

# 旋流流化床结晶特性实验研究

李俊宏, 叶世超\*, 程 郡, 黄 川, 陈佳燕, 沈月音, 梁高睿

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

**摘要:**以磷酸二氢钾为结晶体系,研究了旋流流化床的添加晶种结晶特性,考察了结晶料液的温度、过饱和度、流量及晶种特性对结晶速率及产品平均粒径的影响,并与搅拌结晶过程进行了对比。研究表明,晶种的粒度分布对产品粒度分布有较大影响。相比搅拌结晶,旋流流化床结晶时间短,结晶产品粒径大、粒度均匀一致、晶形规则整齐。采用晶种1结晶,在料液温度为40℃,过饱和度为20 g/L,流量为84.26 L/h时,单位质量晶种的结晶速率可达2.15 mg/(g·s),在此条件下结晶0.5 h,产品的平均粒径可达1.27 mm。

**关键词:**磷酸二氢钾;旋流流化床;结晶;结晶速率

**中图分类号:**TQ131.1

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)03-0139-04

## Experimental study on crystallization characteristic of swirling fluidized bed

LI Jun-hong, YE Shi-chao, CHENG Jun, HUANG Chuan, CHEN Jia-yan,

SHEN Yue-yin, LIANG Gao-rui

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The crystallization characteristic of swirling fluidized bed with addition of crystallization seed is studied, using potassium dihydrogen phosphate (KDP) as crystallization system. The impacts of crystallization solution temperature, degree of supersaturation, flow and the seed characteristic on crystallization rate and average size are investigated. The experimental results show that the crystal size distribution (CSD) of seed has a great influence on the CSD of product. Comparing with the stirring crystallization, the swirling fluidized bed shows shorter crystallization time. The product shape is regular and the crystal size is homogeneous. Using seed 1, crystallization rate of per unit mass seed can be up to 2.15 mg/(g·s) under the following conditions: 40℃ of crystallization solution temperature, 20 g/L of the degree of supersaturation and 84.26 L/h of the flow. When the crystallization time is 0.5 hour, the average size of the product is 1.27 mm.

**Key words:** potassium dihydrogen phosphate; swirling fluidized bed; crystallization; crystallization rate

结晶是一种重要的单元操作,在化工、制药等领域具有广泛的运用<sup>[1]</sup>。工业结晶通常是在搅拌釜式结晶器中进行,搅拌釜式结晶器操作简单,生产能力大,但由于机械搅拌导致结晶过程晶体破碎量大、二次成核速率高,难以获得粒度均匀一致的结晶产品<sup>[2]</sup>。当前,工业结晶不仅要求产品粒度均匀一致,而且对晶体形貌提出了更高的要求,因此,开发一种能够使结晶产品粒度均匀一致、晶形规则整齐的结晶设备是工业结晶技术发展的必然要求<sup>[3]</sup>。为此,研究者们将流态化技术应用于结晶过程,使晶体颗粒在床层内悬浮生长,从而避免搅拌桨叶对晶体的破碎,降低体系的二次成核速率<sup>[4-5]</sup>。关于流态化结晶的研究,早在20世纪30年代便有著名的Oslo结晶器<sup>[1]</sup>,料液从该结晶器的中心降液管进入晶体生长室,从而流化晶体颗粒,形成所谓的流化床。为进一步提高流化床中晶体粒度的共存范围,增大流化床生产能力,林庆生等<sup>[6]</sup>研究了多维流化床结晶器;在流化床结晶的实验研究方面,赵坤等<sup>[7]</sup>考察了喷动流化床中晶体的生长及二次成核

特性。然而,过往研究仍局限于传统的流态化过程,床层内部湍动剧烈,颗粒间碰撞较强,分级程度较低,严重制约了其在工业结晶中的广泛运用。本文中设计了一种新型的流化床结晶装置,采用旋流流化技术使晶体在床层中旋转运动,晶粒间分级程度高,成核速率低。实验以磷酸二氢钾为结晶体系,研究了结晶料液的温度、过饱和度、流量及晶种状况对结晶速率及产品平均粒径的影响,以期工业运用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

二次成核是影响流化床结晶过程产品粒度分布的重要原因<sup>[4]</sup>,要降低二次成核速率,得到高品质的结晶产品,必须提高流化床中晶体的分级程度,减少轴向晶体间的碰撞几率。为此,将搅拌结晶器中的流场引入流态化过程中,构筑旋流流化床结晶器,使晶体在流化床中旋转运动生长。流化床底部设计成倒锥体,倒锥体侧壁设置有水平切线进料口,结晶

料液从水平切线进料口进入流化床,从而料液在床层内呈螺旋状上升,晶体颗粒也随之在流化床内旋转运动、生长。实验过程中流化床内流场如图 1 所示。旋流流化床既具有搅拌釜式结晶器中的旋转流动,又具有非常好的轴向分级作用,无轴向返混,因此极大地减弱了颗粒间的碰撞,二次成核作用较小,且流化床无任何内部构件,不存在堵塞现象,操作简单,管理方便。

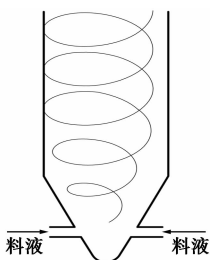
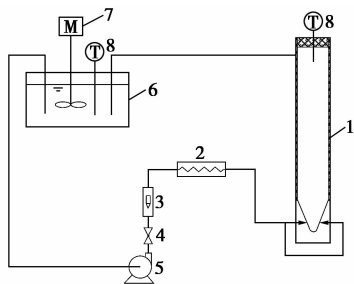


图 1 旋流流化床结晶作用原理图

## 1.2 实验装置与流程

旋流流化床结晶实验装置及流程如图 2 所示。流化床材质为有机玻璃,上部为圆筒体,下部为倒锥体。圆筒体内径为 30 mm,高 150 mm,倒锥体段高 25 mm,锥角为 53°,侧壁设置有 2 个对称的水平切线进料口。倒锥体底部呈圆弧状,以防止积晶。



1—流化床;2—冷却器;3—转子流量计;4—流量调节阀;  
5—循环泵;6—恒温水槽;7—搅拌器;8—精密温度计

图 2 结晶实验装置流程图

将制备好的饱和溶液置于恒温槽中,溶液处于介稳区内,不会自发成核。饱和溶液通过循环泵进入冷却器,冷却为过饱和溶液,以提供晶体生长。循环料液由转子流量计计量后从流化床倒锥体段侧壁的水平切线进料口进入流化床,料液在流化床内旋转上升,从流化床顶部流出后再回到恒温槽中。待流程稳定运行后,加入一定量的磷酸二氢钾晶种,晶种在过饱和溶液中悬浮生长,一段时间后取出干燥、称重。在本实验过程中由于所加晶种量较小,相对恒温槽内溶质可忽略不计,且结晶过程消耗的溶质较少,过饱和度可认为恒定。

## 1.3 晶种的制备

晶种 1:采用标准分样筛筛分磷酸二氢钾原料,取 20~40 目筛网间的晶体作晶种。

晶种 2:将大于 20 目的磷酸二氢钾晶体破碎,然后用标准分样筛筛分,取 20~40 目筛网间的碎晶体作晶种。

晶种 3:采用标准分样筛筛分磷酸二氢钾原料,取 20~30 目筛网间的晶体作晶种。

## 1.4 实验试剂与仪器

试剂:磷酸二氢钾,分析纯;去离子水,自制。

仪器:恒温水浴锅,鼓风干燥箱,电动搅拌器,标准分样筛,分析天平,精密温度计,循环泵。

## 1.5 实验分析方法

结晶速率采用单位质量晶种的质量增加速率表示,计算公式为:

$$N = (m_2 - m_1) / m_1 t \quad (1)$$

式中, $N$  为结晶速率,  $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{s})$ ;  $m_1$  为晶种质量,  $\text{g}$ ;  $m_2$  为产品质量,  $\text{g}$ ;  $t$  为结晶时间,  $\text{s}$ 。

由于本实验所得结晶产品粒径较大,可采用标准分样筛筛分结晶产品<sup>[8]</sup>,平均粒径由质量平均法表示,计算公式为:

$$d_m = \sum \{ [(d_{\min} + d_{\max}) / 2] x_i \} \quad (2)$$

式中, $d_m$  为平均粒径,  $\text{mm}$ ;  $d_{\min}$ 、 $d_{\max}$  分别为第  $i$  号筛上晶体的最小粒径与最大粒径,  $\text{mm}$ ;  $x_i$  为第  $i$  号筛上晶体的质量分数, %。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 料液温度对结晶的影响

实验中控制过饱和度为 14 g/L,流量为 84.26 L/h,采用晶种 1 结晶时,料液温度对结晶速率的影响如图 3 所示,表 1 为不同结晶温度下产品的平均粒径。由图 3 及表 1 可知,随着料液温度的上升,结晶速率增加,产品平均粒径增大。这是由于料液温度升高,溶质扩散速率加快,传质速率增大,同时,表面反应速率也增大,由结晶过程的原理可知,结晶速率随温度的升高而增大,所得产品的平均粒径也增大。

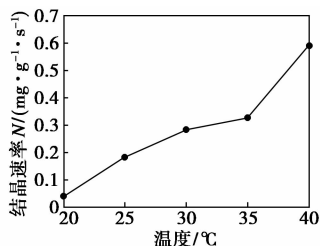


图 3 温度对结晶速率的影响

表1 温度对产品平均粒径的影响

	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃
平均粒径 $d/\text{mm}$	0.72	0.75	0.82	0.87	0.96

## 2.2 过饱和度对结晶的影响

在流量为 84.26 L/h, 采用晶种 1 结晶的实验条件下, 考察了料液温度分别为 30、40℃ 时, 过饱和度对结晶的影响, 实验结果示于图 4 及表 2。从图 4 可以看出, 随过饱和度的增大, 结晶速率增大, 且高温下过饱和度对结晶速率的影响更大。这是因为过饱和度增大时, 传质推动力增大, 结晶速率增加。温度较高时表面反应速率及扩散速率均增大, 因此结晶速率较低温时高。当过饱和度较高时产品平均粒径增大较快, 由表 2 可知, 相比于过饱和度为 20 g/L 时的产品粒径, 当过饱和度为 26 g/L 时, 晶体生长到相同粒径所需时间明显缩短。但在高过饱和度下结晶的产品表面较为粗糙, 这是由于过饱和度较高时, 结晶过程转为由表面反应控制, 传质速率较表面反应速率快, 导致溶质只是单纯地附着在晶体表面, 没有形成完整的晶体结构, 从而造成产品表面粗糙, 形貌较差。因此, 结晶过程不宜在较高的过饱和度下进行。在本实验过程中, 适宜的过饱和度为 20 g/L。

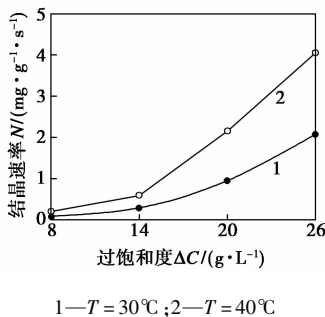


图4 过饱和度对结晶速率的影响

表2 过饱和度对产品平均粒径的影响

	过饱和度 $\Delta C/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$							
	8	14	20	26	8	14	20	26
结晶时间 $t/\text{s}$	5400	5400	5400	5400	5400	1800	2100	1200
结晶温度 $T/^\circ\text{C}$	30	40	30	40	30	40	30	40
平均粒径 $d/\text{mm}$	0.72	0.82	0.82	0.96	1.40	1.27	1.33	1.43

## 2.3 料液流量对结晶的影响

图 5 是在过饱和度为 14 g/L, 温度为 30℃, 采用晶种 1 结晶时, 结晶速率随流量的变化关系, 不同流量下产品的平均粒径见表 3。由图 5 可知, 结晶速率随流量的增加而增大; 表 3 表明, 当流速增加

时, 产品平均粒径增大。这可能是由于流量的增大, 单位时间料液的循环次数增加, 平均传质推动力增大, 传质速率增加; 此外, 流量增大时, 流化床内湍动程度增大, 溶质扩散加快, 因此结晶速率增大, 产品平均粒径增大。在流化床的操作流量范围内, 结晶过程的流量不宜过高, 当流量增大时, 流速加快, 流体对晶体表面剪切作用增强, 二次成核速率增大, 产生的细晶增多。综上, 本实验控制流量为 84.26 L/h 时较佳。

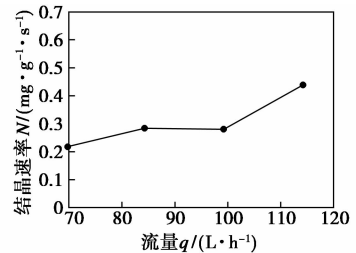


图5 流量对结晶速率的影响

表3 流量对产品平均粒径的影响

	流量 $q/(\text{L}\cdot\text{h}^{-1})$			
	69.31	84.26	99.21	114.16
平均粒径 $d/\text{mm}$	0.72	0.83	0.85	0.92

## 2.4 晶种特性对结晶的影响

采用晶种 2 结晶, 控制流量为 84.26 L/h, 温度为 30℃, 研究了过饱和度对结晶过程的影响, 结果如图 6 及表 4 所示。由图 6 可知, 晶种 2 的结晶速率随过饱和度的增大而增大, 这与晶种 1 的结晶情况一致, 但晶种 2 结晶速率较晶种 1 快。这是由于晶种 2 表面粗糙, 具有较多能垒低的地方, 相比晶种 1, 溶质更容易生长到晶体 2 表面, 因此结晶速率较高<sup>[9]</sup>。从表 2 及表 4 可看出, 晶种 2 结晶的产品平均粒径也较大, 但相比晶种 1 结晶, 破碎的晶种需要较长的时间才能修复晶体表面的缺陷, 同时需要较高的过饱和度, 如图 7(a) 所示, 在过饱和度为 20 g/L 时结晶 1.5 h, 产品仍然存在较多缺陷。图 7(b) 是在过饱和度为 26 时的结晶产品, 从图 7(b)

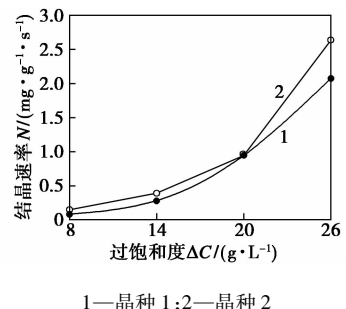
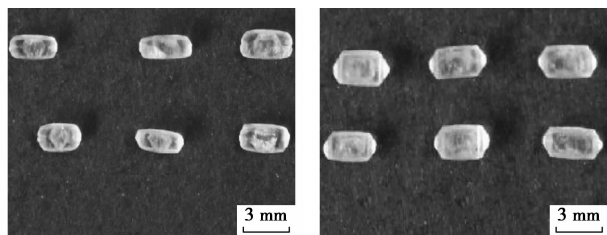


图6 晶种特性对结晶速率的影响

可以看出,当过饱和度较高时,破碎晶种可以较快地修复且晶形较好。但在高过饱和度下结晶存在二次成核速率高的缺点,结晶过程不易控制。因此,不宜选用破碎太严重的晶体作晶种。

表 4 过饱和度对产品平均粒径的影响(晶种 2)

	过饱和度 $\Delta C / (g \cdot L^{-1})$			
	8	14	20	26
结晶时间 $t/s$	5400	5400	5400	2100
平均粒径 $d/mm$	0.85	0.89	1.21	1.37



(a)  $T=30^{\circ}C, \Delta C=20 g/L, q=84.26 L/h$   
 (b)  $T=30^{\circ}C, \Delta C=26 g/L, q=84.26 L/h$

图 7 不同过饱和度下的产品(晶种 2)

### 2.5 结晶效果对比

在流量为 84.26 L/h,料液温度为 40°C,过饱和度和为 20 g/L 时,采用晶种 1 结晶 0.5 h,结晶产品如图 8 所示,表 5 为其结晶产品粒度分布。从图 8 及表 5 可以看出,与搅拌结晶产品相比,旋流流化床结晶产品粒度均匀一致,晶形规则整齐。

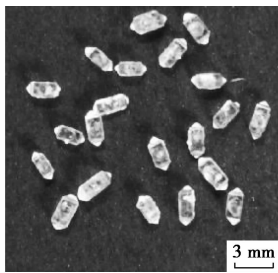


图 8 旋流流化床结晶产品

表 5 晶种 1 结晶产品粒度分布

	<0.45 mm	0.45 ~ 0.9 mm	>0.9 mm
质量分数/%	0.62	22.64	76.74

表 6 为在流量为 84.26 L/h,料液温度为 40°C,过饱和度为 20 g/L 时,采用晶种 3 结晶 0.5 h 时的产品粒度分布。对比表 5、表 6 可知,在旋流流化床结晶过程中,当晶种的粒径增大、粒度变窄时,产品的粒径也增大、粒度分布也更为集中。

表 6 晶种 3 结晶产品粒度分布

	<0.9 mm	0.9 ~ 1.66 mm	>1.66 mm
质量分数/%	10.94	86.89	2.17

为比较旋流流化床和搅拌结晶器的产品粒度分布,采用搅拌式结晶器对磷酸二氢钾结晶进行了研究,结晶实验装置及方法见文献[10],表 7 为添加晶种 1 结晶 2.5 h 的产品粒度分布。结果表明,搅拌结晶产品的粒度分布宽、粒径小,结晶周期长。这主要是由于体系二次成核速率高及搅拌桨叶对晶体的破碎所致。

表 7 搅拌结晶产品粒度分布

	<0.45 mm	0.45 ~ 0.9 mm	>0.9 mm
质量分数/%	38.55	41.14	20.31

### 3 结论

(1) 相比搅拌结晶过程,旋流流化床结晶时间短,产品粒度均匀一致、晶形规则整齐。

(2) 随温度、过饱和度、流量的增大,磷酸二氢钾结晶速率增加,产品平均粒径增大。相比晶种 1,晶种 2 的结晶速率更快,产品平均粒径更大。晶种的粒度分布对产品的粒度分布具有较大的影响。

(3) 过饱和度对磷酸二氢钾结晶速率的影响最大,且在高温时更为明显,采用晶种 1 结晶,在温度为 40°C、流量为 84.26 L/h、过饱和度为 20 g/L 时,单位质量晶种的结晶速率为 2.15 mg/(g·s),产品平均粒径可达 1.27 mm。

(4) 旋流流化床结晶过程不宜在较高的过饱和度下进行,同时应避免采用破碎较为严重的晶体作晶种。

### 参考文献

- [1] 丁绪淮,谈涛.工业结晶[M].北京:化学工业出版社,1985.
- [2] Chianese A, Di Berardino F, Jones A G. On the effect of secondary nucleation on the crystal size distribution from a seeded batch crystallizer[J]. Chemical Engineering Science, 1993, 48(3): 551-560.
- [3] 王静康.工业结晶技术前沿[J].现代化工,1996,16(10):19-22.
- [4] 章怡,李军,王盼.流化床中磷酸二氢钾结晶成核动力学研究[J].无机盐工业,2010,42(5):29-31.
- [5] Hirasawa I, Kaneko S, Kanai Y, et al. Crystallization phenomena of magnesium ammonium phosphate (MAP) in a fluidized-bed-type crystallizer[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 237: 2183-2187.
- [6] 林庆生,张晓难,郭祀远.多维流化床结晶器中不同粒度晶体的分布[J].华南理工大学学报:自然科学版,1998,26(10):54-58.
- [7] 赵坤,周勇,郭沈,等.喷动流化床中砂状氢氧化铝结晶实验研究[J].四川冶金,2011,33(2):63-66.
- [8] 李文凯,吴玉新,黄志民,等.激光粒度分析和筛分法测粒径分布的比较[J].中国粉体技术,2007,13(5):10-13.
- [9] 文良仓,陈建新,段作营,等.循环流化床中味精生长动力学研究[J].中国调味品,2003,(5):21-26.
- [10] 李俊宏,叶世超,谭巍,等.添加晶种对磷酸二氢钾结晶特性的影响[J].化工矿物与加工,2014,(3):19-22. ■