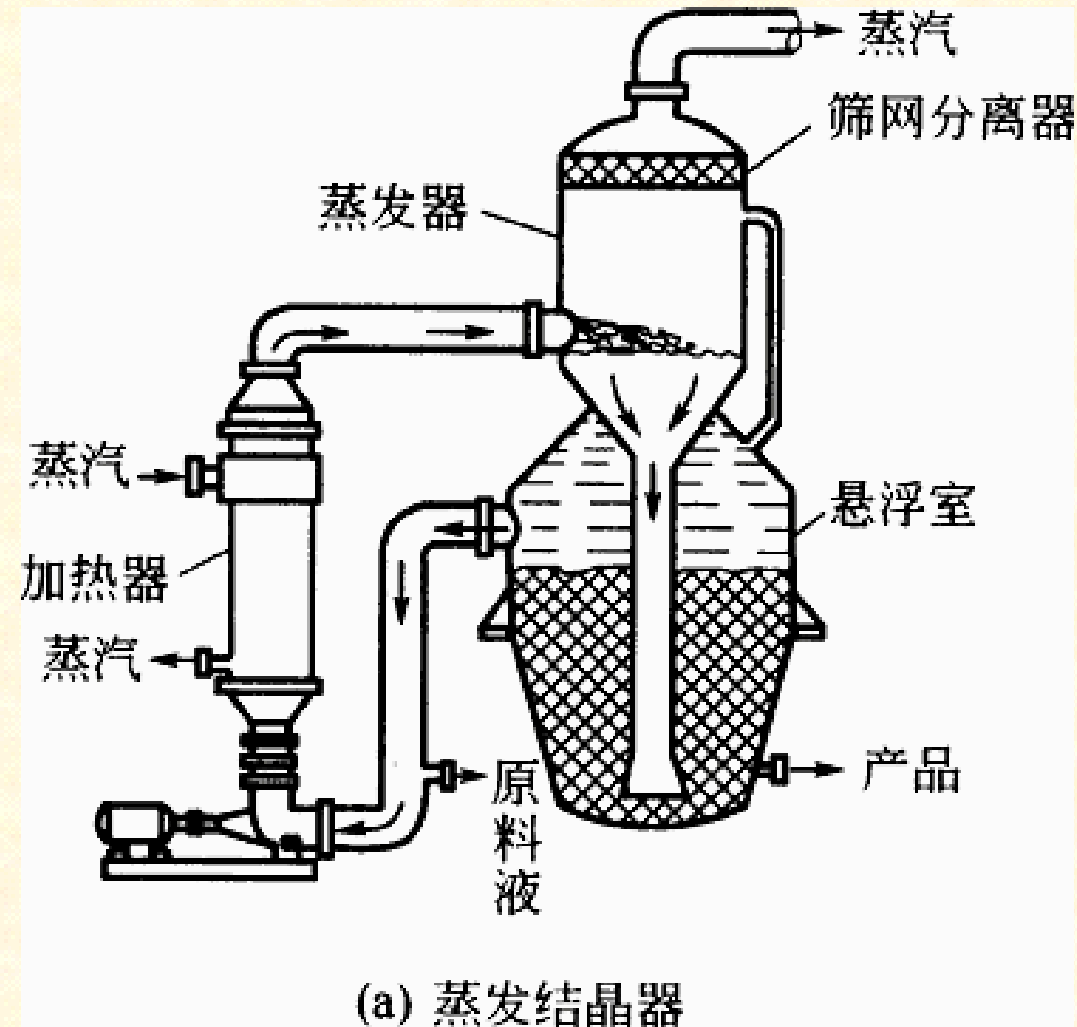
2. 流化床型结晶器

特点：过饱和度产生的区域与晶体成长区分别设置在结晶器的两处，循环液中基本上不含晶粒，从而避免发生叶轮与晶体间的接触成核现象，结晶室的粒度分级作用，使这种结晶器所生产的晶体大而均匀。

生产能力受到限制，必须限制液体的循环速度及悬浮密度，把结晶室中悬浮液的澄清界面限制在循环泵的入口以下，以防止母液中挟带明显数量的晶体。

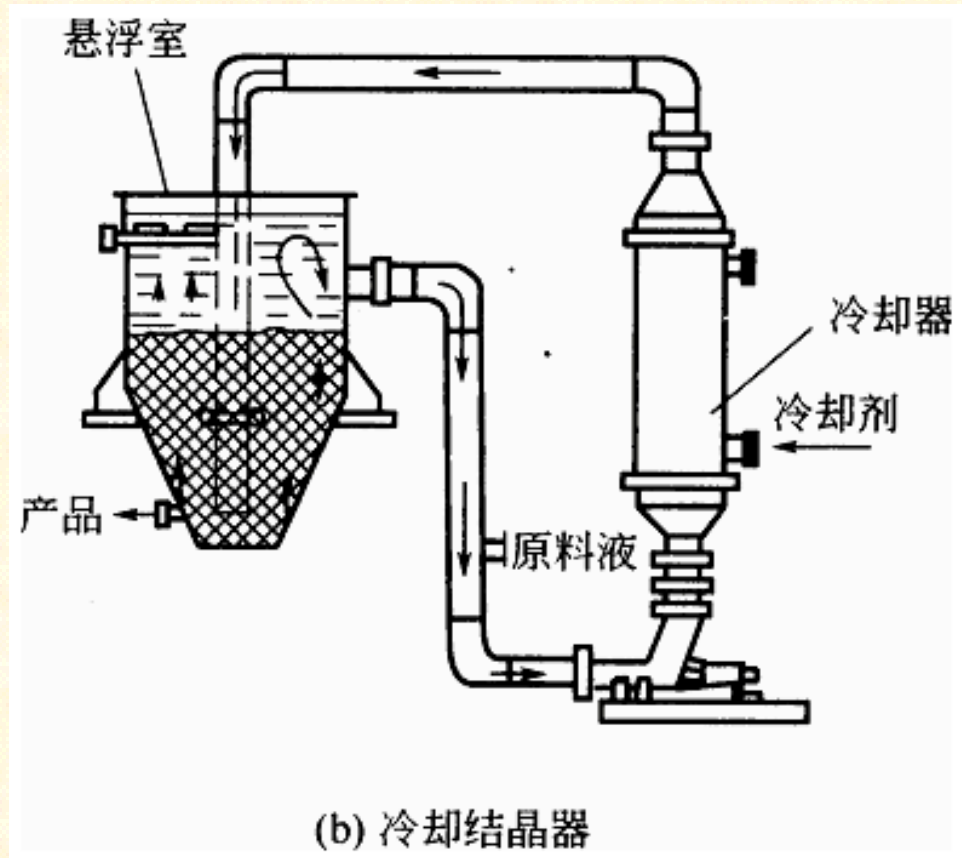
溶液结晶过程与设备

流化床型结晶器



溶液结晶过程与设备

流化床型结晶器



溶液结晶过程与设备

3. **DTB**型结晶器

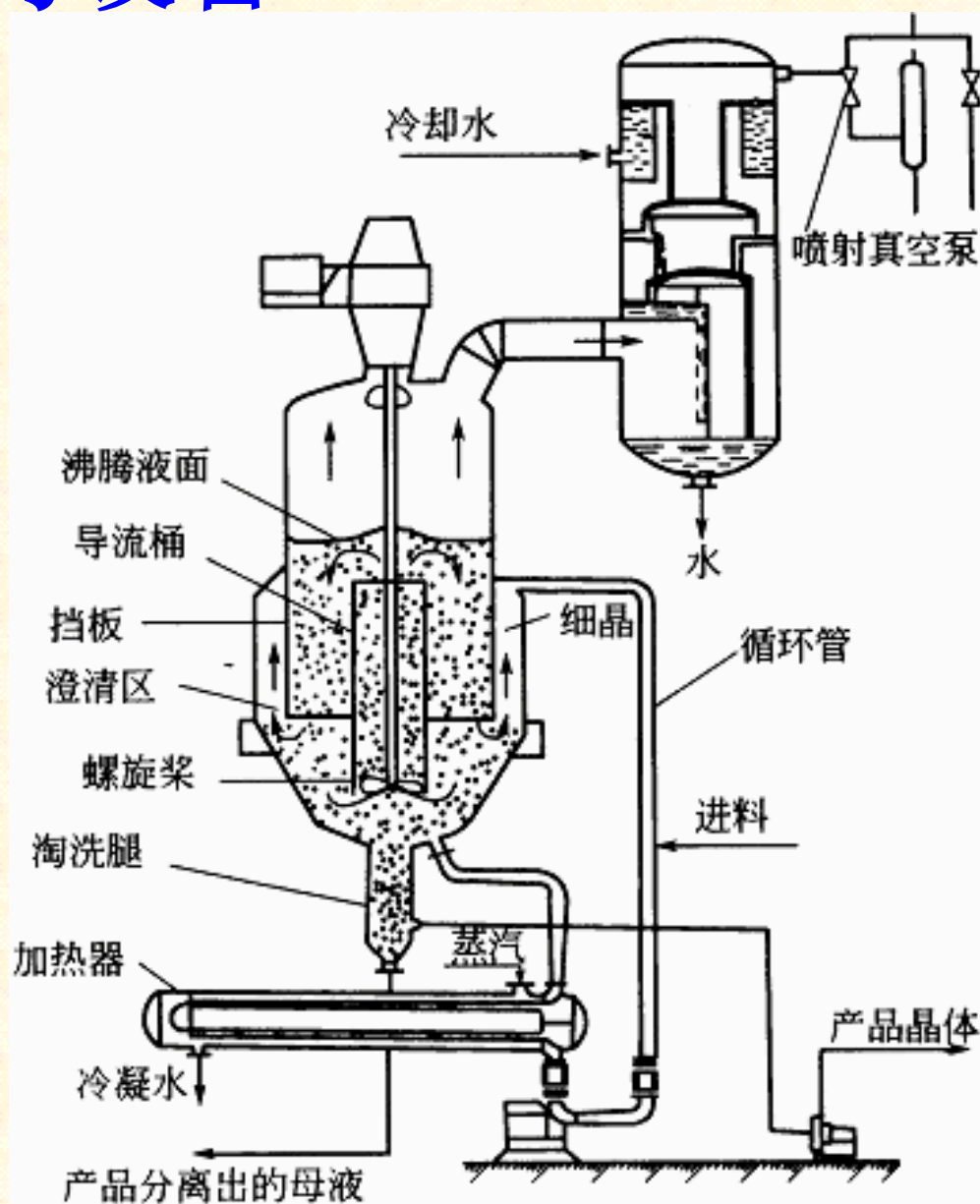
具有导流桶及挡板的结晶器的简称。晶浆内循环结晶器。

用于真空冷却法、蒸发法、直接接触冷冻法以及反应结晶法等多种结晶操作。

性能优良，生产强度高，能产生粒度达 **600~1200 μm** 的大粒结晶产品，器内不易结晶疤。

溶液结晶过程与设备

DTB型真空结晶器



结晶操作及其应用

一、结晶操作特性

结晶是在过饱和溶液中生成新相的过程，涉及固液相平衡。对特定的目标产物及物系，需通过实验确定合适的结晶操作条件，满足结晶产品质量要求，提高结晶生产能力，降低过程成本。

结晶操作中的问题。

1. 过饱和度 增大溶液过饱和度可提高成核速率和生长速率，有利于提高结晶生产能力。

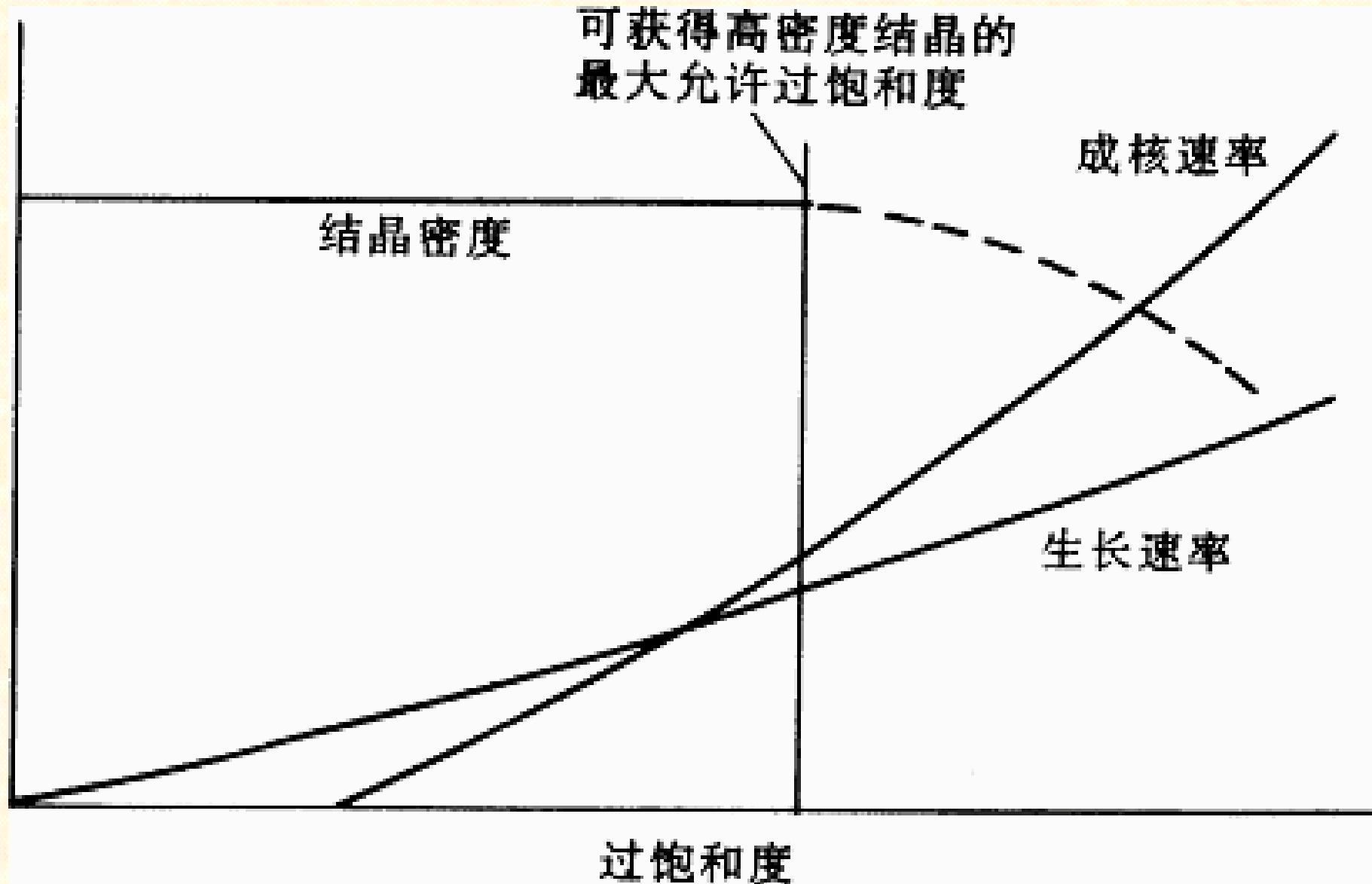
结晶操作及其应用

过饱和度过大会出现问题：

- 1) 成核速率过快，产生大量微小晶体，结晶难以长大；
- 2) 结晶生长速率过快，影响结晶质量；
- 3) 结晶器壁容易产生晶垢。

存在最大过饱和度，可保证在较高成核和生长速率的同时，不影响结晶的质量。在不易产生晶垢的过饱和度下进行。

结晶操作及其应用



结晶操作及其应用

2. 温度 温度的不同，生成的晶形和结晶水会发生改变，**温度一般控制在较小的温度范围内**。冷却结晶时，若降温速度过快，溶液很快达到较高的过饱和度，生成大量微小晶体，影响结晶产品的质量。温度最好控制在**饱和温度与过饱和温度之间**。

蒸发结晶时，蒸发速度过快，则溶液的过饱和度较大，生成微小晶体，附着在结晶表面，影响结晶产品的质量。**蒸发速度应与结晶生长速率相适应，保持溶液的过饱和度一定**。工业结晶操作常采用真空绝热蒸发，不设外部循环加热装置，蒸发室内温度较低，可防止过饱和度的剧烈变化。

结晶操作及其应用

3. 搅拌与混合

增大搅拌速度可提高成核和生长速率，搅拌速度过快会造成晶体的剪切破碎，影响结晶产品质量。为获得较好的混合状态，同时避免结晶的破碎，可采用气提式混合方式，或利用直径或叶片较大的搅拌桨，降低桨的转速。

结晶操作及其应用

4. 溶剂与pH值

结晶操作采用的溶剂和pH值应使目标溶质的溶解度较低，以提高结晶的收率。溶剂和pH值对晶形有影响。如普鲁卡因青霉素在水溶液中的结晶为方形晶体，在醋酸丁酯中的结晶为长棒状。在设计结晶操作前需实验确定使结晶晶形较好的溶剂和pH值。

结晶操作及其应用

5.晶种

向处于介稳区的过饱和溶液中添加颗粒均匀的晶种。对于溶液粘度较高的物系，晶核很难产生，而在高过饱和度下，一旦产生晶核，就会同时出现大量晶核，容易发生聚晶现象，产品质量不易控制。

高粘度物系必须用在介稳区内添加晶种的操作方法。

结晶操作及其应用

6. 晶浆浓度

晶浆浓度越高，单位体积结晶器中结晶表面积越大，结晶生长速率越快，有利于提高结晶生产速度(产量)。但晶浆浓度过高时，悬浮液的流动性差，混合操作困难。

晶浆浓度应在操作条件允许的范围内取最大值。在间歇操作中，晶种的添加量应根据最终结晶产品的大小，满足晶浆浓度最大的高效生产要求。

结晶操作及其应用

7. 循环流速

用外部循环式结晶器时，循环流速的设定要合理。

提高循环流速

- 1) 有利于消除设备内的过饱和度分布，使设备内的结晶成核速率及生长速率分布均匀；
- 2) 可增大固液表面传质系数，提高结晶生长速率；
- 3) 提高换热效率，抑制换热器表面晶垢的生成；

循环流速过高会造成结晶的磨损破碎。循环流速应在无结晶磨损破碎的范围内取较大的值。如果结晶器具备结晶分级功能，循环流速也不宜过高，应保证分级功能的正常发挥。

结晶操作及其应用

8. 结晶系统的晶垢

结晶器壁及循环系统中产生晶垢，影响结晶过程效率。

防止晶垢或除去晶垢方法：

- 1) 壁内表面采用有机涂料，保持壁面光滑，防止在器壁上的二维成核现象的发生；
- 2) 提高结晶系统中流体流速，使流速分布均匀，消除低流速区；
- 3) 若外循环液体为过饱和溶液，使其中不含有晶种；
- 4) 采用夹套保温方式防止壁面附近过饱和度过高；
- 5) 增设晶垢铲除装置，定期添加溶剂溶解产生的晶垢；
- 6) 蒸发室壁面极易产生晶垢，可采用喷淋溶剂的方式溶解晶垢。

结晶操作及其应用

9. 共存杂质的影响

结晶的对象是多组分物系，要选择性结晶目标产物。

如果共存杂质的浓度较低，一般对目标产物的结晶无明显影响。但如果在结晶操作中杂质含量不断升高(如采用蒸发式结晶操作时)，杂质的积累会严重影响目标产物结晶的纯度。

结晶操作中需要控制杂质的含量，往往在结晶系统中增设除杂设备。离子交换柱或废液排放。

结晶操作及其应用

二、应用

1. 抗生素

2. 氨基酸

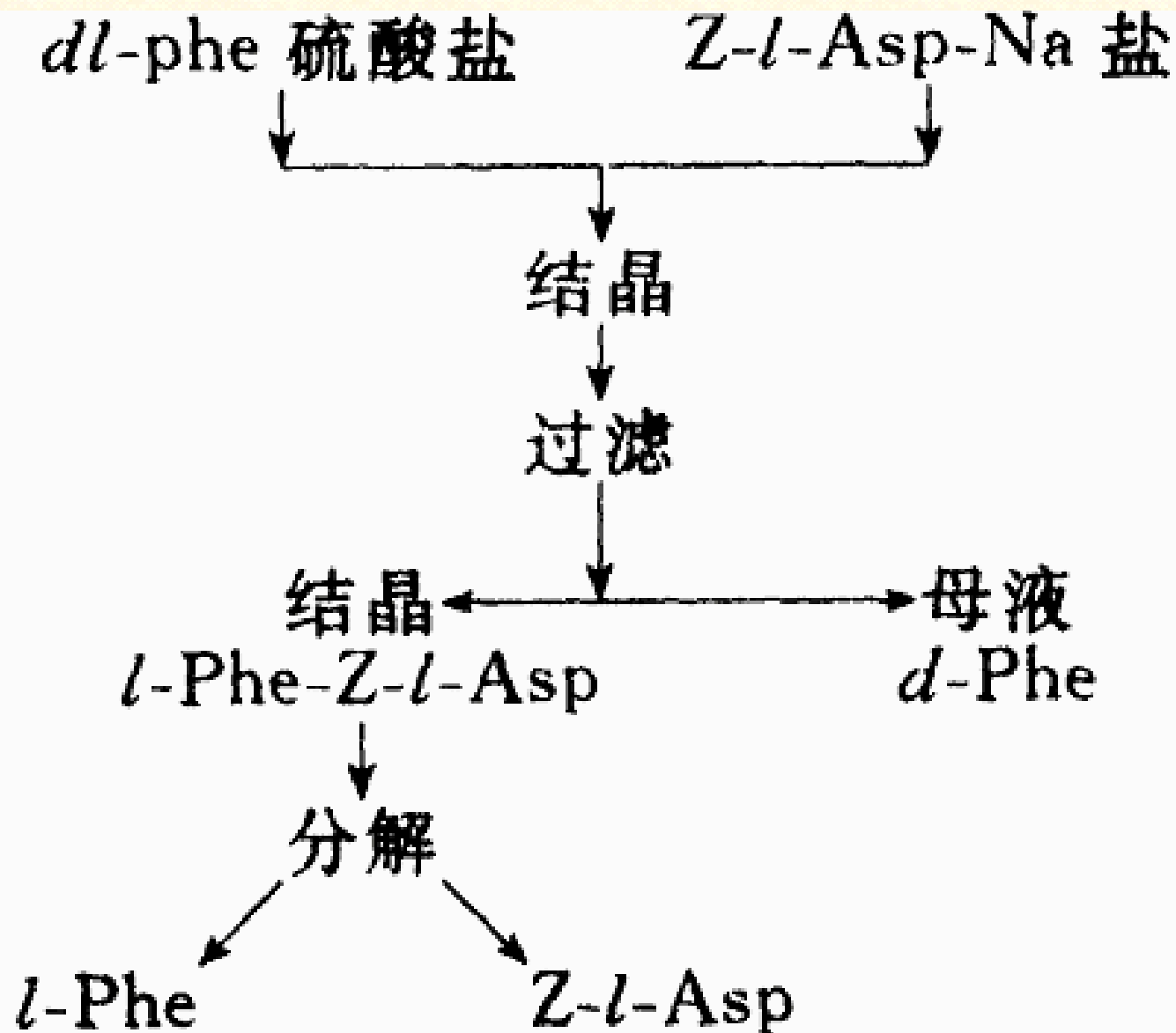
氨基酸是两性电解质，在等电点附近溶解度最小。等电点结晶法是分离纯化氨基酸的主要单元操作。

3. 光学拆分结晶法

(1) 优先结晶法 和 (2) 复合体结晶法

10. 5 结晶操作及其应用

苯丙氨酸复合物的法光学拆分



熔融结晶过程与设备

熔融结晶:根据分离物质之间的**凝固点不同**而实现结晶分离的过程。用于有机物的分离提纯。

一、熔融结晶的基本操作模式

熔融结晶过程的三种基本操作模式。

1) 逐步冷凝法（定向结晶法）：在冷却表面上从静止的或熔融体滞流膜中沉析出结晶层。

2) 悬浮床结晶法：在有搅拌的容器中从熔融体中快速结晶析出晶体粒子，该粒子悬浮在熔融体之中，然后再经纯化、融化而作为产品排出。

熔融结晶过程与设备

3) 区域熔炼法:使待纯化的固体材料，顺序局部加热，使熔融区从一端到另一端通过锭块，以完成材料的纯化或提高结晶度，改善材料的物理性质。

前两种结晶方法用于有机物的分离与提纯，第三种用于冶金材料精制或高分子材料的加工。

99.99%对二氯苯、**99.95%**的对二甲苯、
和双酚A

熔融与溶液结晶过程的比较

表 10-1 熔融与溶液结晶过程的比较

项 目	溶液结晶过程	熔融结晶过程
原理	冷却或除去部分溶剂,使溶质从溶液中结晶出来	利用待分离组分凝固点的不同,使其得以结晶分离
操作温度	取决于物系的溶解度特性	在结晶组分的熔点附近
推动力	过饱和度	过冷度
过程的主要控制因素	传质及结晶速率	传热、传质及结晶速率
目的	分离,纯化,产品晶粒化	分离,纯化
产品形态	呈一定分布的晶体颗粒	液体或固体
结晶器型式	釜式为主	釜式或塔式

熔融结晶过程与设备

二、熔融结晶设备

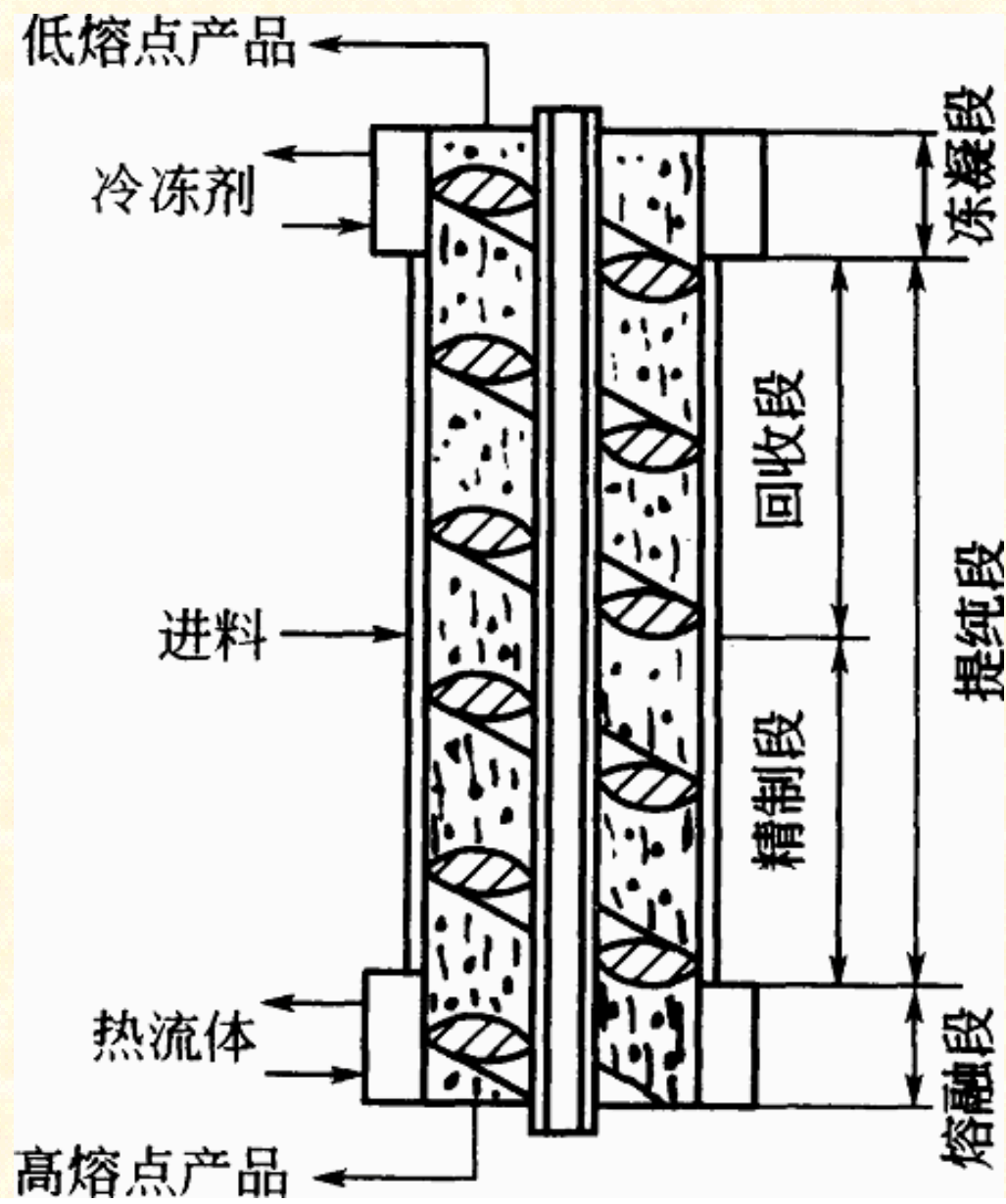
1. 塔式结晶器

优点是能在单一的设备中达到相当于若干个分离级的分离效果，有较高生产能力。

一个塔式结晶器有冷凝段、提纯段及熔融段三部分。

塔式结晶器操作原理与精馏塔相似，是在固液两相之间进行。

塔式结晶器



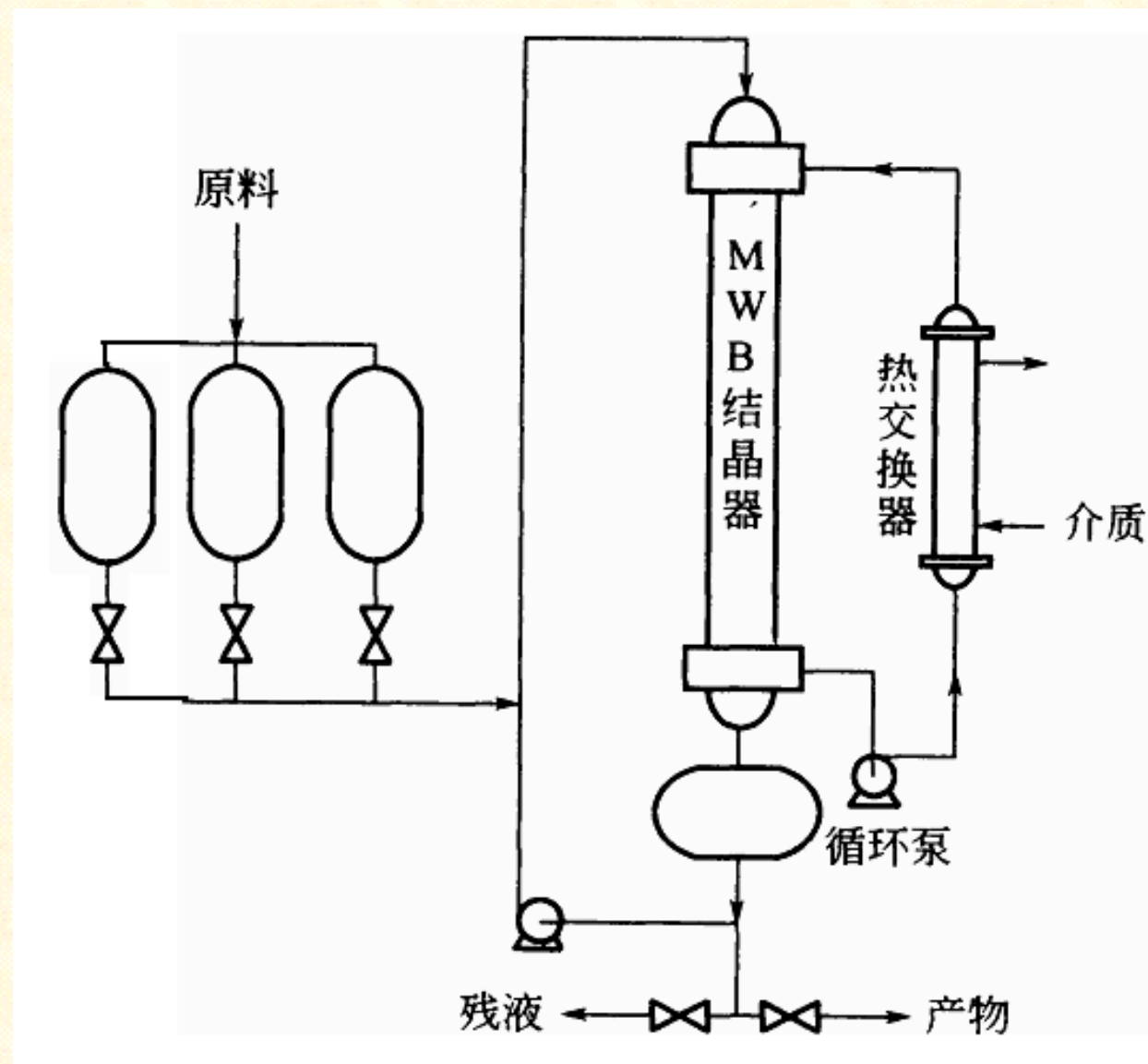
熔融结晶过程与设备

2. 苏尔寿**MW B**结晶器

装置的主体设备为立式列管换热器式的结晶器。

结晶器适用于低共熔及固体溶液物系的分离，得到的产品纯度非常高。

苏尔寿MW B结晶器

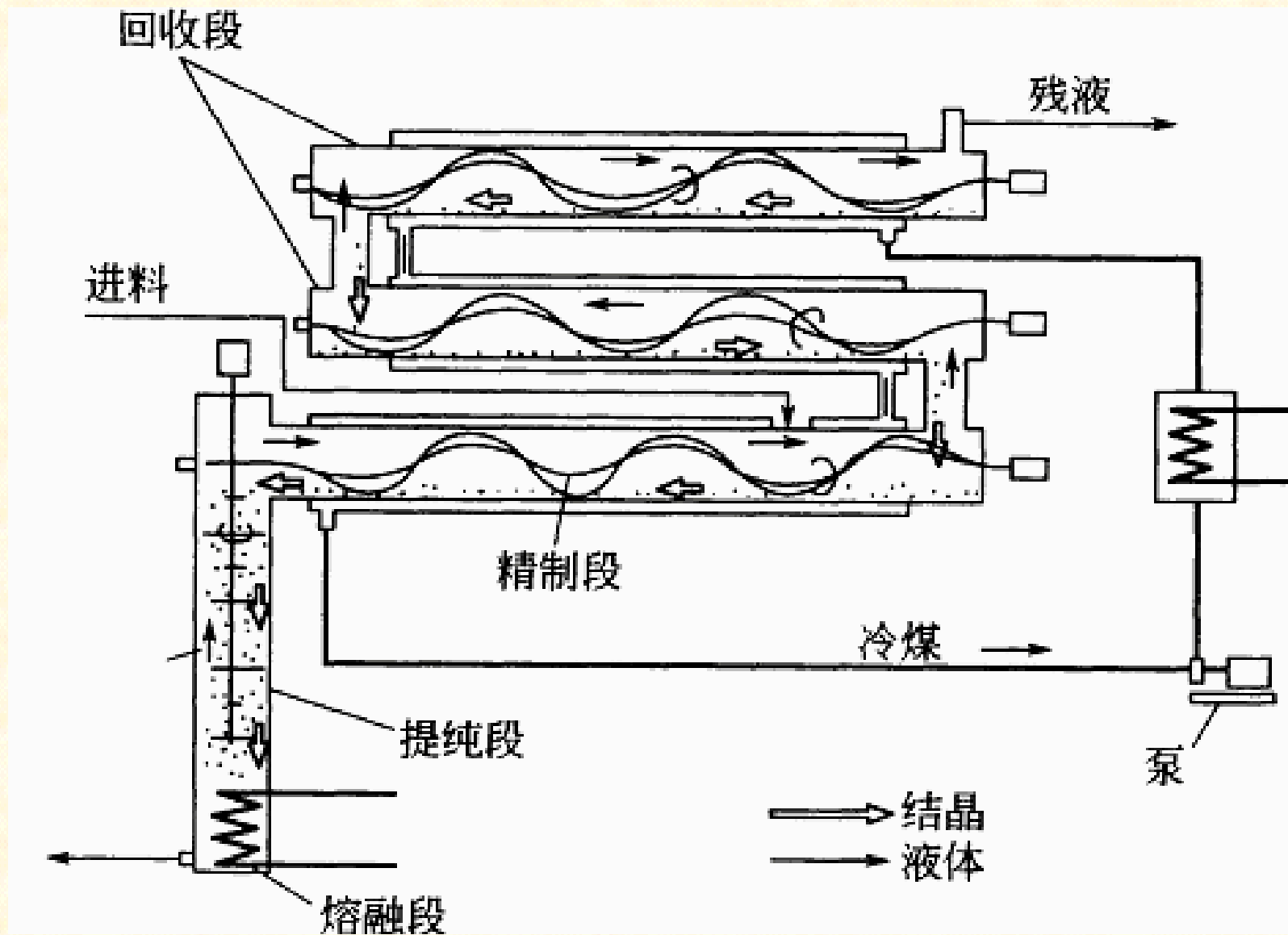


熔融结晶过程与设备

3 布朗迪提纯器

由提纯段、精制段及回收段组成，其中精制段及回收段水平放置，内装刮带式输送机。提纯段垂直放置，内装缓慢运转的搅拌器。

布朗迪结晶装置



其他结晶方法

其他的特殊结晶方法有升华结晶、沉淀结晶、喷射结晶、冰析结晶等。

升华是指物质直接从固态变成气态的过程，反升华则是气态物质直接凝结为固态的过程。升华结晶过程包括这两步，以实现把一个升华组分从含其他不升华组分的混合物中分离出来。碘、萘、樟脑等常采用这种方法进行分离提纯。

其他结晶方法

沉淀结晶包括反应结晶和盐析结晶两个过程。反应结晶过程产生过饱和度的方法是通过气体或液体与液体之间的化学反应，生成溶解度很小的产物。盐析结晶过程则是通过往溶液中加入某种物质来降低溶质在溶剂中的溶解度，使溶液达到过饱和。

喷射结晶类似于喷雾干燥过程，是将很浓的溶液中的溶质或熔融体固化的一种方式。此法所得固体并不一定能形成很好的晶体结构，固体形状很大程度上取决于喷射口的形状。

谢谢大家

2007.726