[研究・设计]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2023.02.001

# 双轴搅拌对晶粒降温结晶的影响

王 博,张钰波,刘宝庆

(浙江大学 化工机械研究所,浙江 杭州 310027)

摘 要:工业结晶过程中,一般希望结晶产物具有均匀的粒度和规则的晶形。考虑到带有外桨的双轴搅拌器能有效促进 结晶过程的传质与传热,因此课题组以双轴搅拌器作为研究对象,通过实验考察了转速、桨型以及内外桨搅拌模式等参 数对结晶产物粒度分布及晶型晶貌的影响;根据不同转速下测得的晶体成核生长动力学参数,建立氯化钾结晶成核速率 与生长速率的预测公式。结果表明:双轴搅拌得到的晶体中值粒径明显高于单轴搅拌,但由于外桨的存在,使得粒度分 布离散度变大;存在一个最佳转速使晶体中值粒径达到最大且粒度分布较为集中;内外桨同转、桨叶选用轴流桨或混流 桨时更适用于结晶操作。氯化钾结晶成核速率与生长速率的预测公式为工业结晶提供一定的理论参考。

关键 词:双轴搅拌;降温结晶;晶体形貌;粒度分布

文献标志码:A

中图分类号:TQ027.2;TH74

文章编号:1005-2895(2023)02-0001-09

# Influence of Coaxial Mixer on Cooling Crystallization

WANG Bo, ZHANG Yubo, LIU Baoqing

(Institute of Process Equipment, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In the process of industrial crystallization, it is generally expected that the crystal products have uniform particle size and regular crystal shape. Considering the coaxial mixer with outer blade can effectively promote mass and heat transfer in the crystallization process, the effects of parameters such as rotation speed, agitator blade type and stirring mode of inner and outer blade on crystal size distribution and crystal morphology of crystallization products by taking the coaxial mixer as the research object. In addition, the predictive formula of nucleation and growth rate of potassium chloride was established according to the kinetic parameters of crystal nucleation growth measured at different rotational speed. The results show that the median crystal size obtained by coaxial mixer is significantly higher than that of uniaxial stirring, but the dispersion of crystal distribution increases due to the presence of outer blade; there is an optimal rotation speed to maximize the crystal size and make the crystal size distribution more concentrated; it is more suitable for crystallization operation when the inner and outer blades are rotating in the same direction with the axial flow or mixed flow blades. The predictive formula of nucleation and growth rate of potassium chloride can provide certain theoretical reference for industrial crystallization.

Keywords: coaxial mixer; cooling crystallization; crystal morphology; size distribution

结晶是一种重要的分离纯化手段。目前,工业结 晶方法主要有溶液结晶、熔融结晶以及升华结晶 等<sup>[1]</sup>,其中溶液结晶中的冷却结晶最为常用,可制得 粒度大且均匀、晶形规则且产品纯度高<sup>[2]</sup>的晶体。但 随着石油化工、食品和医药等行业的发展<sup>[35]</sup>,工业上 对结晶质量提出了更高的要求。

要想达到工业上的结晶标准,对于溶液过饱和度 及流场均匀性方面就有着更高的要求,因此常使用搅 拌结晶罐作为冷却结晶的设备。结晶罐一般是通过外 夹套循环的冷却水来进行换热,这样极易形成罐壁处

收稿日期:2022-11-08;修回日期:2023-01-05

**基金项目:**国家自然科学基金(21978255)。

第一作者简介:王博(1998),女,辽宁铁岭人,硕士研究生,主要研究方向为高效节能技术与装备。E-mail:wangbo\_@zju.edu.en

温度低而罐中央温度高的现象。加之结晶浓度较高并 有固体析出,因此往往出现罐底处晶体浓度高,罐顶处 的晶体浓度低的现象。此外,结晶液的黏度较高,极易 发生粘壁现象。由于结晶过程存在以上特点,考虑到 双轴搅拌器具有宽适应性,并且更利于传热和传质,因 此选择双轴搅拌器作为实验对象。

为了探究双轴搅拌在晶体降温结晶过程中的优势,课题组改变内桨的运行参数与结构参数,观察其对结晶产物的影响;最后推导出 KCl 降温过程中的成核速率公式与生长公式。

# 1 实验部分

#### 1.1 实验物料及装置

实验上,选用无毒无害、成本低且易获得的氯化钾 作为结晶产品。氯化钾为无色立方形结晶或白色结晶 粉末,密度为1.98 g/cm<sup>3</sup>,折射率为1.334。氯化钾易 溶于水,但不溶于乙醇,且在水中的溶解度随温度的升 高而增大,受温度影响明显,这有利于取样和测量,氯 化钾的溶解度见表1。

表1 氯化钾在不同温度下的溶解度<sup>[6]</sup>

Tabl	.e 1	l So	lubility	of	KCl	at	different	tem	perature	s
------	------	------	----------	----	-----	----	-----------	-----	----------	---

温度/℃	溶解度/(g・g <sup>-1</sup> )
20	0.342
30	0.372
40	0.401
50	0.426
60	0.458
70	0.488
80	0.513

实验平台由电脑、控制柜、电机、扭矩传感器、结晶 釜、桨叶及低温恒温循环器等组成,如图1所示。结晶 釜由有机玻璃制成,便于观察结晶现象,结晶釜内径*T* 为260 mm,外部设置夹套,其中通入恒温冷却水以保 持降温速率恒定。结晶釜侧面设置5个接口,用于溶 液温度测量和结晶取样。实验中可以实时采集内外桨 转速与扭矩值。双轴搅拌器的外桨选用锚式桨 Anchor,内桨分别选用推进式搅拌桨 Propeller、6 斜叶 涡轮桨 PBT 与6 直叶涡轮桨 RT。内外桨由不同电机 驱动,具有不同的转速和运行模式。搅拌桨如图2 所 示,其尺寸参数见表2。



(c) 6斜叶涡轮桨

图 2	搅拌桨类型
Figure 2	Agitator type

(d) 6直叶涡轮桨

8 8 8 9 F

```
表2 搅拌桨尺寸参数
```

rubic 2 one parameters of agrado	Table 2	Size	parameters	$\mathbf{of}$	agitator
----------------------------------	---------	------	------------	---------------	----------

桨型	外径 D/mm	内径 d/mm	桨径比 D/T
锚式	244	192	0.94
推进式	100	40	0.38
	130	40	0.50
	160	40	0.62
6 斜叶涡轮式	130	40	0.50
6 直叶涡轮式	130	40	0.50

#### 1.2 流程设计

实验研究氯化钾的降温结晶析出过程,实验流程如图3所示。所用氯化钾均为分析纯度,其溶液的配制过程如下:首先量取15L纯净水和7kg的氯化钾混

合(60 ℃下过饱和),之后升温至65 ℃使氯化钾全部 溶解,采用温控加热管保持恒温20 min;最后自然降温

至 60 ℃时取上清液倒入结晶釜中,釜内溶液高度与结 晶釜内径比值为 1.2,此时溶液体积约为 15 L。







#### 1.3 实验分析指标测量

功率测量采用扭矩法,实际的搅拌扭矩需要用负 载扭矩减去空载扭矩进行校准,搅拌物料所需总功率 等于内外桨功率之和,功率的计算为:

$$P = \frac{2\pi}{60} n (M_{\rm i} - M_0)_{\circ}$$
 (1)

式中:P为内外桨功率之和,W;n为转速, $r/\min$ ; $M_i$ 为 负载扭矩, $N \cdot m$ ; $M_0$ 为空载扭矩, $N \cdot m_o$ 

晶体粒度分布(crystal size distribution, CSD)和中 值粒径(D50)是结晶产物的重要衡量指标。其中晶体 粒度分布(CSD)表示不同粒径晶粒的相对数量;中值 粒径(D50)表示晶体的累计粒度分布百分数达到 50%时所对应的粒径。实验使用 Bettersize2600 激光 粒度分析仪对晶体粒径进行测量。考虑到 KCl 溶于水 但不溶于无水乙醇,故选择无水乙醇作为分散剂。

晶体形态是由晶面围成的各种不同的几何形态, 理想的氯化钾晶体形态是由几个平滑的晶面围成的立 方体。实验使用 DMM-900C 正置金相显微镜对结晶 晶粒进行形貌观察。

# 2 结果与讨论

#### 2.1 外桨转速对降温结晶的影响

降温结晶过程中溶质从溶液中析出,涉及到传质 与传热过程。传统搅拌结晶器一般采用单轴搅拌。考 虑到双轴搅拌在低转速下就能促进传质和传热的特 性,对比分析了单轴搅拌与具有不同外桨转速的双轴 搅拌的晶体结晶情况。图4展示了内桨转速为200 r/ min,外桨转速分别为0,10,20,30 和40 r/min 时的晶 粒形貌。







从图中可以看出,外桨转速为0即单轴搅拌时,结 晶晶粒大小较为均匀,但颗粒整体偏小。当外桨低速 转动时,粒径较小且大小不一,形状不规则;当外桨转 速升至 30 r/min 的过程中,晶粒逐渐变大,晶型也变 得规则并向立方形晶体发展;当外桨转速从 30 r/min 继续增大至 40 r/min 时,发现晶体的粒度反而开始变 小,虽然个别晶体粒径较大,但是碎晶明显增多。

图 5 给出了不同外桨转速下的晶体粒度分布。在 外桨低转速时,晶体尺寸差距较大,即粒径分布的离散 度较大。转速达到 30 r/min 时粒度最大且均匀,效果 最好。外桨的加入会促进溶液的混合,使釜内各个位 置的浓度更加均匀,促使晶体生长;但一定程度上也增 加了晶体与搅拌桨、器壁碰撞的概率,使碎晶增多。图 6展示了不同外桨转速下晶粒的中值粒径与体积比功 率。图中可知,晶体的平均粒径在单轴搅拌时最小,而 体积比功率在单轴搅拌和外桨转速较低时相对较小, 但在 20 r/min 之后外桨功率开始迅速增大。在 30 r/ min 时所得晶体粒径最大,但考虑到能耗问题,认为本 实验中外桨转速取 20 r/min 时较适用于结晶操作。







图6 不同外桨转速下晶粒的中值粒径 与外桨体积比功率

Figure 6 Median crystal size and volumetric specific power at different outer blade speeds

### 2.2 内桨转速对降温结晶的影响

双轴搅拌过程中,外桨起到刮壁防沉积作用,内桨 则对循环起到主要作用。其中,内桨转速又是影响流 场均匀性的重要参数。实验分别考察了外桨转速为 20 r/min,内桨转速为100,150,200,250,300 和350 r/ min 时,内外桨同转时晶体的粒度分布情况与形貌特 征,如图7 所示。从图7 可以看出,随内桨转速升高, 晶粒先变大再减小,晶型也逐渐变得规则。



(d) 转速250 r/min

(e) 转速300 r/min

(f)转速350 r/min

图7 不同内桨转速下的晶粒形貌

Figure 7 Crystal morphology at different rotational speeds of inner blade

图 8 为不同内桨转速下的晶体粒度分布情况。随着内桨转速从 100 r/min 增加到 350 r/min,晶体的中值粒径先增加后减小,在 300 r/min 时达到最大。主

要是由于内桨转速较小时,析出的晶体大多沉在釜底, 与溶液接触不充分,阻碍了晶体的生长;随着搅拌转速 的增大,溶液混合更均匀,晶体分散在釜内各处,析出 的溶质附着在已有的晶体上,促进晶体生长;当晶体增 长到一定限度时,此时再增加搅拌转速,由桨叶引起的 高冲击碰撞使晶体破碎,促使二次成核<sup>[7]</sup>。但是由于 高转速下溶液的过饱和度分布更加均匀,晶体悬浮状 态更好,因此即便二次成核明显,但晶体的生长速率仍 保持在较高水平,粒度分布相较低转速下更加集中。 这也与 Li 等<sup>[8]</sup>的研究一致,他们发现在转速从 0 增加 到 200 r/min 的过程中,蛋白质结晶的过饱和耗尽速 率得到加快,产率提高,但得到的蛋白质晶体尺寸变 小。此外,通过 Rane<sup>[9]</sup>和 Sulttan<sup>[10]</sup>等人的研究发现, 晶粒粒径随着转速的增加先增大后减小,而当转速增 大到一定程度时,增加转速对粒度分布几乎没有影响。 因此课题组不再继续探究更高转速下的结晶情况。





结晶过程中,内桨单位体积比功率随转速升高而 增加,但在低转速下功率消耗较低且变化不大,当转速 达到某一值后,功率增速明显变快,如图9所示。分析 认为虽然外桨起到一定的辅助悬浮作用,但低转速下 仍旧无法使晶体颗粒完全悬浮起来,颗粒大多沉积在 釜底,因此在搅拌过程中内桨受到颗粒的阻碍作用较 少,消耗功率低。综合耗能与粒径分布,本实验最佳内 桨搅拌转速应该在250~300 r/min 之间。

#### 2.3 内桨桨型对降温结晶的影响

降温结晶操作中,搅拌桨剪切力不宜过强,以避免 过多的二次成核,导致晶体颗粒较小或粒径分布离散 度较大,同时还要考虑剪切力对溶液均匀度的强化作



# 图9 不同内桨转速下晶体中值粒径与 内桨体积比功率



用。桨型的选择上,高绍楠<sup>[11]</sup>发现轴流桨促结晶效果 好于混流桨好于径流桨。而 Akrap<sup>[12]</sup>在对硼砂结晶的 研究指出,虽然轴向流在形成大颗粒方面有一定优势, 但径向流场却能使颗粒的形状更加规则。

实验分别选取推进式搅拌桨(Propeller,属于轴流 桨)、6 直叶涡轮桨(RT,属于径流桨)以及 6 斜叶涡轮 桨(PBT,属于混流桨)进行探究,3 种桨型的桨径一 致,均为(1/2) T 即 13 cm。内桨转速 300 r/min、外桨 转速 20 r/min 时 3 种内桨产生的晶粒形貌如图 10 所 示,此时内外桨同转。从图中可以看出,使用 RT 桨搅 拌得到的晶体形貌明显不同于 Propeller 桨和 PBT 桨, 前者晶体呈椭球形,碎晶较多,后 2 者晶体呈立方形, 且晶体粒度相近。

图 11 和图 12 分别给出了 3 种内桨在不同转速下 的晶体中值粒径及体积比功率消耗情况。可以看出: Propeller 桨对晶体的影响与 PBT 桨相近,虽然 RT 桨 在低转速下就能达到较好的效果,但其晶型不完整,并 且消耗功率远大于另 2 种桨型。分析认为径流桨在低 转速下更容易使溶液混合均匀,使晶体悬浮,生长速率 加快。但剪切力在一定程度上会破坏晶体的形貌,导 致晶粒从立方形变为椭球形。从大颗粒上掉落的碎晶 又作为新的晶核开始生长,使整体粒度偏小,因此 RT 桨在结晶场合不具优势;PBT 桨在低转速时更具有优 势;Propeller 桨则在高转速下具有更强的适应性,且消 耗功率最小。



(a) 推进式搅拌桨

(b) 6直叶涡轮桨

(c) 6斜叶涡轮桨





图 11 3 种桨型下不同转速的中值粒径 Figure 11 Median particle size of three agitator types at different speeds





#### 2.4 搅拌模式对降温结晶的影响

相较于传统的单轴搅拌器,同心双轴搅拌器的外 桨可以独立转动,能有效强化溶液结晶的传质传热过 程。此外,独立转动的外桨可以与内桨搭配,使得双轴 搅拌系统具有内外桨同转以及内外桨反转2种搅拌模 式。图13为内桨300 r/min,外桨20 r/min 同转与反 转下的晶体形貌。可以看出搅拌模式对晶体的影响非 常大。同转时晶体粒度较大,形貌规则并且粒度均匀; 反转时晶粒较小,且几乎均为碎晶。这是因为反转时 2股相反方向的旋流交叉碰撞,晶体颗粒随着流体运 动,无序的运动增加了碰撞概率,使结晶产物中几乎没 有完整的晶体。



(a) 内外桨同转

(b) 内外桨反转

图 13 不同搅拌模式下的晶粒形貌 Figure 13 Crystal morphology under different stirring modes

相同转速下,内外桨同转时的粒度分布曲线离散 度更小,同时中值粒径也表现得更大,如图 14 所示。 同转时随转速升高粒径呈现出先增大后减小的趋势, 反转时在低转速下中值粒径就已达到最大,且随着内 桨转速的提高,粒径逐渐减小,如图 15 所示。这主要 是因为反转时内桨产生的涡旋与外桨产生的涡旋交 叉,虽然增加了传质速率,但是也增加了晶体碰撞的概 率,使晶体破碎。从图中也能看出,反转时粒度分布曲 线离散度更大,同转时粒度更加集中。随着转速增加, 同转和反转内桨的体积比功率都有着上升的趋势,反 转时内桨消耗的功率要高于相同转速时同转消耗的功 率。由于外桨转速固定,因此其功率变化不大。因此 不管从结晶产物本身来看还是从耗能角度看,反转模 式都不适用于结晶过程。



图 14 不同搅拌模式下晶体粒度分布





图 15 不同搅拌模式下晶体中值粒径与体积比功率

Figure 15 Volumetric specific power under different stirring modes

## 2.5 晶体成核与生长模型

早在 20 世纪 70 年代, Randolph 和 Larson<sup>[13-14]</sup> 就 根据粒数衡算与晶体粒数密度的基本原理,构建出产 品的粒度分布情况和结晶釜的结构参数之间的关系, 并应用于工业结晶的过程当中。实验中采用 Bettersize2600 激光粒度分析仪对样品的粒数分布进行 测定,再通过式(2)计算样品的粒数密度:

$$N_i = \frac{M_{\rm T} \Delta V_i}{k_{\rm u} \rho \left(L\right)^3 \Delta L_i} \,^{\circ} \tag{2}$$

式中: $N_i$ 为粒数密度,m<sup>-4</sup>; $M_T$ 为晶体悬浮密度,kg・m<sup>-3</sup>; $\Delta V_i$ 为晶体在第*i*个区间的体积分布; $k_x$ 为晶体体积形状因子; $\rho$ 为晶粒的密度,kg・m<sup>-3</sup>;L为晶体在第

i个区间的平均粒度,m; $\Delta L_i$ 为第i个区间的宽度,m。

为推导粒数衡算,作如下假设:①结晶釜内部已经 到理想状态,釜内颗粒处于均匀悬浮状态,各位置处的 粒度分布一致;②忽略结晶过程中晶粒的破碎与聚集 过程;③晶体的生长与自身粒度无关。考虑到上述假 设,则粒数衡算方程式可以简化为式(3)<sup>[15]</sup>:

$$\ln N_i = \ln N_0 - \frac{L}{G\tau^\circ} \tag{3}$$

式中: $N_0$ 为晶核粒数密度,m<sup>-4</sup>;G为晶体生长速率,m·s<sup>-1</sup>; $\tau$ 为停留时间,s。

通过粒度仪对结晶产物进行测量,得到不同粒度 区间的晶体分布含量;再利用式(2)求得各粒度区间 的晶体粒数密度,代入降温至40 ℃时的时间 $\tau$ ,构造 ln  $N_i$ 与L的关系曲线,如图 16 所示。当晶体粒径小于 200 µm 时,可能是由于二次成核的存在,曲线呈现弯 曲状态;在晶体粒径大于 200 µm 时,粒数密度与粒径 为线性关系,这与齐莹莹<sup>[16]</sup>对磷酸一铵的研究一致。 此时直线的截距为 ln  $N_0$ ,斜率即为 – 1/ $G\tau$ ,由此可以 求得该工况下晶核的粒数密度  $N_0$ 和生长速率 G。晶 体的成核速率为:

$$B_0 = GN_0 \, \circ \tag{4}$$

式中, $B_0$ 为晶体成核速率, $\mathbf{m} \cdot \mathbf{s}^{-1}$ 。



distribution function of KCl

通过以上方法测得不同转速下的氯化钾晶体粒数 密度、成核速率与生长速率,见表3。通过测量不同质 量分数的氯化钾溶液密度拟合得到氯化钾溶液的质量 分数-密度关系曲线,用符号 C 表示溶液质量分数,拟 合后得质量分数-密度关系式为:  $C = 149.15\rho - 148.33$ , $R^2 = 0.988$ ,拟合情况较好,如图 17 所示。溶 液的过饱和浓度通过测量密度求得,进而计算得到该 温度下的过饱和度。





Figure 17 Mass fraction-density relationship of KCl

|--|

Table	3	Parameters	at	different	speeds	
-------	---	------------	----	-----------	--------	--

转速 n/	晶核粒数密度	生长速率	成核速率
$(\mathbf{r} \cdot \min^{-1})$	$N_0 / (\mathrm{m^{-1}}\cdot\mathrm{m^{-3}})$	$G/(\mathbf{m} \cdot \mathbf{s}^{-1})$	$B_0/(m \cdot s^{-1})$
150	2.30E + 19	2.11E-08	4.86E + 11
200	2.22E + 19	2.59E-08	5.75E + 11
250	2.29E + 19	2.25 E - 08	5.15E + 11
300	2.15E + 19	2.47 E - 08	5.31E + 11
350	2.40E + 19	2.84E - 08	6.82E +11

工业上一般使用经验公式<sup>[17]</sup>来计算氯化钾结晶的成核速率和生长速率:

$$B_0 = K_m (\Delta C)^m; \tag{5}$$

$$G = K_g (\Delta C)^g_{o} \tag{6}$$

式中: $K_m$ 为成核速率常数, $K_g$ 为生长速率常数, $\Delta C$ 为 过饱和度,m为成核级数,g为生长级数。

使用 MATLAB 对不同转速下的成核、生长速率与 溶液过饱和度参数进行回归计算,得到氯化钾成核与 生长的经验公式,见式(7)~(8),这与 Qian 等<sup>[18]</sup>的 结果类似。

$$B_0 = 3.25 \times 10^{11} (\Delta C)^{0.372}; \tag{7}$$

$$G = 1.53 \times 10^{-8} (\Delta C)^{0.326}$$
(8)

从式中可以看出,氯化钾结晶过程中,晶体的生长

速率与成核速率都与溶液的过饱和度成正比。成核速 率常数大于生长速率常数、成核级数大于生长级数,这 说明过饱和度对晶体成核的影响更大,通过控制结晶 过程的饱和度能有效地控制成核过程。

## 3 结论

以晶体特征和体积比功率特性为衡量指标,考察 了双轴搅拌器及其运行参数和结构参数对降温结晶的 影响,确定适用于降温结晶的适宜参数组合,主要结论 如下:

 同心双轴搅拌所得到的晶体粒径显著高于单 轴搅拌,并且随着外桨转速的升高,存在一个最佳转速 使晶体的中值粒径达到最大;但由于外桨加入,晶体粒 度分布离散度变大。

2)内桨转速、桨型对晶体粒径形貌和离散情况均 有影响。随内桨转速的增加,晶体粒径先增加后减小, 存在优化转速使晶体粒径达到最大。混流式和轴流式 搅拌桨在结晶操作中表现均好于径流式搅拌桨,径流 桨由于剪切作用较强,会严重破坏晶体的形貌,因此其 在结晶操作中的性能差于混流与轴流式内桨。

3)内外桨反转时涡流交叉能有效提高传质效率, 但同时也会大大增加晶体之间以及晶体与器壁、搅拌器之间的碰撞概率,碰撞导致的晶体破碎远大于传质强化导致的快速生长,且内外桨反转时消耗的体积比功率更高,因此反转模式不适用于结晶过程,推荐同转模式。

 4)实验测得了不同转速下的晶体动力学参数,回 归建立了氯化钾成核速率公式与生长速率公式,从而 为工业结晶设计提供了参考。

#### 参考文献:

- [1] 王静康.工业结晶技术前沿[J].现代化工,1996(10):15-18.
- [2] 胡明南. 湿法萃取磷酸中高效搅拌装置的研究、开发及应用[J].
  磷肥与复肥,1999(5):3-6.
- [3] JIANG S F, ZHANG Y D, LI Z B. A new industrial process of NaHCO<sub>3</sub> and its crystallization kinetics by using the common ion effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360:740 - 749.
- [4] BORJI A, BORJI F E, JOURANI A. Industrial crystallization: modeling of sucrose crystal growth[J]. Materials Today: Proceedings, 2021,37:4007-4011.
- [5] OREHEK J, TESLIC D, LIKOZAR B. Continuous crystallization processes in pharmaceutical manufacturing: a review [J]. Organic

Process Research & Development, 2020, 25(1):16-42.

- [6] 何西峰.搅拌结晶过程的实验研究与数值模拟[D].上海:华东理 工大学,2019:13-14.
- [7] ANISI F, KRAMER H J M. Crystallization kinetics in an airlift and a stirred draft tube crystallizer; secondary nucleation models revisited
  [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2018, 138:200 211.
- [8] LI X Y, HENG J Y Y. The critical role of agitation in moving from preliminary screening results to reproducible batch protein crystallisation [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2021, 173;81-88.
- [9] RANE C V, EKAMBARA K, JOSHI J B, et al. Effect of impeller design and power consumption on crystal size distribution[J]. AIChE Journal, 2014,60(10):3596-3613.
- [10] SULTTAN S, ROHANI S. Coupling of CFD and population balance modelling for a continuously seeded helical tubular crystallizer[J]. Journal of Crystal Growth, 2019, 505:19 - 25.
- [11] 高绍楠.结晶反应器搅拌桨型优化[D].北京:北京化工大学, 2013:41-43.

- [12] AKRAP M, KUZMANI N, KARDUM J P. Impeller geometry effect on crystallization kinetics of borax decahydrate in a batch cooling crystallizer[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2012, 90 (6):793-802.
- [13] RANDOLPH A D, LARSON M A. Transient and steady state size distributions in continuous mixed suspension crystallizers [J].
   AICHE Journal, 2010, 8(5):639-645.
- [14] RANDOLPH A D, LARSON M A. Particulate processes [J].
  Chemical Engineering Education, 1989, 23(4):214 227.
- [15] 朱振兴.硫酸铵结晶过程的研究及其固-液多相流的计算流体力 学研究[D].天津:天津大学,2008:107-121.
- [16] 齐莹莹. 磷酸一铵结晶热力学、动力学及工艺优化[D]. 天津:天 津大学,2016:44-53.
- [17] 保英莲,张志强.光卤石分解制取 KCl 结晶过饱和度影响的研究 [J].盐业与化工,2014,43(9):15-18.
- [18] QIAN R Y, FANG X S, WANG Z K. Supersaturation and crystallization kinetics of potassium chloride [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1989, 28(6):844-850.

