(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 105435482 B
(45)授权公告日 2018.06.26

(21)申请号 201510854412.6
(22)申请日 2015.11.27
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105435482 A
(43)申请公布日 2016.03.30
(73)专利权人 天津大学
地址 300072 天津市南开区卫津路92号天津大学
(72)发明人 龚俊波 张得江 张美景 侯宝红 尹秋响 王静康
(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 王丽
(51)Int.Cl.
B01D 3/06(2006.01)
B01D 9/02(2006.01)
审查员 武立民

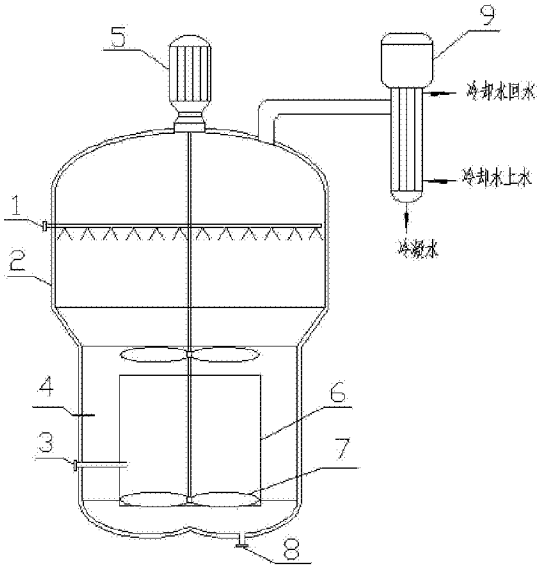
权利要求书1页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

一种多级真空绝热闪蒸连续结晶方法及设备

(57)摘要

本发明涉及一种多级真空绝热闪蒸连续结晶方法及设备。由多个结晶器串联;其晶器分为上直筒段和下直筒段;下直筒段直径小,上直筒段直径大,两段直筒由变径连接;上直筒段短,下直筒段长;结晶器底部为W型底;结晶器下部直筒段内带有导流筒;搅拌用电机位于结晶器的顶部,搅拌桨使用双层搅拌桨搅拌,搅拌桨的直径小于导流筒直径,顶层搅拌桨高于导流筒,底层搅拌桨位于导流筒下部。控制第一级结晶器内的固体含量在3%～10%;使第二级结晶器内的固体含量在10%～20%;第三级结晶器内的固体含量在20%～30%;第四级结晶器固含量不应超过50%。生产晶体粒径均匀,外观较好,晶体粒度较大且粒度稳定;提升了连续结晶工艺的生产效率。



CN 105435482 B

1.一种多级真空绝热闪蒸连续结晶方法，由多个结晶器串联；其特征是结晶器分为上直筒段和下直筒段；下直筒段直径小，上直筒段直径大，两段直筒由变径连接；上直筒段短，下直筒段长；结晶器底部为W型底；结晶器下部直筒段内带有导流筒；搅拌用电机位于结晶器的顶部，搅拌桨使用双层搅拌桨搅拌，搅拌桨的直径小于导流筒直径，顶层搅拌桨高于导流筒，底层搅拌桨位于导流筒下部；操作步骤如下：

(1)、将结晶母液加热使其达到未饱和状态，将其由泵注入第一级结晶器中；

(2)、控制第一级的结晶器的真空度，对母液进行绝热闪蒸，第一级结晶器内的固体含量在3%～10%；

(3)、将第一级结晶器内的浆料由泵注入第二级结晶器内，控制第二级结晶器的真空度，使第二级结晶器内的固体含量在10%～20%；

(4)、将第二级结晶器内的浆料由泵注入第三级结晶器内，控制第三级结晶器的真空度，使第三级结晶器内的固体含量在20%～30%；

(5)、将第三级结晶器内的浆料由泵注入第四级结晶器内，控制第四级结晶器的真空度，使固含量不应超过50%。

2.如权利要求1所述的方法，其特征是浆料在结晶器中的停留时间0.5h～4h。

3.如权利要求1所述的方法，其特征是产品最终的浆料密度低于30%，选择三级连续结晶方法。

4.如权利要求1所述的方法，其特征是若产品最终的浆料密度低于20%，选择二级连续结晶方法。

5.如权利要求1所述的方法，其特征是上直筒段和下直筒段的直径比在1.2～2；上直筒段和下直筒段的高度比在0.5～1。

6.如权利要求1所述的方法，其特征是导流筒高度与下直筒段的高度比在0.5～1，导流筒直径与下直筒段直径比在0.5～0.9；搅拌桨直径与导流筒直径之比在0.6～0.95。

7.如权利要求1所述的方法，其特征是结晶器顶部连接有冷凝器和水环式真空泵；结晶器下部装有浊度仪。

8.如权利要求1所述的方法，其特征是各级结晶器的物料入口位于导流筒底部，高于下层搅拌桨；出料口位于结晶器底部；最后一级结晶器的出料管与离心机连接。

9.如权利要求1所述的方法，其特征是各个结晶器上部设置有喷淋管；结晶器的外壁包裹有绝热层。

一种多级真空绝热闪蒸连续结晶方法及设备

技术领域

[0001] 本发明涉及一种连续结晶工艺，具体为一种多级真空绝热闪蒸连续结晶工艺，以及实现该工艺的连续结晶设备；具体涉及一种多级真空绝热闪蒸连续结晶方法及设备。

背景技术

[0002] 在化工生产中，结晶过程大致分为连续结晶和间歇结晶两种形式。间歇结晶过程是一次性加入原料，然后经过不同的结晶方法得到晶体，最后一次将晶体与母液分离的结晶过程。间歇结晶由于其操作方式的缺陷，产品的质量非常依赖操作员的经验，这样往往导致晶体粗细不均匀，过滤困难等问题。并且由于间歇结晶操作不连续，其生产效率往往不够高，并且设备占地面积较大。

[0003] 连续结晶则是将物料持续的通入结晶器中，并且连续获得产品的结晶过程。对于大规模的工业结晶过程，连续结晶的优势在于，连续结晶可以通过控制不同级结晶器的操作条件，可以将母液过饱和度控制在介稳区之内，从而能够有效的控制成核，使得产品的粒度分布较窄，提升产品的质量。由于连续进料连续出料，大大减少了结晶过程的设备数量，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，降低不同批次产品的差异，达到稳定控制产品质量的目的。

[0004] 连续结晶可以分为连续冷却、连续蒸发、绝热闪蒸等结晶操作。对于某些物系的连续结晶，由于其母液浓度往往比较高，如果采用连续冷却结晶的操作方式，结壁问题往往不易解决。而由于连续操作过程，母液中一直存在过饱和度，一旦产生结壁，那么结壁就会一直生长，结壁持续长大会对结晶器内的搅拌、传热等产生不利影响，并最终导致操作不能连续运行，所以如何避免结壁是连续结晶的关键问题。绝热闪蒸是通过溶剂在真空下蒸发带走母液热量并使母液冷却结晶的过程，其换热面在气液界面处，没有固液接触的冷却面，并且由于结晶器的外壁包裹有绝热层，不会因为与环境换热而导致在壁面处产生结垢，所以可以较好的避免结壁问题，从而保证生产的连续运行。

[0005] 中国专利CN200710130643.8多功能多效自动连续蒸发结晶工艺及结晶设备中，介绍了一种连续蒸发的工艺，其特征是利用结晶器蒸发的蒸汽作为原料液的预热蒸汽，从而达到节约能耗的目的。但是该专利使用的晶浆外循环结晶器需要外加蒸汽加热蒸发，这会使得外蒸发器容易结壁，导致连续操作不能稳定运行。

[0006] 中国专利CN203816265U无机盐连续结晶装置介绍了一种用于无机盐连续结晶的结晶器，其特征在于使用了外循环冷却，以及真空蒸发的设备形式。但是由于该设备中存在外循环冷却，所以其冷却管会比较容易结垢，从而使得装置的连续运行受到影响。并且由于该结晶器内部没有搅拌，可能会使得浆料的混合情况变差，从而使晶体粒度变差。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于针对现有的连续结晶工艺以及设备的缺陷，提供一种可以提升

结晶产品粒度，并且稳定控制晶体质量的多级连续真空绝热闪蒸连续结晶工艺以及实现该工艺的设备形式。

[0008] 本发明提供的技术方案是：

[0009] 一种多级真空绝热闪蒸连续结晶方法：

[0010] (1)、将结晶母液加热使其达到未饱和状态，将其由泵注入第一级结晶器中；

[0011] (2)、控制第一级的结晶器的真空度，对母液进行绝热闪蒸，第一级结晶器内的固体含量在3%～10%；

[0012] (3)、将第一级结晶器内的浆料由泵注入第二级结晶器内，控制第二级结晶器的真空度，使第二级结晶器内的固体含量在10%～20%，；

[0013] (4)、将第二级结晶器内的浆料由泵注入第三级结晶器内，控制第三级结晶器的真空度，使第三级结晶器内的固体含量在20%～30%；

[0014] (5)、将第三级结晶器内的浆料由泵注入第四级结晶器内，控制第四级结晶器的真空度，使固含量不应超过50%。

[0015] 所述料在结晶器中的停留时间0.5h～4h。

[0016] 本发明可以包含2～4级的连续结晶步骤，根据实际情况对结晶器级数进行优选。如果母液中要析出的晶体量较大，那么推荐使用多级的结晶器，这样各级结晶器固含量变化会相对小一些，有利于防止因为爆发成核而导致的粒度过小；选择可以按照如下方法进行：

[0017] 产品最终的浆料密度低于30%，选择三级连续结晶方法。若浆料密度低于20%，选择二级连续结晶方法。

[0018] 如果产品最终的浆料密度低于30%，那么选择三级连续结晶即可满足生产要求。同理，若浆料密度低于20%，选择二级连续结晶即可。如果最终的浆料密度高于50%，但是由于经济等因素无法使用四级连续结晶，那么只需保证前几级结晶器内的浆料密度与设定的浆料密度相同。例如：如果最终浆料密度为50%，但是由于投资因素只能使用三级连续结晶，那么需要保证第一级、第二级的浆料密度分别在3%～10%，10%～20%，最后一级浆料密度50%即可。

[0019] 本发明的一种多级真空绝热闪蒸连续设备；由多个结晶器串联；其晶器分为上直筒段和下直筒段；下直筒段直径小，上直筒段直径大，两段直筒由变径连接；上直筒段短，下直筒段长；结晶器底部为W型底；结晶器下部直筒段内带有导流筒；搅拌用电机位于结晶器的顶部，搅拌桨使用双层搅拌桨搅拌，搅拌桨的直径小于导流筒直径，顶层搅拌桨高于导流筒，底层搅拌桨位于导流筒下部。

[0020] 上直筒段和下直筒段的直径比在1.2～2；上直筒段和下直筒段的高度比在0.5～1；

[0021] 导流筒高度与下直筒段的高度比在0.5～1，导流筒直径与下直筒段直径比在0.5～0.9；搅拌桨直径与导流筒直径之比在0.6～0.95。

[0022] 结晶器顶部连接有冷凝器和水环式真空泵；结晶器下部装有浊度仪。各级结晶器的物料入口位于导流筒底部，高于下层搅拌桨；出料口位于结晶器底部；最后一级结晶器的出料管与离心机连接。各个结晶器上部设置有喷淋管；结晶器的外壁包裹有绝热层。

[0023] 详细具体说明如下：

[0024] 其中控制第一级结晶器内的固体含量在3％～10％为关键步骤。由于对于多级连续结晶，其第一级结晶器内主要是成核的过程，在第一级结晶器内产生的晶体进入第二级结晶器后相当于晶种，如果第一级结晶器内部的固含量过高，那么根据晶体生长的ΔL定律(即：当母液能够析出的晶体质量已知的情况下，晶种数量越多晶体的粒径就越小)操作达到终点时往往晶体的粒径不会太大，所以将第一级结晶器内的固含量控制的相对低是有利于晶体长大的。停留时间根据实际情况优选，固含量高，那么推荐使用长的停留时间。这是因为提升停留时间，能够提升该级结晶器的粒度，在固含量高的情况下，提升晶体粒度可以适当减少晶体的数量，这样也达到了降低晶种数目的目的。

[0025] 控制第二级、第三级结晶器内部的浆料密度：如果结晶器内的浆料密度大，那么意味着在结晶器需要析出的固体要多，但是如果在该停留时间内过饱和度不能由生长完全消耗的话，那么就会爆发成核并产生大量细晶，从而降低产品粒度。停留时间根据实际情况优选，提升停留时间能够提升晶体生长的时间，抑制成核，有利于提升产品粒度，但是会增加设备投资。

[0026] 控制第四级结晶器的真空度以保证产品收率，该级结晶器内的固含量不应超过50％，否则不利于搅拌，并容易将晶体打碎。

[0027] 增加结晶器的级数可以提升产品的粒度，但是会提升设备成本，并且增加操作难度。减少结晶器的级数则可以降低操作难度，降低设备成本，但是可能粒度会减小。如果希望产品粒度较大，粒度分布较均一推荐使用级数较多的结晶器，实际的结晶器级数应该根据实际情况进行优选。

[0028] 部分物质晶体由于含较多结晶水，所以母液在高浓度时，晶浆中的固含量受温度影响较大，原料浓度波动会使得结晶器中的固含量偏离理想的操作条件，并可能导致晶体粒度偏小。为了保证原料的浓度稳定，最好在母液进入第一级结晶器前有一个大的缓冲罐，将原料混合均匀，减小原料浓度波动。

[0029] 本发明的结晶器，上部直径较大主要是为了防止真空度的波动，以及由于蒸发造成的液体夹带。结晶器底部为W型底，这是经过流体力学模拟得出的为减小流动死区的设计。搅拌用电机位于结晶器的顶部，搅拌桨使用双层搅拌桨搅拌，这样能够使用较低的搅拌转速并且达到较好的混合效果。采用顶搅拌则是为了在母液中固含量较高的情况下也能有比较好的混合效果。结晶器顶部连接有冷凝器和水环式真空泵用于提供真空度。结晶器下部装有浊度仪，用于测定结晶器内部的浆料密度，为控制各级结晶器的操作提供参数。

[0030] 各级结晶器的物料入口位于导流筒底部，高于下层搅拌桨。出料口位于结晶器底部。第一级结晶器的原料液由母液罐注入。上一级结晶器的出料通过泵直接注入下一级结晶器，各个管路之间由法兰连接。最后一级结晶器的出料管与离心机连接，离心得到的晶体经烘干后包装入库。如果最后一级结晶器需要母液循环，则将离心后得到的母液由泵重新注入最后一级结晶器中。

[0031] 各个结晶器上部都带有喷淋管，使用结晶器内蒸发的水来喷淋结晶器内壁蒸发面处的结壁，保证连续操作的运行。结晶器的外壁包裹有绝热层，用于防止由于环境的温度低所导致的结晶器内壁结壁。

[0032] 使用本工艺及设备进行连续结晶将有以下的有益效果：

[0033] 1、生产的晶体粒径均匀，外观较好，并且晶体粒度较大且粒度维持稳定。

[0034] 2、连续生产较间歇生产减少了中间的操作步骤，降低了劳动强度，并且可以通过自动控制操作，减小了由于员工操作问题导致的产品批间差异。

[0035] 3、提升结晶过程生产效率，并大大减少了设备数。

[0036] 4、本发明的方法以及设备还可以推广到各种无机盐及有机产品的生产当中。

附图说明

[0037] 图1为一个典型的本发明的结晶器；

[0038] 图2为一个二级连续结晶工艺流程图；

[0039] 图3为一个四级连续结晶工艺流程图；

[0040] 图4为一个三级连续结晶工艺流程图；

[0041] 图5为磷酸氢钠使用本工艺连续结晶得到的产品粒度；

[0042] 图6为使用本工艺得到的磷酸氢钠晶体照片；

[0043] 1、喷淋水管，2、绝热层，3、进料口，4、浊度仪，5、电机，6、导流筒，7、搅拌桨，8、出料口，9、冷凝器，10、原料储罐，11、离心泵，12、结晶器，13、螺杆泵，14、冷凝水储罐，15、水环式真空泵，16、离心机。

具体实施方式

[0044] 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专利的保护范围。

[0045] 实施例1

[0046] 如图1所示，一种连续真空绝热闪蒸连续结晶器。结晶器外部有绝热层2，结晶器的上下直筒直径不同，上部直径大下部直径小，上直筒段直径为3.5米，上直筒段高度为1.5米，下直筒段的直径为2.8米，下直筒段的高度为2米。热的物料由进料口3进入导流筒6的内部，并由双层的大直径搅拌桨7进行搅拌，导流筒的高度为1.7米，导流筒直径为1.83米，搅拌桨的直径为1.8米。结晶器内混合均匀，结晶器上部有喷淋管1用于喷淋结晶器内壁，以去除蒸发面处的结壁。结晶器内蒸发的水由冷凝器9进行冷凝，并进入冷凝水储罐。结晶器下部安装有浊度仪4，用于监控结晶器内的浆料密度。

[0047] 实施例2

[0048] 如图2所示一种真空绝热闪蒸连续结晶工艺流程；由两个结晶器串联。结晶器顶部连接有冷凝器和水环式真空泵；结晶器下部装有浊度仪。各级结晶器的物料入口位于导流筒底部，高于下层搅拌桨；出料口位于结晶器底部；最后一级结晶器的出料管与离心机连接。储罐10内浓度为17％，温度为80度的磷酸氢钠母液，由离心泵11按照7m3/h的流速进入第一级结晶器12内，通过控制水环式真空泵15的功率来控制第一级结晶器12内的真空度，使得第一级结晶器12内固含量在6％。并控制第一级结晶器内浆料的平均停留时间为2h。结晶器内闪蒸出的水通过冷凝器9冷凝，并储存于冷凝水储罐14中，当蒸发面处结壁较多时将冷凝水储罐中的水通过离心泵11打入第一级结晶器中，洗去结壁。第一级结晶器内的浆料由螺杆泵泵13注入第二级结晶器12，通过控制水环式真空泵15的功率来控制第二级结晶器12内的真空度在97kpa，停留时间为2h。第二级结晶器12内闪蒸出的水通过冷凝器9冷凝，并储存于冷凝水储罐14中，当蒸发面处结壁较多时将冷凝水储罐中的水通过离心泵11打入第

二级结晶器中，洗去结壁。将第二级结晶器内的浆料由泵13注入离心机内，离心后的晶体经过常温下鼓风干燥后，包装入库。

[0049] 实施例3

[0050] 如图3所示一种真空绝热闪蒸连续结晶工艺流程；由四个结晶器串联。结晶器顶部连接有冷凝器和水环式真空泵；结晶器下部装有浊度仪。各级结晶器的物料入口位于导流筒底部，高于下层搅拌桨；出料口位于结晶器底部；最后一级结晶器的出料管与离心机连接。储罐10内的浓度为23％，温度为90度的磷酸氢钠母液，由离心泵11按照7m3/h的流速进入第一级结晶器12内，通过控制水环式真空泵15的功率来控制第一级结晶器内的真空度使得第一级结晶器内固含量在10％。控制第一级结晶器内浆料的平均停留时间为3h。将第一级结晶器12内的浆料由螺杆泵泵13注入第二级结晶器12，通过控制水环式真空泵15的功率来控制第二级结晶器12内的固含量在20％。并控制第二级结晶器内浆料的平均停留时间为3h。将第二级结晶器12内的晶浆由螺杆泵13注入第三级结晶器12内，通过控制水环式真空泵15的功率控制第三级结晶器的固含量在30％。并控制第三级结晶器内晶浆的平均停留时间为3h，将第三级结晶器12的浆料由螺杆泵13注入第四级结晶器，通过控制水环式真空泵15的功率控制第四级结晶器的真空度在97kpa，第四级结晶器内浆料的平均停留时间为3h，将第四级结晶器内的浆料由螺杆泵13注入离心机16内，离心后的晶体经过常温下的鼓风干燥后，包装入库。离心后的母液部分由泵11打回第四级结晶器内，保证第四级结晶器内的固含量低于50％。得到的产品晶体粒度分布见附图5，晶体的主粒度为950微米。晶体外观见附图6。该工艺的各级结晶器内喷淋水的操作与实施例2一致。

[0051] 实施例4

[0052] 如图4所示一种真空绝热闪蒸连续结晶工艺流程；由三个结晶器串联。结晶器顶部连接有冷凝器和水环式真空泵；结晶器下部装有浊度仪。各级结晶器的物料入口位于导流筒底部，高于下层搅拌桨；出料口位于结晶器底部；最后一级结晶器的出料管与离心机连接。储罐10内浓度为21.5％，温度为90度的磷酸氢钠母液，由离心泵11按照7m3/h的流速进入第一级结晶器12内，通过控制水环式真空泵15的功率来控制第一级结晶器12内固含量在8％。并控制第一级结晶器内浆料的平均停留时间为2.5h，第一级结晶器，将第一级结晶器内的浆料由螺杆泵13注入第二级结晶器12，通过控制水环式真空泵15的功率来控制第二级结晶器内固含量在20％，第二级结晶器内浆料的平均停留时间为2.5h。将第二级结晶器内的浆料由螺杆泵13注入第三级结晶器12，通过控制水环式真空泵15的功率控制第三级真空度在96kpa，停留时间2.5h。将第三级内的浆料注入离心机16内离心，离心后的晶体经过常温下的鼓风干燥后，包装入库。离心后的母液部分通过离心泵11打回第三级结晶器内，保证第三级结晶器内的固含量低于50％。该工艺的各级结晶器内喷淋水的操作与实施例2一致。

[0053] 实施例5

[0054] 浓度为53.78％的磷酸一铵，温度为90℃，按照20m3/h进入第一级结晶器的真空度在82.7kpa，第一级浆料的平均停留时间在2h，第一级的浆料密度在8％，第二级的真空度在90.7kpa，停留时间在2h，浆料密度为18％，第三级真空度在93.33kpa，固含量在35％，停留时间在2h，第三级的物料经离心后干燥，得到产品。

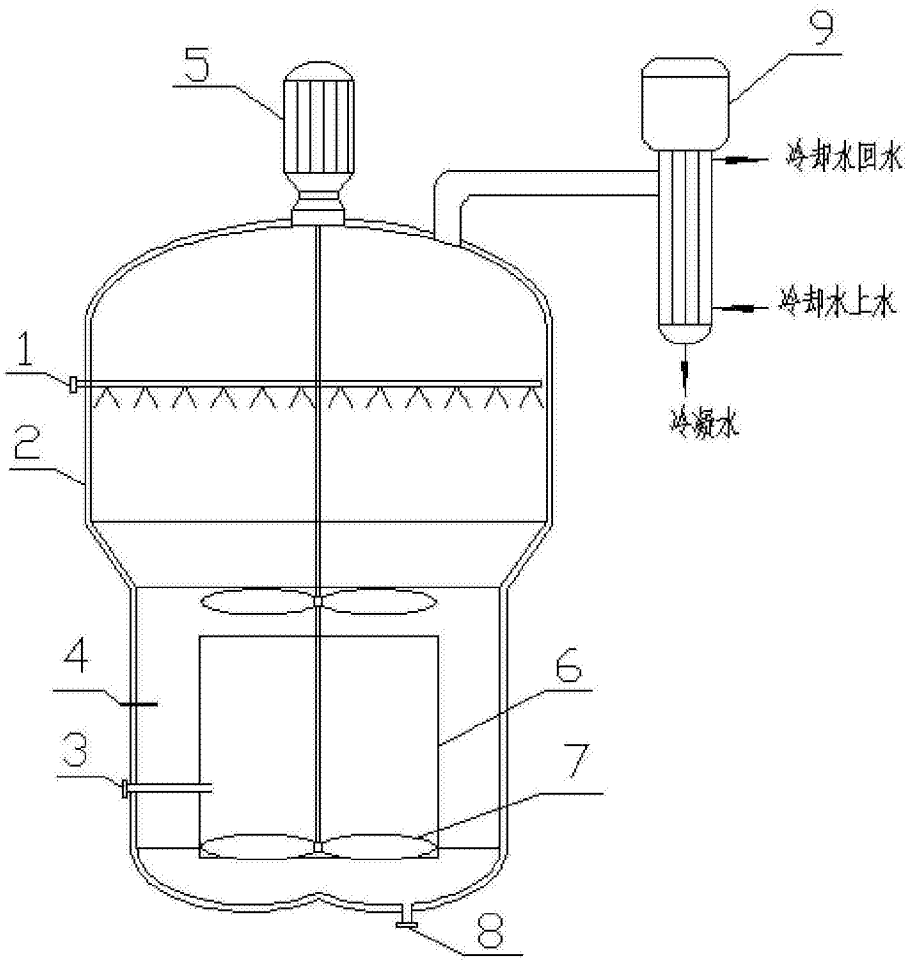


图1

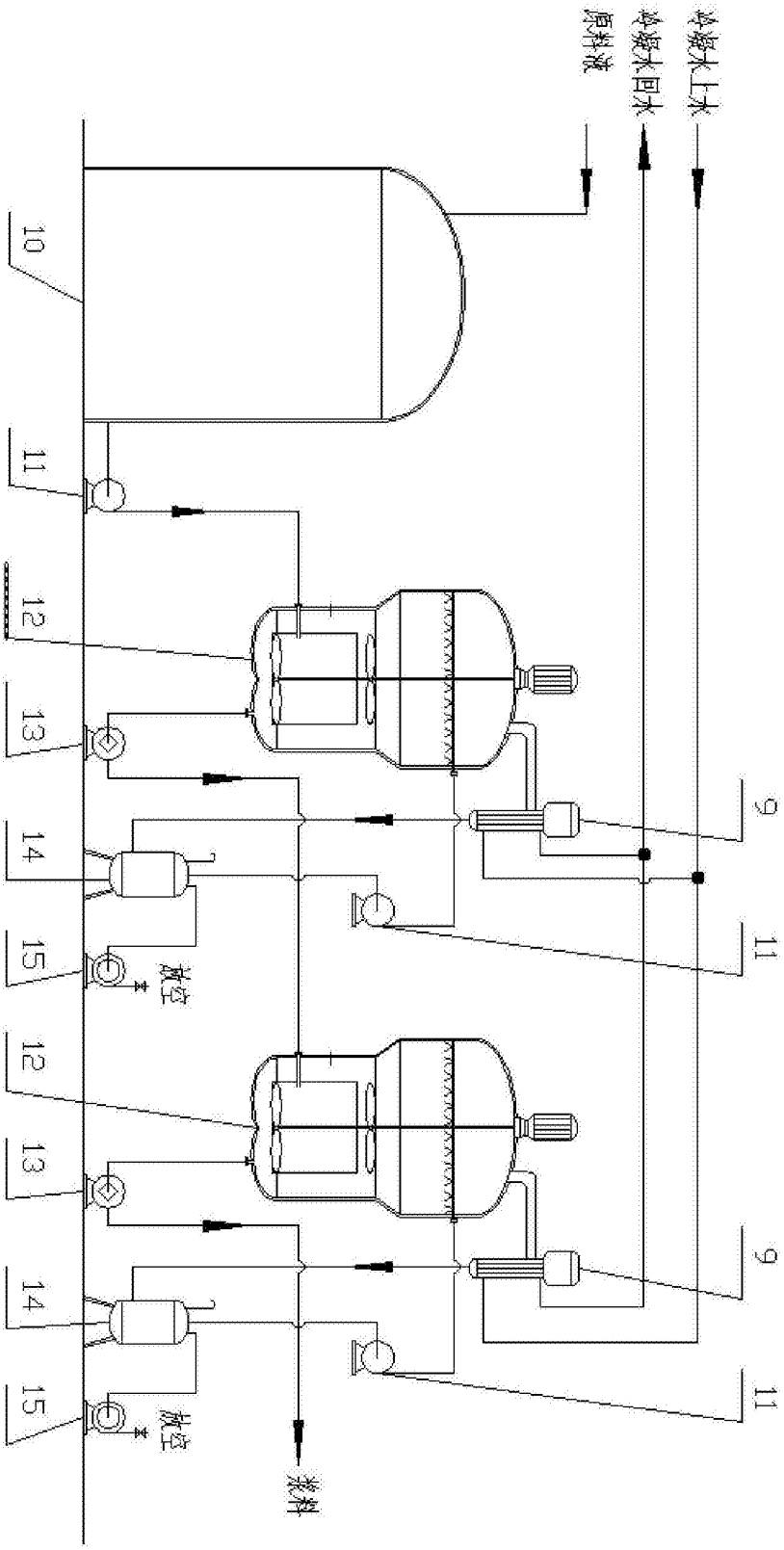


图2

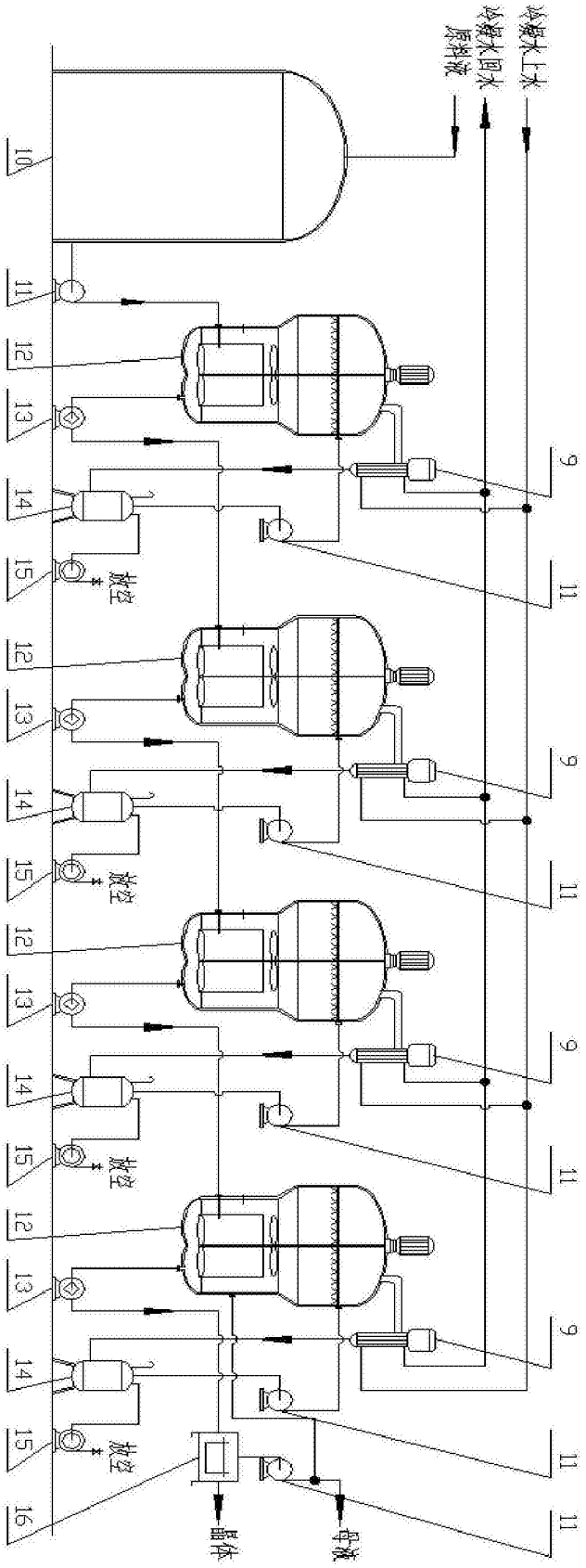


图3

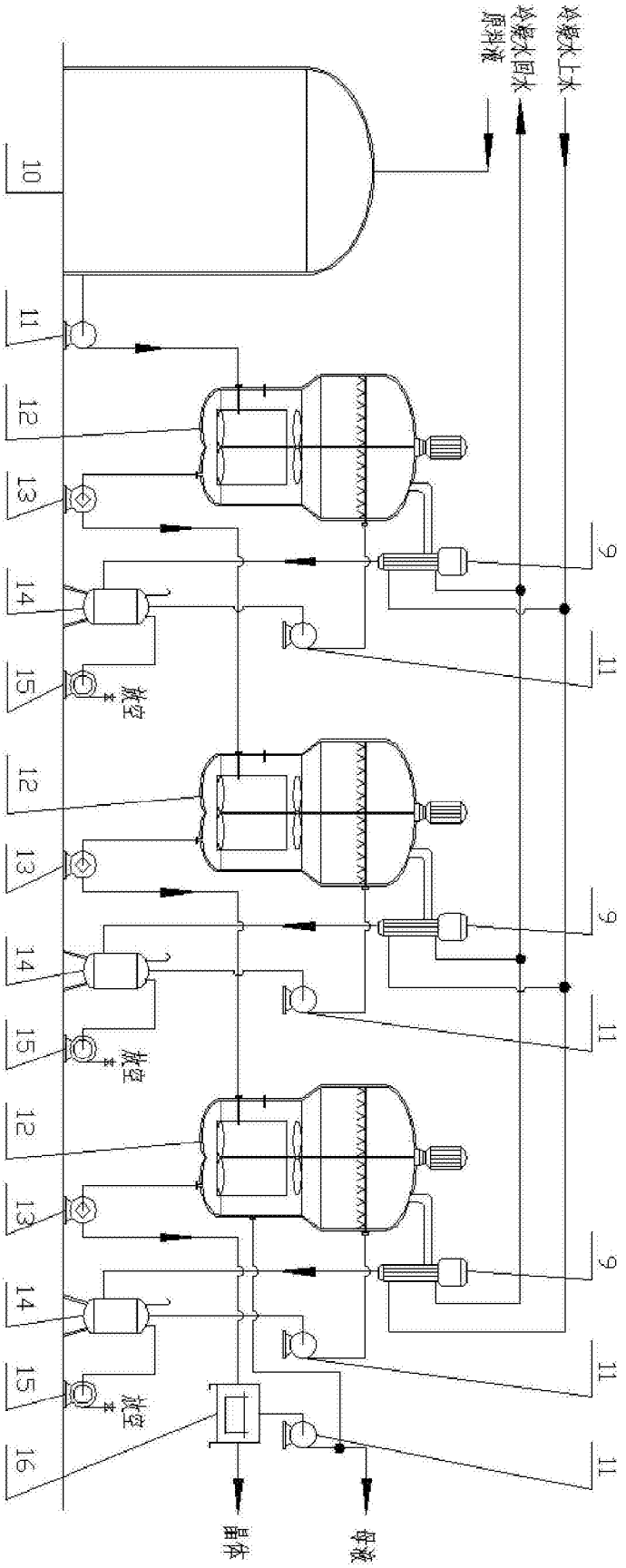


图4

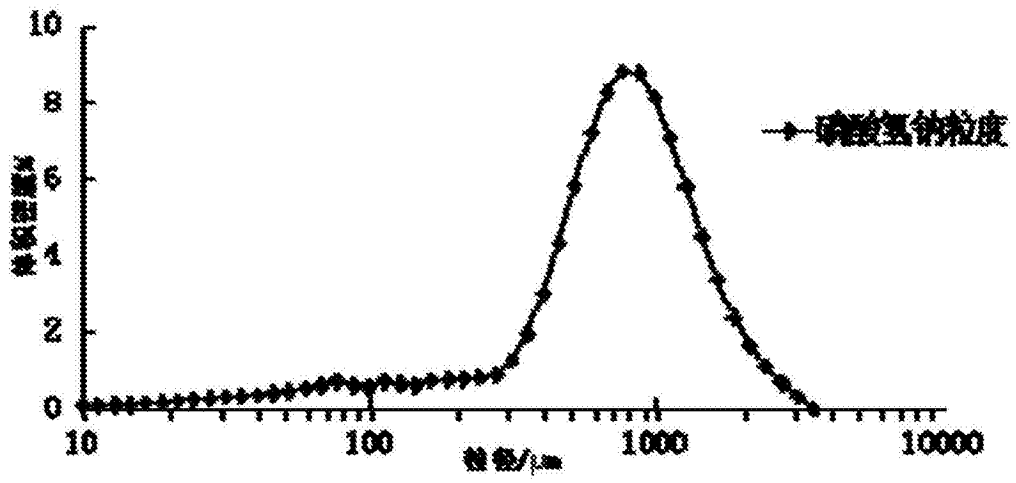


图5

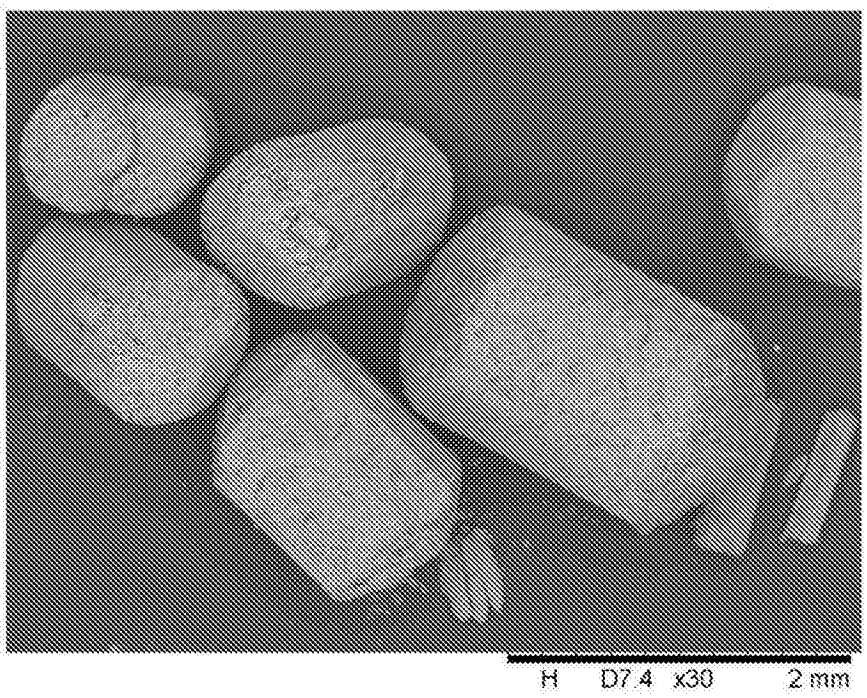


图6