

# 物理场强化溶液结晶研究进展

杜春华<sup>1,2</sup>, 郑诗礼<sup>1</sup>, 徐红彬<sup>1</sup>, 张 懿<sup>1</sup>

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 物理场强化溶液结晶已成为化工过程强化研究的热点之一。综述了超声、磁场、静电场、微波、激光等物理场在溶液结晶中的最新应用情况, 指出设备开发和制定规模放大准则是当前面临的主要挑战, 应加强物理场强化溶液结晶的机理研究。

**关键词:** 物理场; 溶液结晶; 强化

中图分类号: TQ026.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0088-04

## Advances in physical fields used to enhance solution crystallization

DU Chun-hua<sup>1,2</sup>, ZHENG Shi-li<sup>1</sup>, XU Hong-bin<sup>1</sup>, ZHANG Yi<sup>1</sup>

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The enhancement of solution crystallization by physical fields is one of the focuses continuously growing interest. In this paper, the application of physical fields such as ultrasonic field, magnetic field, electrostatic field, microwave, and laser in solution crystallization is reviewed. It is also pointed out that the design of device and the rationale for the scale up of laboratory experiments are the main challenges. The study on the mechanism of solution crystallization enhanced by these physical fields should be strengthened.

**Key words:** physical field; solution crystallization; enhancement

溶液结晶作为一种高效、低污染的分选提纯手段, 以及特定形态粒子的设计技术, 近年来受到工业界和学术界的关注。人们在继续完善溶液结晶基础研究的同时, 开始积极寻找各种外界因素调控结晶生长的环境。这些外界因素包括超声波、磁场、电场、微波、激光、紫外线、X 射线、 $\gamma$  射线等, 其中前 5 种尤其是前 2 种物理场得到结晶工作者的格外关注。

## 1 溶液结晶原理

溶液结晶必须在溶液呈过饱和状态下发生, 历经成核与生长 2 个过程, 其中成核过程可分为初级成核和二次成核。在清洁的过饱和溶液中的成核为初级成核, 其速率由温度、过饱和度、界面张力等参数决定。在已有晶体存在条件下形成晶核为二次成核, 其机理比较复杂, 至今尚未得到非常清楚的认识。近年来研究人员认为其中起决定性作用的机理有 2 种: 一是由于晶体-溶液相互作用而产生晶核。如在流体剪应力成核中, 当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将一些附着在晶体上的粒子扫落, 形成新的晶核; 或当晶体在过饱和溶液中运动时, 由于液-固相间

的杂质重新分布, 或晶体表面附近溶液结构发生变化而产生晶核等。另一类是接触成核, 由于晶体与晶体、晶体与结晶器、晶体与搅拌桨间碰撞而产生的碎粒成核。

对于晶体生长, 有 2 个过程起决定性影响: ①待结晶的溶质借助于扩散穿过靠近晶体表面的静止液层, 由溶液中转移到晶体表面的质量传递过程; ②晶体表面的溶质嵌入晶面的表面反应过程。这 2 个过程连续发生, 均可能成为结晶生长的控制步骤。因此, 应用外加物理场适当调控结晶体系(或体系局部)的温度、过饱和度、界面张力等参数及晶体成核、生长过程中的运输、表面反应过程, 就有望改善结晶行为, 这是物理场强化溶液结晶的基础依据<sup>[1-2]</sup>。

## 2 研究现状

### 2.1 超声场

超声结晶是将较大功率的超声波(常用频率范围为 20~100 kHz, 又称为功率超声)应用于结晶过程, 其作用机理通常认为与空化效应直接相关<sup>[3]</sup>。空化过程分为稳态空化和暂态空化 2 种类型<sup>[3-4]</sup>。稳态空化是指寿命较长的气泡核在超声波的膨胀阶

收稿日期: 2006-04-12

作者简介: 杜春华(1972-), 男, 博士生, 工程师; 张懿(1939-), 中国工程院院士, 研究员, 博士生导师, 主要从事清洁生产、绿色过程工程方面的研发工作; 郑诗礼(1974-), 博士, 通讯联系人, slzheng@home.ipe.ac.cn。

段体积慢慢膨胀,而在压缩阶段则慢慢缩小,体积变化呈周期性振荡,同时可围绕平衡点做振动。暂态空化是指超声膨胀阶段气泡急剧膨胀,而在压缩阶段急剧缩小;气泡被绝热压缩后急剧升温,直至崩溃并形成局部高温、高压;气泡在压缩阶段急剧闭合,在液体中产生强烈的冲击波和微射流。

丘泰球等<sup>[5]</sup>研究了超声对蔗糖溶液结晶动力学的影响,结果表明,超声成核所要求的过饱和度较低,所得的晶核较均匀、完整、光洁,晶核和成品晶体尺寸分布范围较小,变异系数较低。超声对蔗糖晶体生长有正反两方面的作用:一方面,超声空化产生的湍动效应能减小边界层厚度,提高传质速率;另一方面,超声空化泡崩溃产生的微射流对晶体表面有凹蚀作用,强度过大还会击碎晶体。赵继华等<sup>[6]</sup>研究了超声波处理拜耳法生产氧化铝的原液对种分的影响,发现超声能够明显促进成核,大幅度缩短分解时间,提高分解率。为探讨其作用机理,刘吉波等<sup>[7]</sup>应用自旋捕获技术与电子自旋共振波谱联用的方法检测到低浓度铝酸钠溶液在超声空化作用下会产生·OH自由基。王光龙等<sup>[8]</sup>研究表明,超声可以明显缩短硫酸钙结晶成核时间,增加成核速率,降低结晶生长速率,两者叠加的结果体现为结晶过程总速率的增加。Chow等<sup>[9]</sup>研究表明,过冷蔗糖溶液中冰晶的初级成核可由功率超声诱导,成核温度随超声功率的增强而提高,空化泡促进成核,稳态空化与暂态空化均很重要;二次成核可由空化泡或空化产生的高速剪切流引发。Amara<sup>[10]</sup>在实验中发现,超声波减小了钾明矾的过饱和度极限,增加了成核速率,改变了某些晶面的生长速率,当超声功率过高时会造成晶体的磨损。Lyczko等<sup>[11]</sup>发现,超声作用可使硫酸钾的结晶诱导期和介稳区宽度显著缩短。Li等<sup>[12]</sup>研究了超声在盐析结晶中的应用,发现改变超声功率及作用时间等参数可以有效地调控结晶的平均粒径、粒度分布以及晶体形貌。

综上所述可以得到以下启示:①功率超声应用于溶液结晶过程,可以缩短结晶诱导期,减小介稳区宽度,因而可促进成核;②在过饱和度较小、过饱和溶液不易成核以及避免晶种等固体粒子存在的情况下,应用超声结晶具有缩短结晶时间的潜在优势;③功率超声也可引发二次成核,功率过大会造成晶体破损。

空化特别是暂态空化在超声结晶中具有重要作用,研究者对此已形成共识,但对其作用机理还停留在主观猜测阶段。成功地设计超声化学反应器与制

定超声实验的放大准则,是研究超声处理过程的目标。笔者认为,正确理解空化现象及其物理、化学应对优化超声处理过程至关重要,应加强对空化特别是多相体系空化的基础研究,尤其应加强对超声波在介质、设备中的能量和动量传递过程的定量研究,以期过程研究与设备放大提供必要的定量信息。Mason<sup>[13]</sup>指出,设计包括超声发生器在内的耦合反应器和规模有效放大是当前面临的主要挑战。Ruecroft等<sup>[14]</sup>认为,不能设计、制造简便可靠的工业规模设备是超声技术工业化的最大障碍之一。

## 2.2 磁场

自1970年以来,有关将磁场作用于结晶、沉淀过程的研究逐渐增多,但迄今多数研究停留在定性实验研究阶段,且不同作者的结论有时相悖<sup>[15]</sup>。

水处理装置的阻垢研究是该领域的热点之一。罗漫等<sup>[16]</sup>研究了磁化对碳酸钙结晶过程的影响,发现磁处理抑制了晶体的成核过程。Kobe等<sup>[17]</sup>在实验中发现,在经过磁处理的水样中得到易于清除的文石,而未经磁处理时得到硬垢状的方解石。据此,他们开发了具有环保优势的自来水磁化处理设备。Lundager Madsen<sup>[18]</sup>在以氯化钙、碳酸氢钠为原料制备碳酸钙结晶时发现,以普通水为溶剂,随磁场强度增大,结晶粒度减小,其原因被认为是磁场促进成核;而在体系pH较高时,例如以重水为溶剂或以氯化钙、碳酸钠为原料,磁场没有明显促进成核效果。据此,作者认为质子转移过程为控制步骤,磁场影响质子的旋转弛豫,量子效应起着重要作用。

此外,磁场在无机盐、有机小分子、生物大分子的结晶方面的应用也有不少报道。Freitas等<sup>[15]</sup>发现,在0.3 T的磁场强度下,反磁性的硫酸锌结晶参数有如下变化:实验饱和温度提高,平均生长速率增大36%,平均粒径增大30%,介稳区宽度减小55%;而对于具有顺磁性的硫酸铜,并未有类似的现象发生。柴诚敬等<sup>[19]</sup>发现,在经过永磁场处理的甲醇中加入一定量的六氯环己烷时,立即生成晶体,而将等量的六六六粉加入到没经磁场处理的同样量的甲醇中时,则完全溶解而没晶体出现。罗文波等<sup>[20]</sup>的研究表明,磁场-溶剂协同作用可加速谷氨酸晶体的成核过程,生成的晶粒均匀,结晶率高。Yanagiya等<sup>[21]</sup>研究了磁场作用下四方形溶菌酶晶体的生长速率,发现在11 T磁场强度处理下结晶速率仅为不经磁场处理时结晶速率的10%~60%。Lin等<sup>[22]</sup>发现,磁场可改善蛋白质结晶质量,并认为其主要原因是磁场的存在弱化了对流和沉淀的作用,减小了重

力的影响,从而探索了一种不需微重力环境便可调控蛋白质结晶的新方法。

磁场处理溶液结晶过程的主要影响因素有:流体性质(主要体现为流体磁化率)、磁感应强度、磁处理器的结构型式、流体流过磁场的宏观流速等。磁场处理的效果还与被处理的对象密切相关,若操作参数选择不当,会抑制结晶过程。磁化技术是一门较新的多学科交叉的边缘学科技术,很多理论尚需进一步完善。有关磁场促进或抑制溶液结晶的机理尚未形成一致的结论,磁场参数与其影响之间的确切关系还没有建立,尚需加强这方面的基础研究。

### 2.3 静电场

电性质是物质的基本性质之一,电场可直接作用于分子级别的微观基团,这是电场影响结晶过程的物理基础。杨琥等<sup>[23]</sup>研究了浓度介于临界聚集浓度和临界胶束浓度之间的十二烷基硫酸钠(SDS)稀溶液在静电场作用下的结晶行为,观测到聚集体的结构从无序向有序转变,形成规则的四方单晶,证实电场诱导 SDS 结晶。赵胜利等<sup>[24]</sup>研究了在高压静电场作用下乙基氰乙基纤维素/四氢呋喃溶液的纺丝行为,发现高压静电场作用后乙基氰乙基纤维素结晶度随电场强度的增加先增加后减小。Sahin<sup>[25]</sup>使用流化床结晶器测定了电场作用下硼酸的结晶行为,发现晶体生长动力学常数、溶质扩散系数、晶体表面反应速率及速率常数均随温度的升高而降低,并认为其主要原因是随温度的升高,通过结晶器的电流增大。目前,对静电场强化溶液结晶过程的研究还处于实验室阶段,研究者的注意力仍集中在可行性的证实上,其依据或机理还不清楚。

### 2.4 微波电磁场

杨伯伦等<sup>[26]</sup>综述了微波加热在化学反应中的应用进展,指出微波作用下极性电解质分子发生偶极转向极化可能为物质加热起主要作用。对于微波被极性分子吸收后降低反应活化能的“非热效应”,需要开发更准确的反应检测方法和更多的实验验证。微波加热的相关研究可为研究微波影响结晶过程提供参考,混合物系中各组分对微波电磁场的响应不同,从而导致相对运动是微波影响溶液结晶过程的物理基础。

李冰等<sup>[27]</sup>发现,微波辐射真空蒸发下生长的蔗糖晶体某些晶轴的轴向线性生长速率比常规加热所得结晶的生长速率大。他们认为,水分子的极性较强,在交变电场下会发生偶极转向极化,产生转矩,故而快速摆动以适应电场的变化。蔗糖等分子属于

弱极性分子,极性远小于水分子的极性,在微波场下蔗糖分子摆动速率很低。这样,水分子在微波辐射下高速摆动使蔗糖分子与水分子间的氢键作用受到削弱,蔗糖分子更易于从溶液主体扩散到晶体表面,从而提高了晶体生长速率。汤建伟等<sup>[28]</sup>研究了微波作用下硫酸钙的结晶过程,认为微波不仅能够加快反应进行、促进结晶的沉积析出,还具有细化、均化结晶的作用。微波辅助结晶快速制备分子筛的研究报道已有不少<sup>[29]</sup>,Bonaccorsi 等<sup>[29]</sup>发现与传统方法相比,微波辅助制备的分子筛水含量低,微观形貌也不同。最近,微波辅助快速制备球状、片状、板状、杆状、枝状、管状纳米结构金属材料的研究已见诸多报道<sup>[30]</sup>。

从研究体系看,目前微波技术主要应用于反应结晶或材料的晶化过程;从研究深度看,多数研究者尚局限于可行性的探索,对作用机理的研究停留在定性描述阶段。

### 2.5 激光电磁场

现代科学已证明激光在本质上也是电磁波。Blanks<sup>[31]</sup>研究了激光处理拜耳法过饱和铝酸钠溶液对种分的影响,证实激光可以引起溶液局部浓度的波动,从而激发了三水铝石纳米尺度初级晶核的形成。与传统的种分工艺相比,结晶的沉积速率大为提高。激光激发成核揭示了一种就地调控饱和状态的方法,可以在不适宜自发成核的过饱和溶液中诱发成核。据文献<sup>[32]</sup>报道,美国的 Myerson 和 Garetz 等联合开发了一种利用近红外激光促进结晶生成和控制结晶结构的技术,该技术被称为“非化学光诱发成核”技术,据称该技术可应用于溶液中任何有机化学品的结晶。研究人员已用此方法从尿素、甘氨酸过饱和溶液中生产结晶。当将一釜甘氨酸溶液用纳米脉冲激光照射时,整批物料在几纳秒内即出现成核,而普通结晶则需几天或几周。

## 3 结语及展望

(1)找到适宜的外场处理条件使结晶体系的物理、化学性质或晶体生长过程按照要求加以调控,从而达到某种工程目的。目前这方面的工作只是处于各种假设和探索阶段,还不能对结晶条件和设备进行较为准确的预计和设计,迄今为止仍没有一种方法在大规模结晶过程中得到有效应用,经济性设备的开发和规模放大是当前面临的主要挑战。

(2)结晶是一个复杂的过程,在外场作用下,传递过程、成核、生长机理、动力学特征就更加复杂,今

后应加强过程机理研究,以期建模、设备开发以及工程放大提供依据。笔者认为原位观察和计算机模拟是研究其机理的重要手段。描述多场过程是很困难的,基于“场”、“流”理论建模正逐渐受到研究者的重视。“场”、“流”理论最先由 Giddings<sup>[33]</sup>提出的,试图从“场”和“流”的观点出发来建立统一的分离科学,在技术的丰富性背后去寻找科学的系统同一性与完美性。袁乃驹等<sup>[34]</sup>拓展了“场”和“流”的概念,认为现有的化工反应和分离过程均可以表示为若干类“场”和“流”的组合,可以用形式类似的数学方程来描述,这为物理场强化溶液结晶过程的建模指出了研究方向。

(3)从工程应用的角度看,对于溶液体系结晶分离过程,超声场和磁场更具规模生产前景,应重点加强这2个方向的基础研究。

(4)外场强化溶液结晶是最近发展起来的一门多学科交叉技术,应加强学科之间的交流与合作。

### 参考文献

- [1] Mullin J W. Crystallization [M]. 4th ed. Butterworth-Heinemann: Woburn MA, 2001.
- [2] 王静康. 化学工程手册(10)[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [3] Young R. Cavitation[M]. McGraw-hill: New York, 1989.
- [4] Suslick K S. Sonochemistry[M]//Kir-othmer encyclopedia of chemical technology. 4th ed. New York: John Wiley & Sons Inc, 1998: 516 - 541.
- [5] 丘泰球, 李月花, 陈树功. 声场对蔗糖溶液结晶成核过程的影响[J]. 声学技术, 1993, 12(1): 15 - 20.
- [6] 赵继华, 陈启元, 张平民, 等. 强化过饱和铝酸钠溶液种分过程的研究进展[J]. 轻金属, 2000(4): 29 - 32.
- [7] 刘吉波, 陈启元, 张牧群, 等. 铝酸钠溶液声致自由基的测定[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(12): 2120 - 2124.
- [8] 王光龙, 张保林. 超声对硫酸钙结晶过程影响的研究[J]. 应用声学, 2003, 22(4): 21 - 24.
- [9] Chow R, Blindt R, Chiver R, *et al.* A study on the primary and secondary nucleation of ice by power ultrasound[J]. Ultrasonics, 2005, 43: 227 - 230.
- [10] Amara N. Crystallization of potash alum: Effect of power ultrasound[J]. Ultrasonic Sonochemistry, 2001, 8: 265 - 270.
- [11] Lyczko N, Espitalier F, Louisnard O, *et al.* Effect of ultrasound on the induction time and the metastable zone widths of potassium sulphate[J]. Chemical Engineering Journal, 2002, 86: 233 - 241.
- [12] Li Hong, Wang Jingkang, Bao Ying, *et al.* Rapid sonocrystallization in the salting-out process[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 247: 192 - 198.
- [13] Mason T J. Sonochemistry and sonoprocessing: The link, the trends and (probably) the future[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2003, 10: 175 - 179.
- [14] Ruecroft G, Hipkiss D, Ly T, *et al.* Sonocrystallization: The use of ultrasound for improved industrial crystallization[J]. Organic Process Research & Development, 2005, 9(6): 923 - 932.
- [15] Freitas A M B, Landgraf F J G, Nyvlt J, *et al.* Influence of magnetic field in the kinetics of crystallization of diamagnetic and paramagnetic inorganic salts[J]. Cryst Res Technol, 1999, 34(10): 1239 - 1244.
- [16] 罗漫, 陆柱. 磁场对 CaCO<sub>3</sub> 结晶过程的影响[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2000(3): 177 - 179.
- [17] Kobe S, Drazic G, McGuinness P J. The influence of the magnetic field on the crystallization form of calcium carbonate and testing of a magnetic water-treatment device[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, 236: 71 - 76.
- [18] Lundager Madsen H E. Crystallization of calcium carbonate in magnetic field in ordinary and heavy water[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 267: 251 - 255.
- [19] 柴诚敬, 贾少义, 李宗堂, 等. 磁化技术在化工分离领域中的应用[J]. 化学工业与工程, 1999, 16(4): 245 - 249.
- [20] 罗文波, 王弘, 于淑娟, 等. 磁场-溶剂协同作用对谷氨酸结晶过程的影响[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2001, 29(2): 70 - 72.
- [21] Yanagiya S, Sasaki G, Stephen D. Effects of a magnetic field on the growth rate of tetragonal lysozyme crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 208: 645 - 650.
- [22] Lin S-X, Zhou M, Azzi A, *et al.* Magnet used for protein crystallization: Novel attempts to improve the crystal quality[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2000, 275: 274 - 278.
- [23] 杨晓, 严晓虎, 王治流, 等. 静电场诱导十二烷基硫酸钠结晶行为的研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(4): 666 - 668.
- [24] 赵胜利, 宣英男, 黄勇. 乙基胍乙基纤维素溶液的高压静电场纺丝[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(2): 151 - 154.
- [25] Sahin Ö. Effect of electrical field and temperature on the crystal growth rates of boric[J]. Acid Cryst Res Technol, 2002, 37(2/3): 183 - 192.
- [26] 杨伯伦, 贺拥军. 微波加热在化学反应中的应用进展[J]. 现代化工, 2001, 21(4): 8 - 12.
- [27] 李冰, 李琳, 蔡妙颜, 等. 微波场中蔗糖晶体生长动力学的研究[J]. 中国甜菜糖业, 1998(3): 8 - 10.
- [28] 汤建伟, 钟本和, 许秀成, 等. 微波作用下的结晶过程分析[J]. 化工矿物与加工, 2002(11): 7 - 11.
- [29] Bonaccorsi L, Proverbio E. Microwave assisted crystallization of zeolite: A from dense gels[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 247: 555 - 562.
- [30] Tsuji M, Hashimoto M, Nishizawa Y, *et al.* Microwave-assisted synthesis of metallic nanostructures in solution [J]. Chem Eur J, 2005 (11): 440 - 452.
- [31] Blanks K A. Novel synthesis of gibbsite by laser-stimulated nucleation in supersaturated sodium aluminate solution [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 220: 572 - 578.
- [32] Parkinson G. Shedding new light on crystal growth[J]. Chemical Engineering, 2002, 109(12): 15.
- [33] Giddings J C. Unified separation science[M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 1991.
- [34] 袁乃驹, 丁富新. 分离和反应工程的“场”“流”分析[M]. 北京: 中国石化出版社, 1996. ■