

## 五水硫酸铜晶体形态

晶体是内部结构的质点元（指原子、离子、分子等结构基元）作三维有序规则排列的固态物质。如果晶体生长环境良好，则可形成有规则的多面体外形，该多面体的面称为晶面。晶态是固体的热力学稳定状态。在给定的热力学条件下每一个化学组分确定的固相都具有一种确定的晶体结构，对于大分子晶体，当改变其结晶生成的物理环境时，可以形成不同晶系或晶习的晶体，即具有多晶形态的行为。

晶体结构是一个三维对称图案，而空间点阵就是从晶体结构中抽象出来的无限大的几何图象，它概括地、完整地描述了晶体结构基元空间分布的周期性，而非晶体的内部结构都不具有这种几何图象。晶体结构与晶体点阵是两个不同的概念，晶体结构是具有具体物质内容的空间点阵结构，晶体结构可示意为：

点阵 + 结构基元 → 晶体结构

### 1 杂质对晶体晶习影响的实验

由于原料五水硫酸铜含有一定量的杂质，因此在五水硫酸铜冷却结晶过程中，杂质会影响产品的晶习。

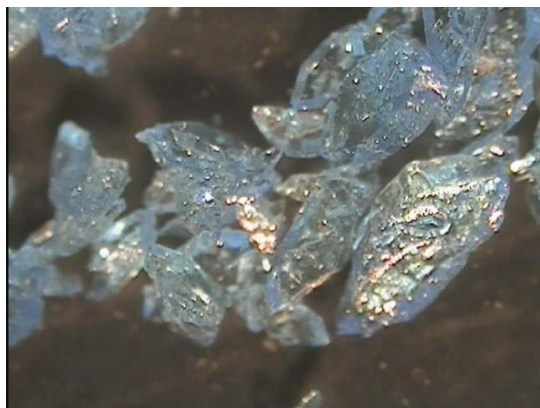
分析手段：取样通过电子显微镜观察并拍摄晶体。



a 加入钙离子得到的晶体



b 加入锰离子得到的晶体



c 加入锌离子得到的晶体



d 通过厂家原料得到的晶体



e 重结晶工艺产品

图 1 含有不同杂质的结晶产品的电子显微镜照片（电子显微镜倍数为 20 倍）

从电子显微镜的照片可以看到，通过重结得到的晶体多为正方体，晶体的长厚比、长宽比较小；而通过厂家原料获得晶体以及加入杂质离子的晶体多为平行六面体。

## 2 五水硫酸铜结晶工艺

### 2.1 结晶液起始浓度的影响

结晶液的起始浓度是影响结晶产品粒度一个主要因素，可以通过改变蒸发过程中的蒸发水量，从达到对溶液起始浓度的控制。不同起始浓度下的五水硫酸铜结晶产品的粒度分布曲线图如图 2 所示。

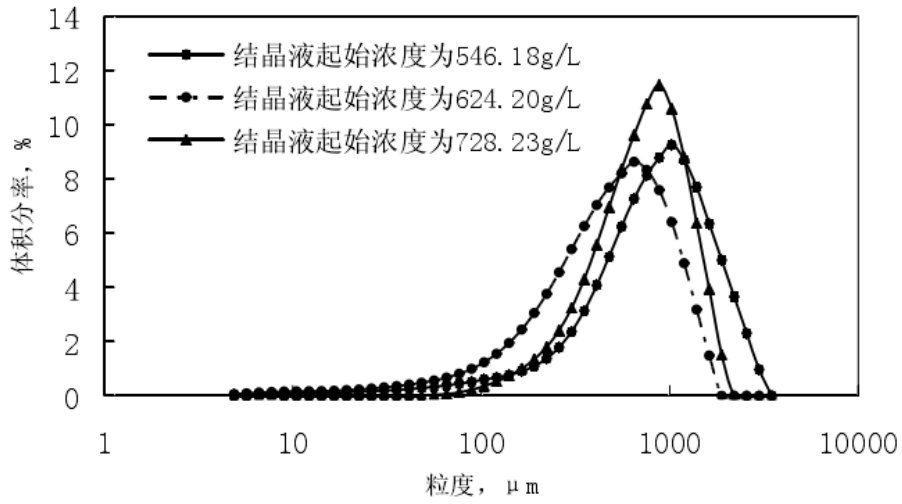
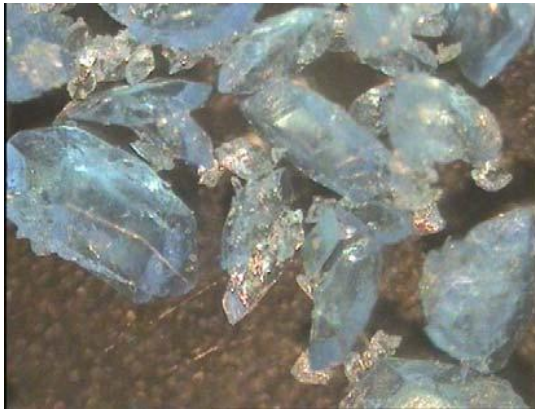
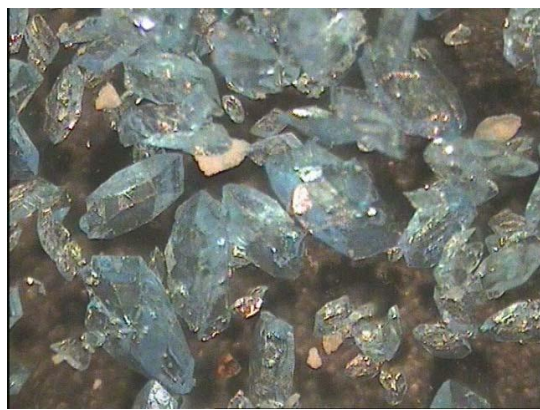


图 2 不同结晶液起始浓度下产品粒度分布曲线

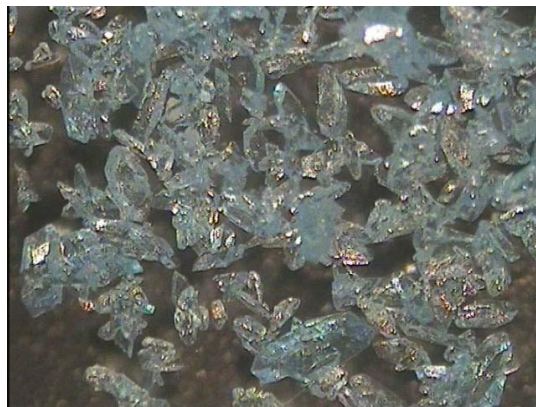
电子显微照片如图 3 所示：



a 结晶液起始浓度为 546.18 g/L



b 结晶液起始浓度为 624.20 g/L



c 结晶液起始浓度为 728.23 g/L

图 3 不同结晶液起始浓度结晶产品电子显微镜照片（放大倍数为 20 倍）

可以看出随硫酸铜溶液蒸发水量的增加，结晶液起始浓度升高，五水硫酸铜

结晶产品粒度随着起始溶液浓度增大而减小。这是因为通过五水硫酸铜的结晶动力学方程可知过饱和度较高时,产生过多的晶核,所以当结晶液初始温度过高时,初始过饱和度也比较大,产生了比较多的晶核,同时导致粒度比较小。

## 2.2 晶种的影响

加入晶种控制结晶的方法可以控制晶体的生长,获得粒度分布均匀的晶体。加晶种与不加晶种五水硫酸铜产品粒度分布曲线图及电子显微镜照片如图 4, 5 所示。

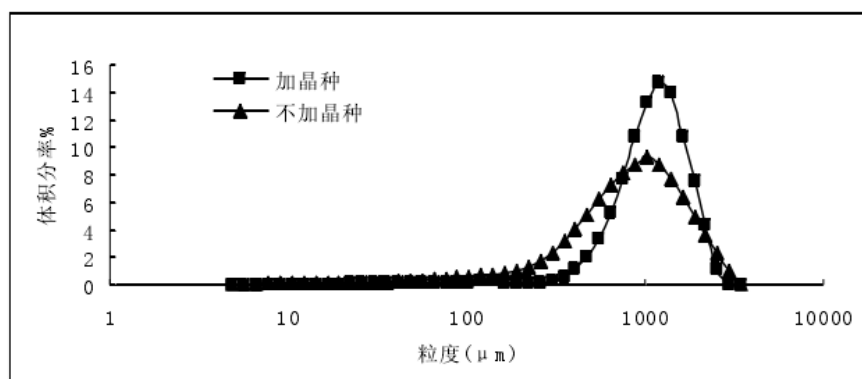
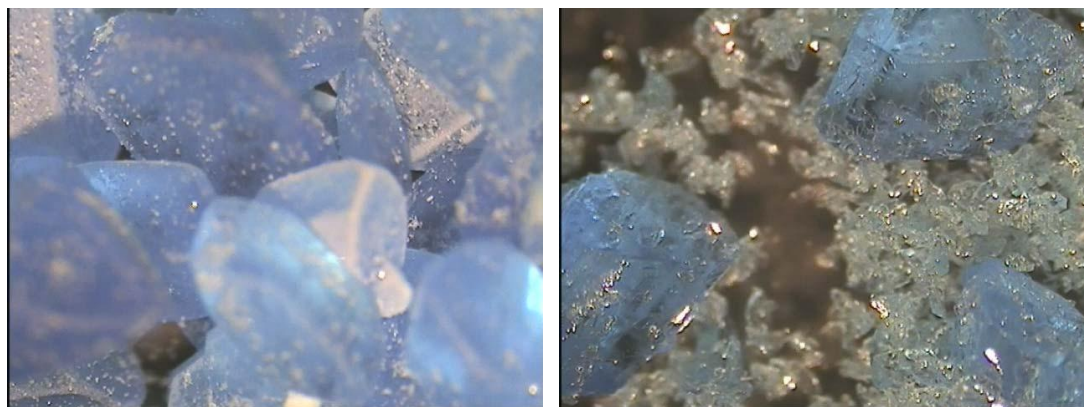


图 4 加晶种与不加晶种得到产品的比较



a 加晶种

b 不加晶种

图 5 加晶种与不加晶种产品电子显微镜照片(放大倍数为 20 倍)

## 2.3 降温速率的影响

结晶过程的推动力是过饱和度,过饱和度是控制结晶产品质量的关键,恒过饱和度和通常是结晶过程控制的追求目标。冷却结晶中的过饱和度的产生主要是靠降温来提供的。所以冷却速率大,则产生的过饱和度就大,其成核和生长推动力也增大。但是过快的冷却速率却会导致晶体成核过多,甚至聚结,所以要采取温和的降温速率。

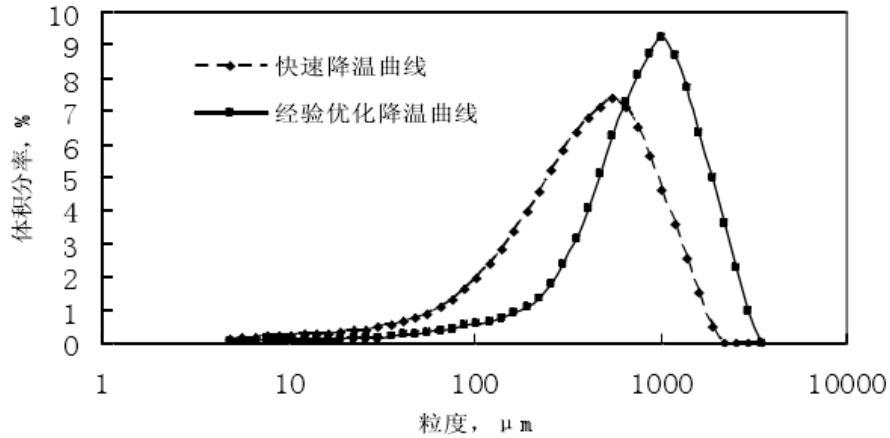
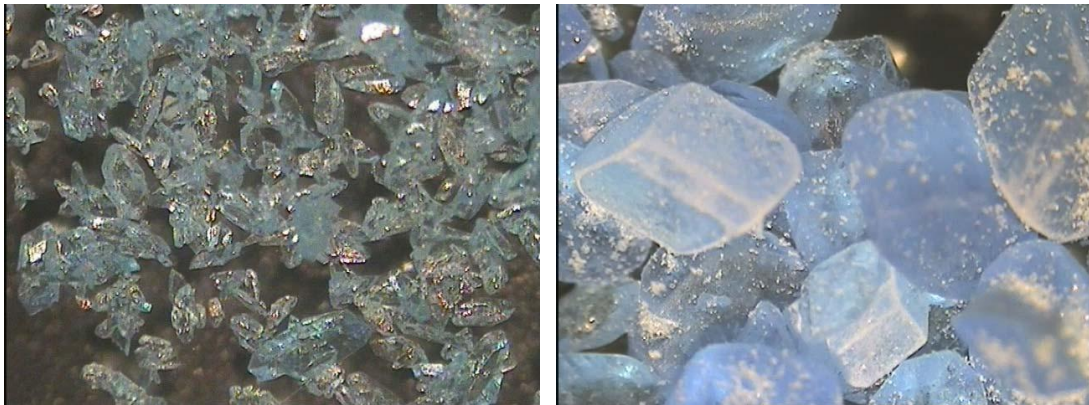


图 6 不同降温曲线的产品粒度分布对比



a 快速降温

b 经验优化降温

图 7 不同降温曲线的产品电子显微镜照片(放大倍数为 20 倍)

由于采用快速降温曲线降温时，成核速率较大，易发生爆发成核，所以晶体显得碎小。

#### 2.4 搅拌速率的影响

搅拌速度对整个结晶过程有着持续的影响，如成核、成长等。一方面，搅拌速率较低时，即不充分的微量混合发生时，溶液中的超溶解度的产生和分配受到了限制，可能引起晶体的聚结。另一方面，搅拌速率过高可能诱导出较高的超溶解度的发生率，这样结晶不能在固有的超溶解度下进行，会导致产品的粒度分布不均匀，也可能促进二次成核，使得成核速率增加，因此导致产品主粒度减小。

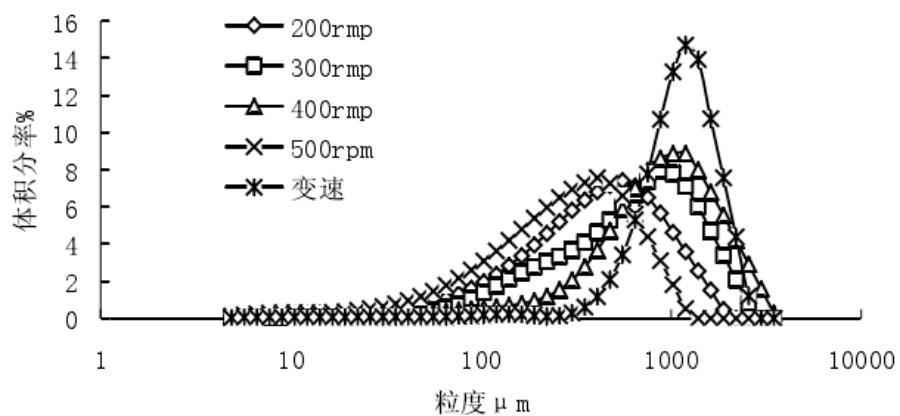


图 8 不同搅拌速率下的产品粒度分布对比



a 200 rpm



b 300 rpm



c 400 rpm



d 500 rpm



e 变速搅拌

图 9 不同搅拌速率下的产品电子显微镜照片(放大倍数为 20 倍)

### 2.5 实验室结晶产品与厂家产品质量对比

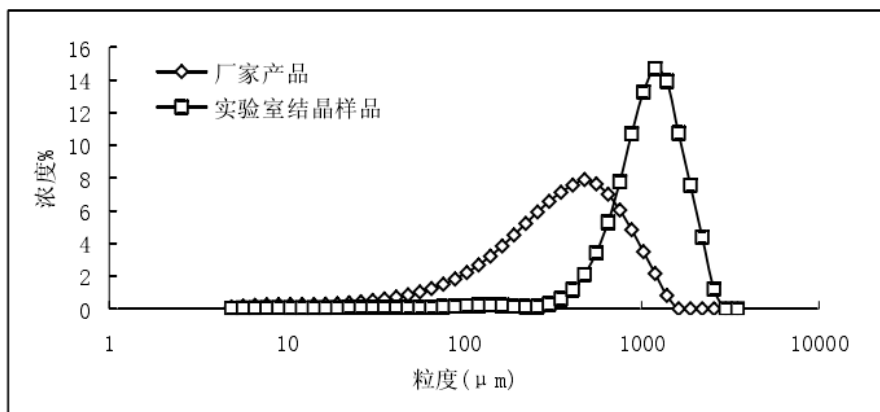
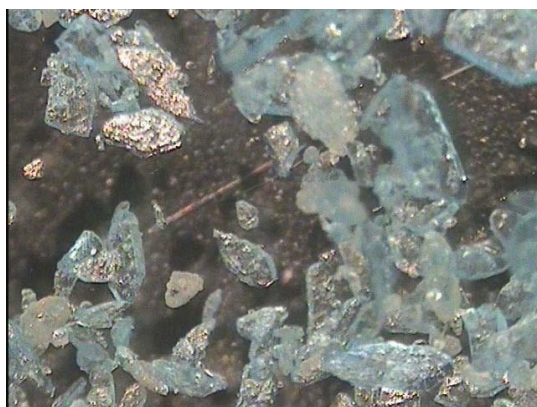


图 10 实验室结晶样品与厂家产品粒度分布对比



a 厂家产品



b 实验室结晶产品

图 11 实验室结晶样品与厂家产品电子显微镜照片(放大倍数为 20 倍)

### 参考文献

[1] 姜海洋. 五水硫酸铜冷却结晶过程研究[D]. 天津大学, 2007.