(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108939599 B
(45)授权公告日 2020.12.08

(21)申请号 201810827783.9

(22)申请日 2018.07.25

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108939599 A

(43)申请公布日 2018.12.07

(73)专利权人 天津大学
地址 300350 天津市津南区海河教育园雅观路135号天津大学北洋园校区

(72)发明人 侯宝红 龚俊波 张美景 李鸣晨 尹秋响 谢闯 鲍颖 王永莉 王静康 王玉德

(74)专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所 12201
代理人 李素兰

(51)Int.Cl.
B01D 9/02(2006.01)
B01D 1/30(2006.01)
B01D 1/26(2006.01)
B01D 1/00(2006.01)

审查员 王玲

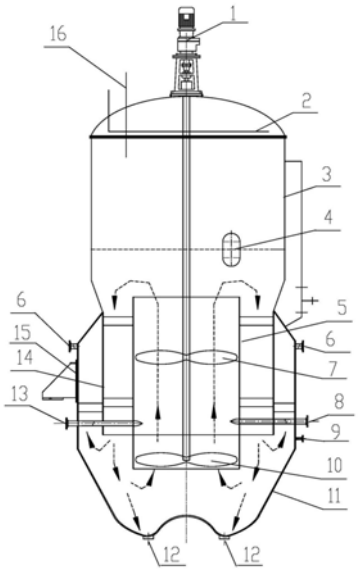
权利要求书2页 说明书10页 附图6页

(54)发明名称

一种自循环结晶器及多级连续结晶方法

(57)摘要

本发明涉及一种自循环结晶器及多级连续结晶方法，结晶器从上到下依次包括：釜头、上圆筒体、中圆筒体和带有W底的底部缩径筒体；釜头上设置有蒸汽出口和/或加料口，釜头下部设有环形喷淋管；中圆筒体内设置中直筒段，中直筒段内部设置导流筒，导流筒内设置有搅拌器；中圆筒体直径大于上圆筒体直径，上圆筒体直径大于中直筒段直径；上圆筒体下部、中圆筒体上部分别通过缩径过渡段与中直筒段顶部圆周连接，W形底部设置有出料口。提供了一种将该结晶器串联实现多级连续蒸发、冷却或反应结晶的方法，制备的晶体粒度大且粒径均匀，改善了连续结晶过程的产品粒度小、设备结垢严重、管路堵塞等问题，延长了连续结晶过程运行周期。



CN 108939599 B

1.一种自循环结晶器，其特征是结晶器从上到下依次包括：釜头、上圆筒体、中圆筒体和带有W底的底部缩径筒体；釜头上设置有蒸汽出口和/或加料口，釜头下部设有环形喷淋管，环形喷淋管向结晶器内壁方向开若干小孔；中圆筒体内设置中直筒段，中直筒段内部设置导流筒，导流筒内设置有搅拌器；中圆筒体直径大于上圆筒体直径，上圆筒体直径大于中直筒段直径；上圆筒体下部、中圆筒体上部分别通过缩径过渡段与中直筒段顶部圆周连接，W形底部设置有出料口；搅拌器的搅拌轴从结晶器顶部深入到结晶器导流筒内部，搅拌器配有1-2个螺旋搅拌桨，其中1个螺旋搅拌桨设置在导流筒底部；进料口和清液循环流股入口以结晶器中心轴呈对称结构与导流筒内壁相切，并位于导流筒底部搅拌桨上部；在搅拌器作用下，料液在导流筒内向上运动，导流筒外向下运动。

2.如权利要求1所述的结晶器，其特征在于：结晶器上圆筒体直径是中直筒段直径的1.2-1.3倍，两段直筒由变径连接；中直筒段高度是其自身直径的0.5-1.2倍。

3.如权利要求1所述的结晶器，其特征在于：所述的导流筒直径是中直筒段直径的0.6-0.8倍，导流筒高度是中直筒段高度的1.1-1.3倍，导流筒上沿高于中直筒段上沿，导流筒下沿低于中直筒段下沿。

4.如权利要求1所述的结晶器，其特征在于：中圆筒体直径是中直筒段直径的1.2-1.4倍，中圆筒体高度是中直筒段高度的0.9-1.1倍，中圆筒体上部设置2-4个清液循环流股出口。

5.如权利要求1所述的结晶器，其特征在于：带有W底的底部缩径筒体高度是中直筒段直径的0.6-0.8倍，直径逐渐变小，结晶器底部横截面为W形，最低处设有2个出料口，出料口的距离为中直筒段直径的0.4-0.6倍。

6.如权利要求1所述的结晶器，其特征在于：结晶器用于蒸发结晶、冷却结晶和反应结晶，对于蒸发结晶过程，上圆筒体高度是中直筒段高度的1.0-1.4倍，对于冷却结晶和反应结晶过程，上圆筒体高度是中直筒段高度的0.7-1.1倍，结晶器料液装料高度高于导流筒上沿0.5-1.5米，结晶器顶部设有压力计，中圆筒体下部设有仪表口。

7.一种采用权利要求1-6任一项的结晶器实现多级连续结晶方法，其特征是多级连续结晶由多个自循环结晶器串联，每个结晶器称为一级；每级结晶器外部配有加热/冷却换热器，提供结晶过程需要的热量/冷量输入；原料管或上一级结晶器出料管从结晶器侧面穿过中圆筒体、中直筒段和导流筒进入本级结晶器，作为本级结晶器的进料口，进料口和清液循环流股入口以结晶器中心轴呈对称结构与导流筒内壁相切，并位于导流筒底部搅拌桨上部；中圆筒体上部有2-4个清液循环流股出口，汇总后由外循环泵抽出，进入外部加热/冷却换热器，经换热后，由本级结晶器的清液循环流股入口回到结晶器的导流筒中进行晶浆循环与结晶生长，晶浆由W形底部出料口进入下一级结晶器的进料口，末级结晶器的出料口料液进入固液分离设备，得到晶体产品。

8.如权利要求7所述的多级连续结晶方法，其特征在于：操作步骤如下：

(1)结晶器在常压或真空条件下，将未饱和的结晶料液或上一级结晶器出料由结晶器侧面进料口送入结晶器的中直筒段的导流筒中，在螺旋搅拌桨搅拌混合作用下，料液在导流筒内由下向上循环，导流筒外由上向下循环；

(2)含小颗粒的清液由中圆筒体和中直筒段之间形成的澄清区上部的清液循环流股出口汇总后由外循环泵引出，进入外部加热/冷却换热器，经换热后，由清液循环流股入口进

入本级结晶器的导流筒中；

(3)导流筒底部到结晶器的W底的缩径筒体的底部之间的区域为颗粒沉降粒度分级区，含较小颗粒的晶浆被螺旋搅拌桨吸入导流筒内继续循环，含较大颗粒的晶浆由底部出料口排出，进入下一级结晶器的进料口，末级结晶器的出料料液进入固液分离设备，得到晶体产品；

(4)稀母液通过结晶器釜头下部的环形喷淋管定期向结晶器内壁喷淋，冲刷结晶器内壁的垢层；对于蒸发结晶过程，在上圆筒体汽液界面处沸腾蒸发溶剂，由顶部排出；反应结晶过程的一股物料由结晶器顶部加料口进入；

(5)按照上述(1)-(4)的操作方式，进行二级、三级或四级的蒸发结晶/冷却结晶/反应结晶操作，完成多级连续结晶过程；减压蒸发结晶的各级结晶器操作压力和温度逐级降低，反应结晶的各级结晶器pH值逐级升高或降低，结晶器级数由晶浆中固体含量确定，最后一级结晶器中晶体成长成熟度最高，底部出料口排出，固液分离即得晶体产品。

9.根据权利要求7或8所述的多级连续结晶方法，其特征在于：一级结晶器的进料是未饱和的结晶料液，一级结晶器内的固体质量占其全部料液质量的3%～10%，二级结晶器内的固体质量占其全部料液质量的10%～25%，三级结晶器内的固体质量占其全部料液质量的25%～40%，四级结晶器内的固体质量占其全部料液质量的40%～55%。

一种自循环结晶器及多级连续结晶方法

技术领域

[0001] 本发明属于医药、化工技术领域，涉及一种自循环结晶器及多级连续结晶方法，适用于反应结晶、蒸发结晶、冷却结晶等多种结晶工艺过程。

背景技术

[0002] 在医药、化工行业生产中，按照操作方式，结晶过程分为连续结晶和间歇结晶两种模式；按照物系的溶解度等物化特性，结晶过程又分为反应结晶、蒸发结晶、冷却结晶、溶析结晶等形式。间歇结晶过程是一次性加入原料，然后采用不同的结晶方法得到晶体，最后一次性将晶体与母液分离的结晶过程，适用于年产量较小的产品。为了调控产品粒度，间歇结晶过程可以随着时间的进行，调节改变物料的蒸发速率、降温速率、加料速率、加晶种等工艺参数条件，从而控制适宜的过饱和度，优化最终产品的粒度、堆密度等质量指标。间歇结晶由于其操作方式的特点，过程操作控制参数随时间变化，影响因素多，控制变量耦合性强，非常依赖操作人员的经验和调控精度，产品质量和过程收率不稳定，批间差异较大，导致产品一致性差、晶体粒度不均匀等问题，不能满足客户的需求。由于间歇结晶操作不连续，其生产制备效率往往不高，设备数量或占地面积较大。

[0003] 连续结晶则是将物料持续的进入结晶器中，并且连续获得产品的结晶过程，适用于较大规模的工业结晶过程，可以用一个或几个串联的结晶装置实现，每个结晶装置称为一级，每级结晶装置的工艺参数恒定，不随时间变化，结晶过程更稳定易控，从而保证了晶体产品质量的稳定性和一致性，大大减小了人为因素对结晶过程的影响。由于连续结晶过程生产效率高，可以大大减少结晶流程的设备体积或数量，使得原本需要多个间歇结晶器的结晶过程，变得只要一套连续结晶系统即可。并且由于连续化生产，可以减少人为操作对晶体的影响，减小不同批次产品的差异，达到稳定控制生产过程和产品质量的目的。但同时，连续结晶设备与过程操作的一个难题是产品粒度控制，如果体系内细晶量较大，系统平衡稳态运行后，调控手段不多，不能象间歇操作那样改变物料的蒸发速率、降温速率、加料速率、加晶种等工艺参数条件，即不能实时调节过饱和度，大量的细晶颗粒不能有效降低或消除，导致连续结晶产品粒度整体偏小。因此，必须在设计连续结晶过程的设备构型和工艺物料流程时考虑措施，解决连续结晶过程产品粒度偏小的问题。

[0004] 根据结晶过程过饱和度产生的方式不同，连续结晶又分为连续反应结晶、连续冷却结晶、连续蒸发结晶、连续绝热闪蒸等结晶操作。连续结晶过程另一个常见的问题是，在结晶设备内壁传热、传质界面附近由于蒸发/冷却的作用，容易产生结晶物垢层，如连续冷却结晶过程的设备冷却面内壁物料结垢，连续蒸发结晶过程的蒸发空间设备内壁物料结垢等。由于连续结晶体系中一直存在过饱和度，一旦产生壁面结垢，垢层就会不断生长，对结晶器内的搅拌混合、传热传质等产生不利影响，严重影响装置的连续、稳定运行，需定期停车清洗。所以如何避免结垢是连续结晶工艺过程与设备的关键问题。

[0005] 多效蒸发装置与技术应用广泛，如多效真空蒸发制备氯化钠过程、专利CN203816265U介绍了一种无机盐连续结晶器、专利CN200710130643.8提到的多功能多效自

动连续蒸发结晶工艺及结晶设备，其主要通过蒸发蒸汽的多次利用，实现节能、提高热效率的目的，但在连续结晶设备长时间稳定运行和产品粒度方面还存在问题，主要表现为：(1)结晶装置蒸发室的沸腾液面以上设备内壁容易物料结垢，对于直径3m设备，严重时垢层厚度1m，使蒸发通道面积严重缩小，蒸发能力不断降低，影响生产能力；形成的物料垢层大块脱落，会砸坏设备内部构件，影响安全生产，大块垢层进入外部加热器循环管，堵塞换热器管道，降低换热能力，影响生产能力，甚至导致连续结晶过程停车，严重时设备运行几天就需要停车清洗，装置达不到设计生产能力。(2)常见的多效蒸发设备没有搅拌部件，依靠流量几百m3/h的强制晶浆外循环泵混合，或内导流筒和搅拌桨很小，需要的转速很高，易破碎晶体。由于体系的混合效果差，体系的过饱和度在蒸发室上部的汽液蒸发表面生成，不能及时将过饱和度传递到至整个体系，物料的过饱和度极不均匀，在沸腾蒸发界面处过饱和度很高，晶体成核速率大，易爆发成核，生成大量细晶，使产品整体粒度偏小。(3)流量几百m3/h强制外循环流股直接从固液晶浆体系中引出，大流量的外循环泵的长时间运转，会破碎晶体，导致产品粒度小，另外大颗粒晶体循环，容易堵塞换热器管道。(4)为了增大产品粒度，通常在结晶装置下部设有细长的淘洗腿，欲实现产品粒度分级，期望沉淀出大粒度产品，但由于细长的淘洗腿没有搅拌，高悬浮密度的晶浆流动性差，大颗粒沉降后堵塞于淘洗腿中，出料困难，无法长时间连续运行，可操作性差。(5)由于以上原因导致的产品粒度小。

[0006] 多级连续结晶技术与设备虽然有其优势，但在产品粒度小、设备结垢、流程易堵、运行周期短等方面还存在问题，需要进一步研究改进。

发明内容

[0007] 针对现有连续结晶技术与设备存在的问题，本发明提供了一种高效自循环结晶器及多级连续结晶方法，通过结晶器的特定构型及工艺物料流程与操作控制，稳定调控结晶物系的过饱和度，有效调控晶体成核与生长，实现晶体粒子的粒度分级，从而改善连续结晶过程的产品粒度小、设备结垢严重、管路堵塞、运行周期短等问题，提高连续结晶过程稳定运行周期，保证产品质量。

[0008] 本发明提供的技术方案是：

[0009] 一种适用于多种结晶方式的高效自循环结晶器，结晶器从上到下依次包括：釜头、上圆筒体、中圆筒体和带有W底的底部缩径筒体；釜头上设置有蒸汽出口和/或加料口，釜头下部设有环形喷淋管，环形喷淋管向结晶器内壁方向开若干小孔；中圆筒体内设置中直筒段，中直筒段内部设置导流筒，导流筒内设置有搅拌器；中圆筒体直径大于上圆筒体直径，上圆筒体直径大于中直筒段直径；上圆筒体下部、中圆筒体上部分别通过缩径过渡段与中直筒段顶部圆周连接，W形底部设置有出料口。

[0010] 搅拌器的搅拌轴从结晶器顶部深入到结晶器导流筒内部，搅拌器配有1-2个螺旋搅拌桨，其中1个螺旋搅拌桨设置在导流筒底部；进料口和清液循环流股入口以结晶器中心轴呈对称结构与导流筒内壁相切，并位于导流筒底部搅拌桨上部；搅拌器转速30-60rpm，在搅拌器作用下，料液在导流筒内向上运动，导流筒外向下运动。

[0011] 结晶器上圆筒体直径是中直筒段直径的1.2-1.3倍，两段直筒由变径连接，中直筒段高度是其自身直径的0.5-1.2倍；导流筒直径是中直筒段直径的0.6-0.8倍，导流筒高度是中直筒段高度的1.1-1.3倍，导流筒上沿高于中直筒段上沿，导流筒下沿低于中直筒段下

沿，导流筒与中直筒段由支撑板固定；中圆筒体直径是中直筒段直径的1.2-1.4倍，中圆筒体高度是中直筒段高度的0.9-1.1倍，中圆筒体上部设置2-4个清液循环流股出口；带有W底的底部缩径筒体高度是中直筒段直径的0.6-0.8倍，直径逐渐变小，结晶器底部横截面为W形，最低处有2个出料口，出料口的距离为中直筒段直径的0.4-0.6倍。

[0012] 所述结晶器可用于蒸发结晶、冷却结晶和反应结晶，结晶器上圆筒体高度是中直筒段高度的0.7-1.4倍，对于蒸发结晶过程，上圆筒体高度是中直筒段高度的1.0-1.4倍，对于冷却结晶和反应结晶过程，上圆筒体高度是中直筒段高度的0.7-1.1倍；优选结晶器料液装料高度高于导流筒上沿0.5-1.5米，当结晶器用于反应结晶时一股物料由结晶器顶部加料口进入。结晶器顶部设有压力计，中圆筒体下部设有仪表口，配置液位计、温度计、pH计。

[0013] 本发明的高效自循环结晶器中，上圆筒体是气液相沸腾蒸发区，中直筒段内部和导流筒是晶浆循环结晶生长区，中圆筒体和中直筒段之间形成澄清区，导流筒底部到结晶器的W底的缩径筒体的底部之间的区域为颗粒沉降粒度分级区。

[0014] 本发明的另一个目的，是采用本发明的结晶器实现多级连续结晶方法，即提供一种可以进行多级连续蒸发结晶、冷却结晶或反应结晶的方法，步骤如下：

[0015] 多级连续结晶由多个所述的结晶器串联，每个结晶器称为一级，每级结晶器外部配有加热/冷却换热器，提供结晶过程需要的热量/冷量输入；原料管或上一级结晶器出料管从结晶器侧面穿过中圆筒体、中直筒段和导流筒进入本级结晶器，作为本级结晶器的进料口，进料口和清液循环流股入口以结晶器中心轴呈对称结构与导流筒内壁相切，并位于导流筒底部搅拌桨上部；中圆筒体上部有2-4个清液循环流股出口，汇总后由外循环泵抽出，进入外部加热/冷却换热器，经换热后，由本级结晶器的清液循环流股入口回到结晶器的导流筒中进行晶浆循环与结晶生长，晶浆由W形底部出料口进入下一级结晶器的进料口，末级结晶器的出料口料液进入固液分离设备，得到晶体产品。

[0016] 本发明的多级连续结晶方法操作步骤如下：

[0017] (1)结晶器在常压或真空条件下，将未饱和的结晶料液或上一级结晶器出料由结晶器侧面进料口送入结晶器中直筒段的导流筒中，在螺旋搅拌桨搅拌混合作用下，料液在导流筒内由下向上循环，导流筒外由上向下循环，形成良好的混合效果；

[0018] (2)含小颗粒的清液由中圆筒体和中直筒段之间形成的澄清区上部的清液循环流股出口汇总后由外循环泵引出，进入外部加热/冷却换热器，经换热后，由清液循环流股入口进入本级结晶器的导流筒中，继续进行晶浆循环与结晶生长；

[0019] (3)导流筒底部到结晶器的W底的缩径筒体的底部之间的区域为颗粒沉降粒度分级区，含较小颗粒的晶浆被螺旋搅拌桨吸入导流筒内继续循环、晶体继续生长，含较大颗粒的晶浆由底部出料口排出，进入下一级结晶器的进料口，末级结晶器的出料料液进入固液分离设备，得到晶体产品；

[0020] (4)稀母液通过结晶器釜头下部的环形喷淋管定期向结晶器内壁喷淋，冲刷结晶器内壁的垢层；对于蒸发结晶过程，在上圆筒体汽液界面处沸腾蒸发溶剂，由顶部排出；反应结晶过程的一股物料由结晶器顶部加料口进入；

[0021] (5)按照上述(1)-(4)的操作方式，进行二级、三级或四级的蒸发结晶/冷却结晶/反应结晶操作，完成多级连续结晶过程。

[0022] 减压蒸发结晶的各级结晶器操作压力和温度逐级降低，反应结晶的各级结晶器pH

值逐级升高或降低，结晶器级数由晶浆中固体含量确定，最后一级结晶器中晶体成长成熟度最高，底部出料口排出，固液分离即得晶体产品；一级结晶器的进料是未饱和的结晶料液，一级结晶器内的固体质量占其全部料液质量的3％～10％，二级结晶器内的固体质量占其全部料液质量的10％～25％，三级结晶器内的固体质量占其全部料液质量的25％～40％，四级结晶器内的固体质量占其全部料液质量的40％～55％。

[0023] 结晶过程的推动力是过饱和度，各级结晶器的过饱和度产生与结晶方式有关。晶体成核过程的控制很重要，需要调控每级结晶器的晶浆悬浮密度，尤其是一级结晶器的晶浆悬浮密度不宜过高，一般控制在3％～10％，控制较低的过饱和度，避免爆发成核造成的产品细碎。

[0024] 本发明所述的结晶装置和流程，每一级结晶器有多次粒度分级作用，多级结晶器串联操作，保证了最终产品粒度大。(1)在中直筒段下沿附近，由于不同粒径颗粒的沉降速度不同和清液循环流股引出作用，含较小颗粒的晶浆向上进入中直筒段外部的晶浆澄清区，含较大颗粒的晶浆向下进入下部粒度分级区；(2)中直筒段外部的晶浆澄清区内由于颗粒沉降作用，继续粒度分级，含更小颗粒的清液从晶浆澄清区上部的清液循环流股出口由外循环泵引出，经外部换热器的热量/冷量交换，对清液循环流股进行加热/冷却，然后由清液循环流股入口回到导流筒中；(3)中直筒段下沿附近含较大颗粒的晶浆向下进入下部粒度分级区，由于结晶器下部粒度分级区的直径逐渐变小，流速逐渐增加，在颗粒沉降作用下粒度分级，含较小颗粒的晶浆被螺旋搅拌桨吸入导流筒内继续循环、晶体继续生长，含较大颗粒的晶浆由底部出料口排出，进入下一级结晶器的进料口。

[0025] 本发明提供的多级连续结晶装置与方法，独特的结晶器构型和流程操作，可以改善连续结晶过程的产品粒度小、结晶器内壁结垢严重、管路堵塞、运行周期短等的问题。本发明公开的连续结晶装置，上圆筒体直径是中直筒段直径的1.2-1.4倍，上圆筒体直径增大，可以增加蒸发面积，降低单位面积的沸腾强度，物料飞溅状况减轻，减小蒸发结晶过程中料液沸腾造成的物料夹带引起汽液界面附近结晶器内壁物料结垢；同时结晶器顶部设有向结晶器内壁方向开孔的环形喷淋管，定时向结晶器内壁喷淋稀母液，可以有效冲刷内壁附着的垢层，结晶器汽液沸腾界面附近的内壁结垢情况大大减轻，也不会造成大块垢层掉落砸坏结晶器内部件或者进入外循环加热/冷却换热器堵塞管路的情形发生，延长了连续生产周期。现有技术的多级连续结晶器，包括多效蒸发结晶器，其蒸发室直径小于循环室直径，蒸发面积严重不足，只能加大蒸发量和沸腾强度，汽液界面沸腾强度大，物料夹带严重，甚至爆沸，引起严重的结晶器内壁结垢，而且这是一种恶性循环，结垢后流通面积减小，蒸发能力降低，为达到产能，只能加大蒸汽，结垢越来越严重。

[0026] 本申请所述的高效自循环结晶器，其中直筒段、导流筒、螺旋搅拌桨，可以保证料液的良好混合。结晶器导流筒内部配有1-2个高效螺旋搅拌桨，其中1个螺旋搅拌桨设置在导流筒底部；结晶器进料口和清液循环流股入口以结晶器中心轴呈对称结构与导流筒内壁相切，并位于导流筒底部搅拌桨上部。在机械搅拌作用下，多股不同温度和浓度的料液在导流筒内快速、充分高效混合，传热、传质均匀，料液的过饱和度均匀，避免因局部过饱和度太高而造成爆发成核。含小颗粒的清液循环流股在导流筒内外循环，结晶生长，有利于提高产物整体粒度。

[0027] 本申请所述的高效自循环结晶器，为了增大产品粒度，设置有中直筒段外部的晶

浆澄清区、下部缩径粒度分级区，对细晶进行分级处理，从而提高最终产品粒度。晶浆澄清区没有搅拌作用，物料扰动较小，由于颗粒沉降、粒度分级作用，含小颗粒的清液从晶浆澄清区上部的清液循环流股出口引出，进入外部加热/冷却换热器，由于此股料液具有晶浆密度低、固体粒子粒径小的特点，不会堵塞外部换热器的管路，解决了现有技术的大颗粒晶体或脱落的大块状垢层物进入换热器管路易堵的问题。下部粒度分级区，由于结晶器直径逐渐变小，晶浆流速逐渐增加，在颗粒沉降作用下粒度分级，在经流体力学模拟得出的减小流动死区的W形底的导流作用下，含较小颗粒的晶浆被螺旋搅拌桨吸入导流筒内继续循环生长；含较大颗粒的晶浆沉降后由底部出料口排出，进入下一级结晶器的进料口或作为最终产品排出，从而增大最终产品的晶体粒度。

[0028] 最后一级结晶器的出料管与固液分离设备连接，离心得到的晶体经烘干后包装入库。如果最后一级结晶器的晶浆悬浮密度较高，需要母液循环稀释，则将离心后得到的母液重新注入最后一级结晶器中。

[0029] 使用本发明提供的结晶器进行连续结晶操作有以下的有益效果：

[0030] 1、本发明公开的连续结晶装置和方法适用于反应结晶、蒸发结晶、冷却结晶等。螺旋搅拌桨降低了晶体碰撞成核几率，结晶器中直筒段内部及导流筒的混合效果良好，保证小晶体足够的生长时间；中直筒段外部的晶浆澄清区、下部粒度分级区，有多次颗粒沉降、粒度分级作用，有利于增大最终产品粒径，制备的晶体粒度大且粒径均匀，外观形态好，且粒度维持稳定。

[0031] 2、采用本发明的装置和流程，结晶器上部直径变大、沸腾强度降低，顶部环形喷淋管母液冲洗，使得结晶器内壁结垢情况大大减轻，延长了连续结晶操作周期。

[0032] 3、采用本发明的装置和流程，晶浆澄清区引出的外循环流股大颗粒很少，外循环管路不会堵塞，连续结晶操作周期长。

附图说明

[0033] 图1本发明的结晶器示意图；

[0034] 图2头孢氨苄二级连续反应结晶流程示意图；

[0035] 图3维生素C三级连续冷却结晶流程示意图；

[0036] 图4含盐废水四级连续蒸发结晶流程示意图；

[0037] 图5使用本发明得到的头孢氨苄晶体照片；

[0038] 图6使用本发明得到的维生素C晶体照片；

[0039] 图7现有技术蒸发结晶器。

[0040] 1、搅拌电机，2、环形喷淋管，3、上圆筒体，4、液面视镜，5、导流筒，6、清液循环流股出口，7、上层螺旋搅拌桨，8、清液循环流股入口，9、仪表口，10、导流筒底部的螺旋搅拌桨，11、底部缩径筒体，12、出料口，13、进料口，14、中直筒段，15、中圆筒体，16、加料口 17、加热/冷却换热器，18、清液循环泵，19、晶浆输送泵。

具体实施方式

[0041] 下面结合附图和实施例，对本发明的具体实施方式作进一步描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本发明的技术方案，而不能以此来限制本发明的保护范围。

[0042] 实施例1

[0043] 如附图1所示的本发明公开的一个典型的结晶器示意图，如图所示，结晶器釜头上设置有蒸汽出口和/或加料口，釜头下部设有环形喷淋管2，向结晶器内壁方向开孔，冲洗结晶器内壁液面附近的结垢物。结晶器上圆筒体3的直径是中直筒段14直径的1.2-1.3倍，高度是中直筒段14高度的0.7-1.4倍，中直筒段14高度是其自身直径的0.5-1.2倍，上圆筒和中直筒变径连接，导流筒5的直径是中直筒段14直径的0.6-0.8倍，高度是中直筒段高度的1.1-1.3倍，导流筒上沿高于中直筒段上沿，导流筒下沿低于中直筒段下沿，导流筒与中直筒段由支撑板固定；上层螺旋搅拌桨7和导流筒底部的螺旋搅拌桨10，中圆筒体15的直径是中直筒段直径的1.2-1.4倍，高度是中直筒段高度的0.9-1.1倍。料液装料高度是高于导流筒上沿的0.5-1.5米处，清液循环流股入口8和原进料口13沿导流筒切线方向，对称进入导流筒5内部，导流筒底部的螺旋搅拌桨10的上部，由上层螺旋搅拌桨7和导流筒底部的螺旋搅拌桨10进行机械搅拌混合，搅拌转速优选30-60rpm，导流筒内物料由下向上、导流筒外物料由上向下运动，中直筒段内部及导流筒结晶区物料混合均匀。中直筒段外部的晶浆澄清区，此处没有搅拌扰动，颗粒沉降粒度分级，清液由中圆筒体上部2-4个出口6流出，汇总后经外循环加热/冷却后，由清液循环流股进口8进入导流筒。带有W底的底部缩径筒体11的高度是中直筒段直径的0.6-0.8倍，直径逐渐变小，形成颗粒沉降粒度分级区，结晶器底部横截面为W形，最低处有2个出料口12，出料口的距离为中直筒段直径的0.4-0.6倍，由出料口12排出进入下级结晶器进料口或晶浆分离设备，物料流动方向如图1中虚线所示；反应结晶过程的另一股物料由顶部加料口16进入。结晶器顶部有压力表，中圆筒体下部设有仪表口9，配置液位计、温度计和pH计，用于监控结晶器内的浆料状态。

[0044] 该结晶器通过独特构型和操作流程，适宜的进料口位置、导流筒内外晶浆循环良好，结晶过饱和度均匀；清液循环流股切割了细晶，提高产品粒度；每一级结晶器有多次粒度分级作用，多级结晶器串联操作，保证了最终产品粒度大；上部直径变大、顶部环形管稀母液定时喷淋，可减轻结晶器内壁结垢状况，尤其是蒸发结晶过程中的内壁结垢；清液循环流股由澄清区引出，不含大颗粒和大块结垢物，不会堵塞外部换热器，从而延长连续结晶操作周期。

[0045] 本发明所述的结晶器适用于多级连续蒸发结晶/冷却结晶/反应结晶过程，根据不同结晶工艺流程特性和晶浆中固含量，可以选择二级、三级或四级的结晶操作，完成多级连续结晶过程。一级结晶器内的固含量3％～10％，二级结晶器内的固含量10％～25％，三级结晶器内的固含量25％～40％，四级结晶器内的固含量40％～55％。

[0046] 实施例2

[0047] 对于最终结晶晶浆料液中固体质量占其全部料液质量的10％～25％的物系，可以采用二级连续结晶流程。如图2所示一种用于头孢氨苄二级连续反应结晶装置及流程，由两级结晶器串联组成。简要工艺过程：常压下，头孢氨苄料液在pH小于1.5时溶解澄清，然后通过加入氨水使晶体析出。一级结晶器控温25℃，由于反应放热，一级结晶器需要外部冷却型换热器，为了提高过程收率，二级结晶器控温15℃，二级结晶需要外部冷却型换热器。由于反应结晶速率较快，为了控制结晶成核，保证产品粒度和质量，调控氨水的加量，将一级结晶器的pH设定为2.5，料液的固含量～4％，二级结晶器的pH设定为4.5，料液的固含量～13％，每级结晶器的停留时间2-3hr。

[0048] 每级结晶器构型相同，结晶器顶部环形喷淋管2，向结晶器内壁方向开孔，冲洗结晶器内壁液面附近的结垢物。上圆筒体3的直径是中直筒段直径的1.2倍，高度是中直筒段高度的1.1倍，中直筒段14的高度是其自身直径的0.5倍，导流筒5的直径是中直筒段直径的0.6倍，高度是中直筒段高度的1.3倍，装料高度是高于导流筒上沿0.5米，导流筒底部的螺旋搅拌桨10，搅拌转速45-60rpm，导流筒内物料由下向上、导流筒外物料由上向下运动，中圆筒体15直径是中直筒段直径的1.3倍，高度是中直筒段高度的1.1倍，带有W底的底部缩径筒体11高度是中直筒段直径的0.6倍，结晶器底部横截面为W形，最低处有2个出料口12，出料口的距离为中直筒段直径的0.4倍。中圆筒体下部设有仪表口9，配置液位计、温度计和pH计。

[0049] 来自上游化学合成反应或酶合成反应的质量浓度10-15％的头孢氨苄原料液，由一级结晶器的进料口13进入导流筒，导流筒底部搅拌桨10上部，反应液氨水由结晶器顶部进料口16入口，调节氨水流量，维持过程的pH在2.5左右，在中直筒段区域，由于机械搅拌的有效作用，2股反应料液混合均匀，过饱和度均一，晶体有良好的环境和足够时间长大；澄清区颗粒沉降、粒度分级，清液由上侧2个出口6引出，经外循环泵18，进入外部冷却换热器17，然后由进口8重新导入本级导流筒结晶区，清液循环的细晶提供晶体生长位点，降低了二次成核，颗粒平均尺寸增大。结晶器下部直径逐渐缩小，实现粒度分级，大颗粒沉降，出料口12位于结晶器底部，一级结晶器底部出料，经晶浆输送泵19，作为原料液加入二级结晶器的入口13；二级结晶器继续加入氨水，调控pH在4.5左右，继续结晶，二级结晶器的操作方式与一级结晶器相同，二级结晶器的出料管经晶浆输送泵19，进入离心分离器，干燥得到产品。

[0050] 所述的二级连续反应结晶装置与方法，调控每级的pH，控制各级的晶体析出量，有效控制结晶成核，结晶器内有多次粒度分级，澄清区引出清液循环流股进入外部冷却换热器，不会堵塞换热器管路；小颗粒晶体长大后，粒度分级作用下，才能由出料口排出进入下一级结晶器，继续结晶生长，保证最终产品粒度大且均匀。上部母液喷淋管可以冲刷液面处垢层。结晶器内壁基本没有结垢，可以稳定进行二级连续反应结晶操作。

[0051] 头孢氨苄二级连续反应结晶的过程收率91％，产品晶体的形貌如附图5所示，主粒度40μm，晶体规则。

[0052] 实施例3

[0053] 对于最终结晶晶浆料液中固体质量占其全部料液质量的25％～40％的物系，可以采用三级连续结晶流程。如图3所示一种用于维生素C连续冷却结晶的三级连续冷却结晶装置，由三个结晶器串联组成。简要工艺过程：常压下，配制浓度45-55％的维生素C水溶液，升温至60℃溶解，降温冷却至10℃出料。依据维生素C的溶解度特性，调控各级结晶器固含量和操作温度，一级结晶器控温45℃，其固含量～5％，二级结晶器控温33℃，其固含量～20％，三级结晶器控温10℃，其固含量～40％，每级结晶器的停留时间2-3hr。

[0054] 每级结晶器构型相同，结晶器顶部环形喷淋管2，向结晶器内壁方向开孔，冲洗结晶器内壁液面附近的结垢物。上圆筒体3的直径是中直筒段直径的1.3倍，高度是中直筒段高度的0.8倍，中直筒段14的高度是其自身直径的1.1倍，导流筒5的直径是中直筒段直径的0.8倍，高度是中直筒段高度的1.1倍，装料高度是高于导流筒上沿1米，设置有上层螺旋搅拌桨7和导流筒底部的螺旋搅拌桨10，搅拌转速40-50rpm，导流筒内物料由下向上、导流筒外物料由上向下运动，中圆筒体15直径是中直筒段直径的1.4倍，高度是中直筒段高度的

0.9倍，带有W底的底部缩径筒体11高度是中直筒段直径的0.8倍，结晶器底部横截面为W形，最低处有2个出料口12，出料口的距离为中直筒段直径的0.5倍。中圆筒体下部设有仪表口9，配置液位计、温度计。

[0055] 温度60℃浓度45-55％的维生素C原料液由一级结晶器的进料口13进入导流筒，导流筒底部搅拌桨10上部，一级结晶器维持45℃，在中直筒段区域，由于机械搅拌的有效作用，料液混合均匀，传质、传热效果好，过饱和度均一，晶体有良好的环境和足够时间长大；澄清区颗粒沉降、粒度分级，清液由上侧4个出口6引出，经外循环泵18，进入外部冷却换热器17，降温后由进口8重新导入本级结晶器导流筒，细晶生长消耗过饱和度；结晶器下部直径逐渐缩小，实现粒度分级，大颗粒沉降，出料口12位于结晶器底部，一级结晶器底部出料，经晶浆输送泵19，作为原料液加入二级结晶器的入口13；二级结晶器维持33℃，继续结晶，二级结晶器的操作方式与一级结晶器相同，二级结晶器的出料管经晶浆输送泵19，作为原料液加入三级结晶器的入口13；三级结晶器维持10℃，继续结晶，三级结晶器的操作方式与一级结晶器相同，三级结晶器的出料管经晶浆输送泵19，进入离心分离器，干燥得到产品。

[0056] 所述的三级连续冷却结晶装置与方法，依据各级结晶器的固含量确定操作温度，结晶器内有多次粒度分级，澄清区引出清液循环流股进入外部冷却换热器，不含大颗粒和大块结垢物，不会堵塞换热器管路，小颗粒晶体长大后，粒度分级作用下，才能由出料口排出进入下一级结晶器，继续结晶生长，保证最终产品粒度大且均匀。上部母液喷淋管可以定时喷淋、冲刷液面处垢层，可避免结晶器内壁结垢状况，稳定进行连续三级冷却结晶。

[0057] 维生素C三级连续冷却结晶的过程收率80％，产品晶体规则，主粒度220μm，产品晶体形貌如附图6所示。

[0058] 实施例4

[0059] 对于最终结晶晶浆料液中固体质量占其全部料液质量的40％～55％的物系，可以采用四级连续结晶流程。如图4所示一种用于含盐废水的四级连续蒸发结晶装置，由四个结晶器串联组成。简要工艺过程：加热蒸汽与含盐废水并行走向，一级～四级结晶器逐步减压，四级结晶器抽真空，一次加热蒸汽进入一级换热器17，一级结晶器蒸发产生的蒸汽进入二级换热器17作热源，三级、四级类似，物料走向一级到四级结晶器。依据该含盐废水的溶解度、汽液平衡等热力学特性，调控各级蒸发结晶器固含量、操作压力和温度，一级结晶器压力(表压)0KPa，温度106℃，固含量4％，二级结晶器压力(表压)-24KPa，温度91℃，固含量18％，三级结晶器压力(表压)-60KPa，温度76℃，固含量30％，四级结晶器压力(表压)-80KPa，温度64℃，固含量44％，每级结晶器的停留时间2-3hr。

[0060] 每级结晶器构型相同，结晶器顶部环形喷淋管2，向结晶器内壁方向开孔，冲洗结晶器内壁液面附近的结垢物。上圆筒体3的直径是中直筒段直径的1.2倍，高度是中直筒段高度的1.4倍，中直筒段14的高度是其自身直径的0.7倍，导流筒5的直径是中直筒段直径的0.7倍，高度是中直筒段高度的1.2倍，装料高度是高于导流筒上沿1.4米，设置上层螺旋搅拌桨7和导流筒底部的螺旋搅拌桨10，搅拌转速40-50rpm，导流筒内物料由下向上、导流筒外物料由上向下运动，中圆筒体15直径是中直筒段直径的1.4倍，高度是中直筒段高度的1倍，带有W底的底部缩径筒体11高度是中直筒段直径的0.7倍，结晶器底部横截面为W形，最低处有2个出料口12，出料口的距离为中直筒段直径的0.6倍。结晶器顶部有压力表，中圆筒体下部设有仪表口9，配置液位计、温度计。

[0061] 温度80℃，含NaCl浓度20％的含盐废水料液由一级结晶器的进料口13进入导流筒，导流筒底部搅拌桨10上部，一级结晶器维持106℃，料液在上圆筒体沸腾蒸发，由于上圆筒体直径变大，单位面积的沸腾强度不高，同时顶部喷淋管定期向结晶器内壁喷淋稀母液，汽液界面附近的结晶器内壁结垢很少，在中直筒段区域，由于机械搅拌的有效作用，80℃原料流股、加热后的清液循环流股能迅速混合，料液混合均匀，传质、传热效果好，过饱和度均一，晶体有良好的环境和足够时间长大；澄清区颗粒沉降、粒度分级，清液流股由上侧出口6引出，经外循环泵18，进入外部加热换热器17，物料加热，然后由进口8重新导入本级导流筒结晶区，细晶生长消耗过饱和度，结晶器下部直径逐渐缩小，实现粒度分级，大颗粒沉降，出料口12位于结晶器底部，一级结晶器底部出料，经晶浆输送泵19，作为原料液加入二级结晶器的入口13；二级结晶器维持91℃，继续结晶，二级结晶器的操作方式与一级结晶器相同，二级结晶器的出料管经晶浆输送泵19，作为原料液加入三级结晶器的入口13；三级结晶器维持76℃，继续结晶，三级结晶器的操作方式与一级结晶器相同，三级结晶器的出料管经晶浆输送泵19，作为原料液加入四级结晶器的入口13，四级结晶器维持64℃，继续结晶，四级结晶器的操作方式与一级结晶器相同，四级结晶器的出料管经晶浆输送泵19；进入离心分离器，干燥得到产品。

[0062] 所述的四级连续减压蒸发结晶装置与方法，各级结晶器操作压力和温度稳定，良好的混合保证过饱和度均一，调节顶部稀母液喷淋管冲刷频率和流量，可以有效清洗汽液沸腾液面和内壁结垢，垢层厚度较小，结晶器的澄清区、粒度分级区的多次粒度分级，澄清区引出细晶清液循环流股进入外部加热换热器，没有大块结垢物，不会堵塞换热器管路，小颗粒晶体长大后进入下一级结晶器，继续结晶生长，保证最终产品粒度大且均匀，连续生产周期长。

[0063] 含盐废水四级连续蒸发结晶的过程NaCl收率90％，产品颗粒平均粒度0.8mm左右。

[0064] 对比实施例

[0065] 现有技术的连续蒸发结晶器如附图7所示，是一种奥斯陆结晶器。该结晶器的构型特征，没有机械搅拌，从分离室抽取料液，依靠大流量的外循环泵，进入加热室，蒸发室料液通过直插结晶器底部的细长中央循环管，到达晶体流化床，排出产品。结晶器内部没有机械搅拌，物料流速不高，传质、传热的混合效果差；晶浆总体循环，大流量的外循环泵对晶体的破碎作用强，晶体产品粒度小。上部蒸发室的直径小于下部分离室，蒸发面积小，蒸发强度大，蒸发界面附近料液夹带严重，液面上部的结晶器内壁形成垢层；外加热循环流股由蒸发室进入，且是液面上部进入，在真空和汽液沸腾作用下，料液闪蒸极易在出口和液面上部的设备内壁形成垢层，严重时制盐结晶器的垢层厚度～1米；壁面的大块垢层脱落，坠落至结晶器内，易砸坏和堵塞中央循环管和出料口，堵塞外部加热循环管。虽然分离室是相对清液区，在大流量外循环泵作用下，该区域大粒子含量也较高，大块结垢物有可能堵塞外部换热器。

[0066] 该结晶器的原料或上一级出料在外部循环管与本级的循环流股混合，通过大流量的循环泵送入加热室，循环泵对晶浆固体破碎严重，导致产品粒度小；该结晶器没有机械搅拌，混合效果差；没有如本发明所述的澄清区和粒度分级区的构型和实际效果，产品粒度较小，对于蒸发制盐物系，产品粒度0.4mm左右，连续生产周期30-50天。

[0067] 采用本发明所述的连续蒸发结晶装置和流程，对于蒸发制盐物系，产品粒度0.8mm

左右，连续生产周期80天以上。

[0068] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解，本发明不受上述实施例的限制，上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理，在不脱离本发明精神和范围的前提下，本发明还会有各种变化和改进，这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。

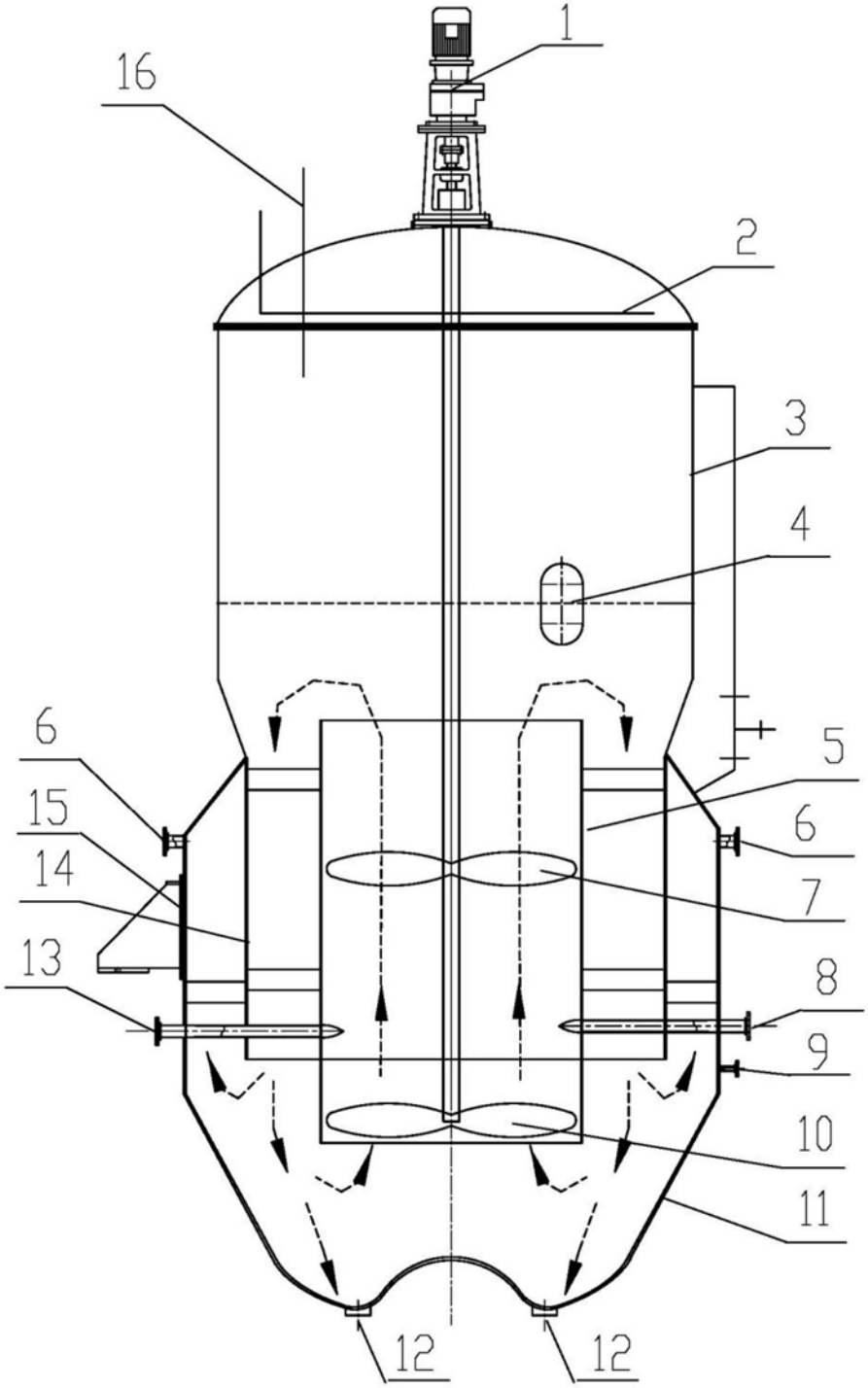


图1

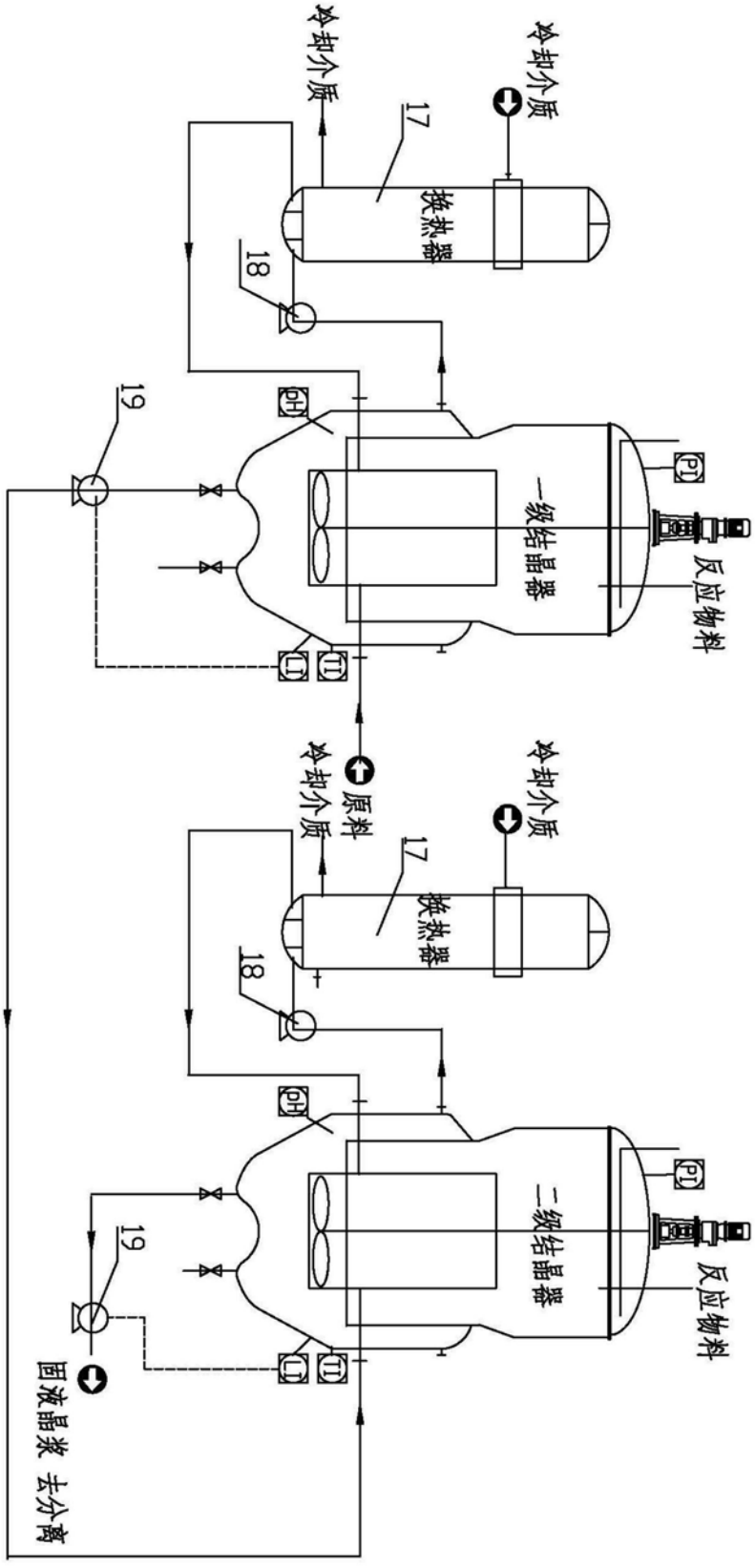

冷却介质
冷却介质
17
换热器
18
19
pH
PI
一级结晶器
反应物料
LI
TI
原料
冷却介质
冷却介质
17
换热器
18
pH
PI
二级结晶器
19
反应物料
LI
TI
固液晶浆 去分离

图2

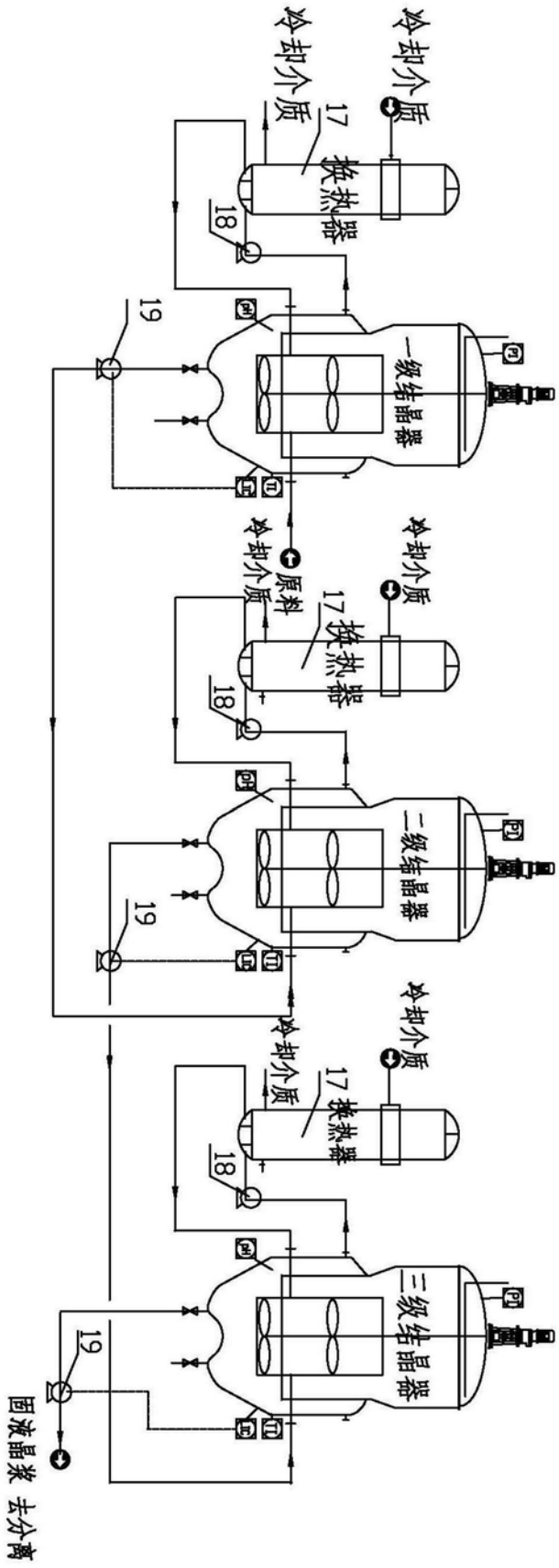

冷却介质
冷却介质
17
换热器
18
19
一级结晶器
冷却介质
原料
冷却介质
17
换热器
18
19
二级结晶器
冷却介质
冷却介质
17
换热器
18
19
三级结晶器
固液晶浆 去分离

图3

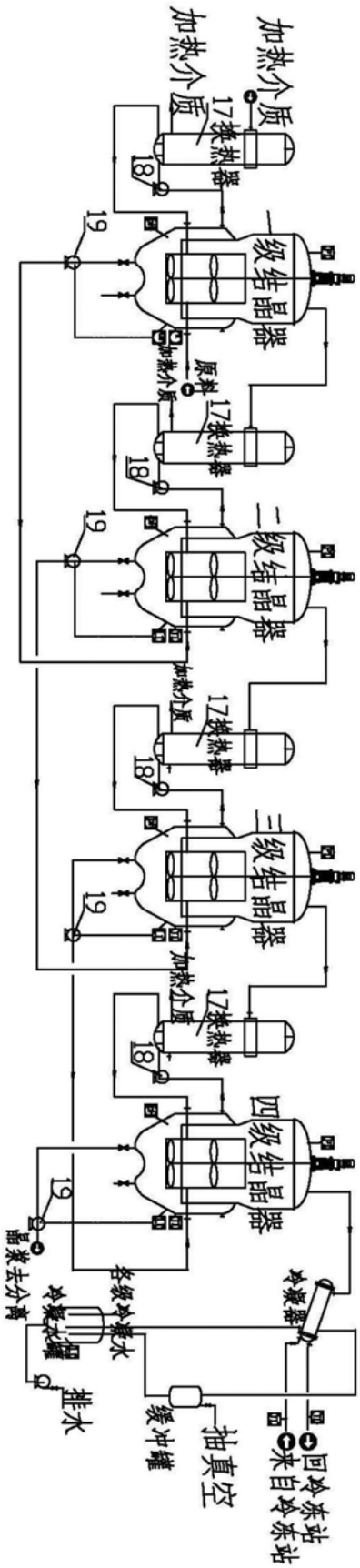

加热介质
17换热器
18
19
一级结晶器
原料
加热介质
二级结晶器
三级结晶器
四级结晶器
晶浆去分离
各级冷凝水
冷凝水储罐
排水
缓冲罐
抽真空
冷凝器
回冷冻站
来自冷冻站

图4

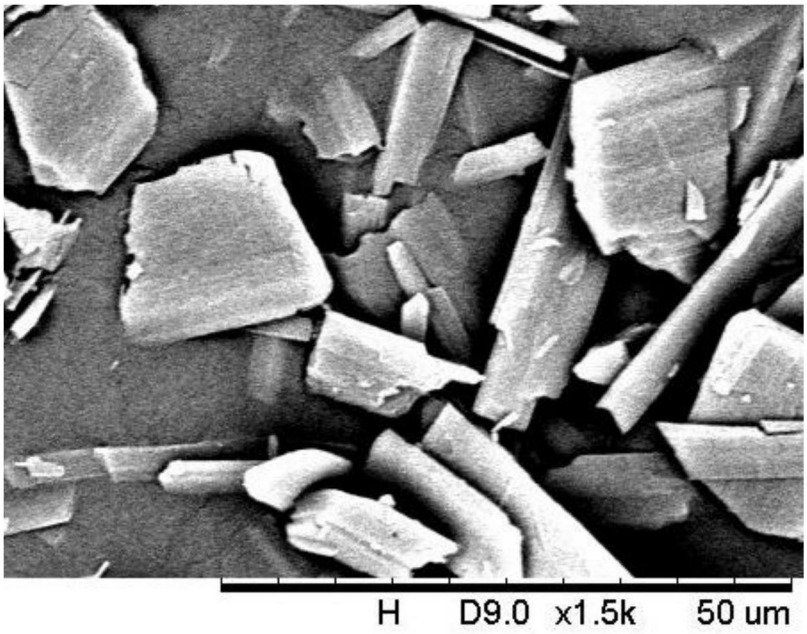


图5

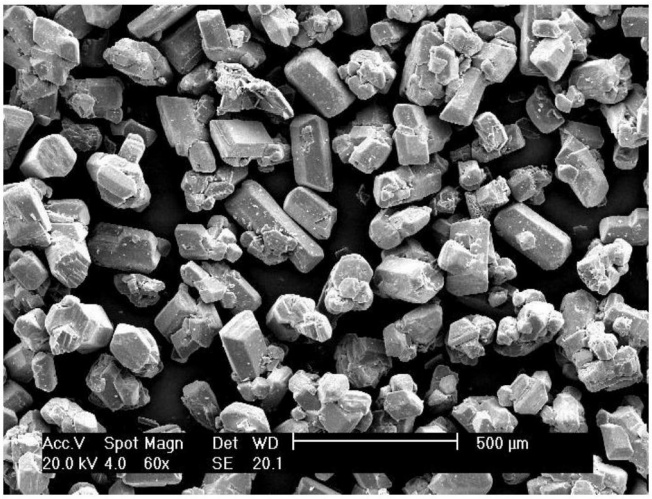


图6

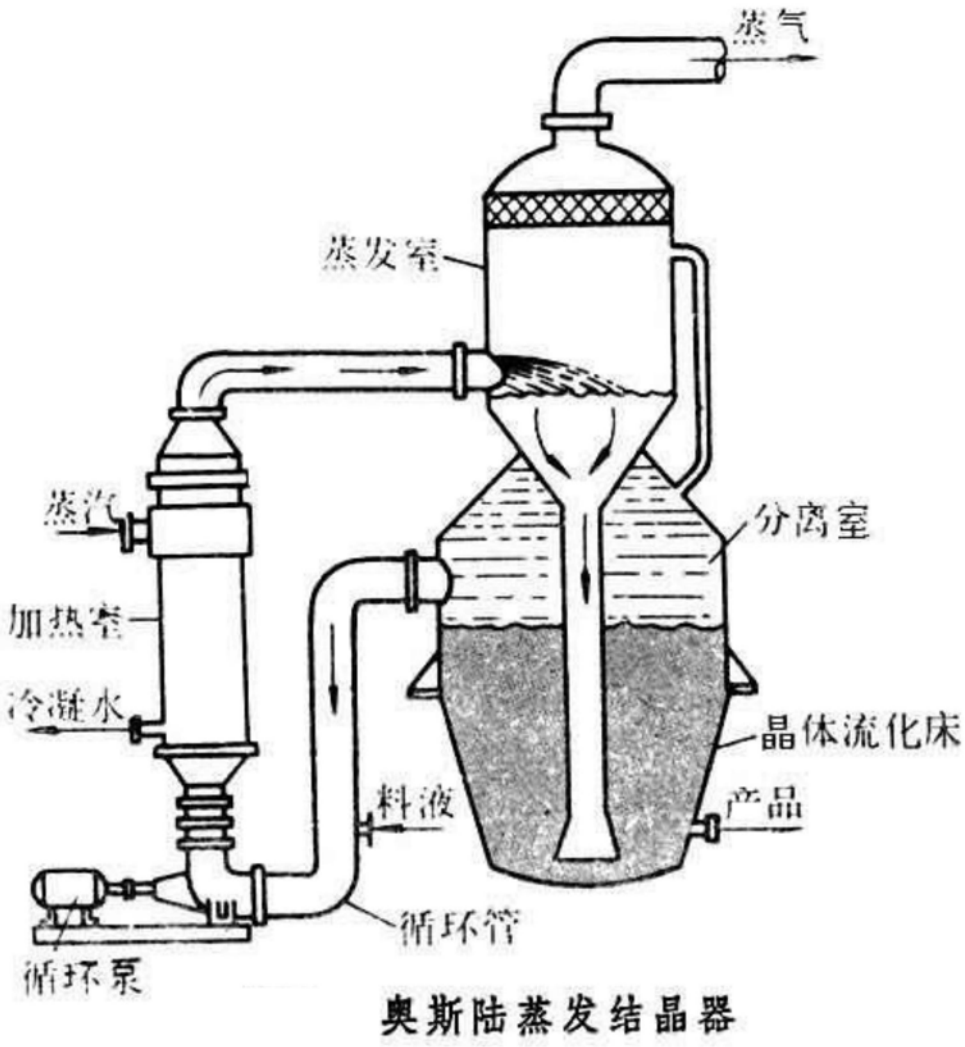


图7