

# 工业季戊四醇水溶液介稳区性质测定

周玉新,王瑶,朱华娟

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室,湖北武汉430074)

**摘要:**研究了工业季戊四醇水溶液的介稳区性质,测定了工业季戊四醇在水溶液中的溶解度和过饱和度,获得了工业季戊四醇的介稳区宽度;同时研究了降温速度、搅拌速度对工业季戊四醇介稳区宽度的影响,并推算出工业季戊四醇的成核级数.实验结果表明:在水溶液中,工业季戊四醇的溶解度随温度的升高而逐渐增大;且温度越低,所对应的介稳区宽度越宽;受最大过饱和度和搅拌速度影响的成核级数与饱和温度几乎均没有关系,成核级数分别为2.36和0.26.

**关键词:**工业季戊四醇;介稳区;结晶

**中图分类号:**TQ 223.16 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2012.1.002

## 0 引言

季戊四醇是一种重要的有机化工原料,在树脂、涂料、化工、国防等部门有着广泛的应用<sup>[1]</sup>.在生产季戊四醇的工艺过程中,结晶是一个重要步骤<sup>[2]</sup>,从溶液中结晶必须产生浓度推动力才能进行,即溶液中溶质的含量要超过此温度下的平衡浓度,此时的溶液称为过饱和溶液<sup>[3]</sup>.以溶液自发形成晶核时的温度和浓度作图,可得到过饱和度曲线.过饱和度曲线与溶解度曲线之间的区域称为介稳区.溶质的介稳区性质对结晶过程有着重要的意义<sup>[4]</sup>;在结晶器的设计中,要求具备物系的介稳区宽度的数据,作为设计中选择适宜的过饱和度的依据,并作为一个界限,以防止操作进入不稳定区,使结晶产品质量恶化<sup>[5-7]</sup>;除此以外,介稳区宽度还与成核机理的探讨联系起来,从而使介稳区宽度的测定具有更加重要的意义.所以研究工业季戊四醇的介稳区性质有着重要的现实意义.

本实验在水溶液中测定工业季戊四醇的介稳区宽度;并以水溶液为例,研究了降温速度、搅拌速度对介稳区宽度的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 实验理论原理

溶液的过饱和度与介稳区宽度的关系为:

$$\Delta C_{\max} = \left( \frac{dc}{dt} \right) \cdot \Delta T_{\max} \quad (1)$$

式中, $\Delta C_{\max}$ :溶液的最大过饱和度, $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $C$ :溶液的饱和质量浓度, $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $\Delta T_{\max}$ :介稳区宽度的最大值,也即最大过冷度, $^{\circ}\text{C}$ .

由经典成核理论,成核速度可由下式表达:

$$B_0 = K_0 \cdot \Delta C_{\max}^m \cdot N^n \quad (2)$$

式中, $B_0$ :成核速度, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{min})$ ;  $K_0$ :成核速度常数;  $N$ :搅拌速度, $\text{r}/\text{min}$ ;  $m$ :受最大过饱和度影响的成核级数;  $n$ :受搅拌速度影响的成核级数.

根据经典成核理论成核速度<sup>[3]</sup>可以表示为过饱和度的产生速度:

$$B_0 = q \cdot b \quad (3)$$

式中, $q$ :溶液冷却 $1^{\circ}\text{C}$ 时每单位质量的溶液结晶出溶质晶体的质量, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot ^{\circ}\text{C})$ ;  $C$ :降温速度, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;

$q$ 为结晶固体和溶液浓度变化的函数:

$$q = \varepsilon \cdot \left( \frac{dC}{dT} \right) \quad (4)$$

式中, $\varepsilon$ 为物系常数.

将式(1)、(3)、(4)代入式(2)可得:

$$\varepsilon \cdot \left( \frac{dC}{dT} \right) \cdot b = \quad (5)$$

$$K_0 \cdot \varepsilon \cdot \left( \frac{dC}{dT} \right)^m \cdot N^n \cdot (\Delta T_{\max})^m$$

两边取对数,得到:

$$\ln b = K + m \ln(\Delta T_{\max}) + n \ln N \quad (6)$$

其中

$$K = (m-1) \ln \left( \frac{dC}{dT} \right) - \ln \varepsilon + \ln K_0 \quad (7)$$

当取一定的搅拌速度时,式(7)简化为

$$\ln b = K_1 + m \ln(\Delta T_{\max}) \quad (8)$$

同理,取一定的降温速度,式(7)简化为:

$$\ln N = K_2 - \frac{m}{n} \ln(\Delta T_{\max}) \quad (9)$$

$\ln b$ 、 $\ln N$  都可以与  $\ln(\Delta T_{\max})$  作图得到一条直线,由直线的斜率可以计算成核级数。

### 1.2 实验原料

实验原料工业季戊四醇(纯度为 95 %)由湖北宜化集团股份有限公司提供。

### 1.3 实验装置

工业季戊四醇介稳区测定采用恒温液体石蜡浴作为加热介质加热待测溶液,其实验装置见图 1。玻璃恒温槽外用黑纸包裹,仅留下光源射入孔和观测孔。

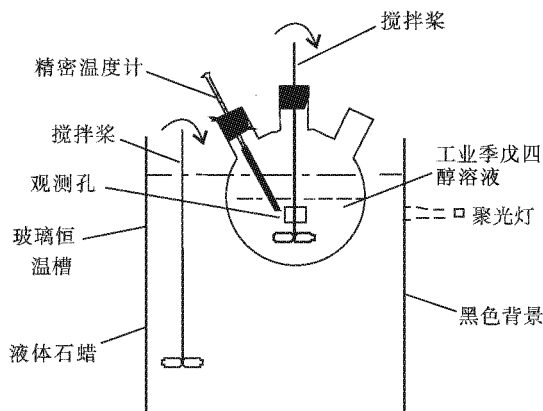


图 1 介稳区测定装置图

Fig. 1 Device of measuring meta-stable zone

### 1.4 测定方法

溶解度的测定采用传统的溶解-平衡法,测定平衡液相质量浓度,本实验用二苯叉法测定<sup>[8]</sup>;过饱和度的测定采用传统方法,即利用初生晶核对光的散射作用即丁达尔效应测定。为模拟工业装置结晶情况,在加入晶种的条件下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 在水溶液中的溶解度

工业季戊四醇在水溶液中的溶解度的测定结果见图 2。

由图 2 可知,季戊四醇的溶解度随温度的升高而逐渐增大,说明季戊四醇具有正溶解度,当溶解在尚未饱和的溶液中时会吸收热量。物质的溶解度特性对于选择结晶方法有相当大的影响。对于季戊四醇的溶解度特性,选择的结晶方法就是冷却热饱和溶液法。

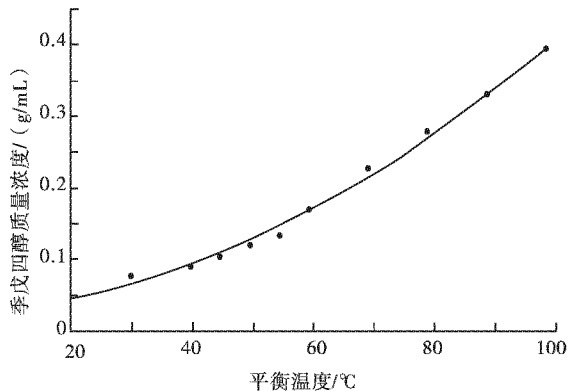


图 2 工业季戊四醇在水溶液中的溶解曲线

Fig. 2 Solubility of industrial pentaerythritol in aqueous solution

### 2.2 在水溶液中的过饱和度和介稳区

过饱和度的测定条件为:搅拌器转速 400 r/min;每次加入晶种 0.08 g, 粒径 250 ~ 380  $\mu\text{m}$ ;降温速度 0.30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。测定温度范围 45 ~ 70  $^{\circ}\text{C}$ 。测定结果见图 3。

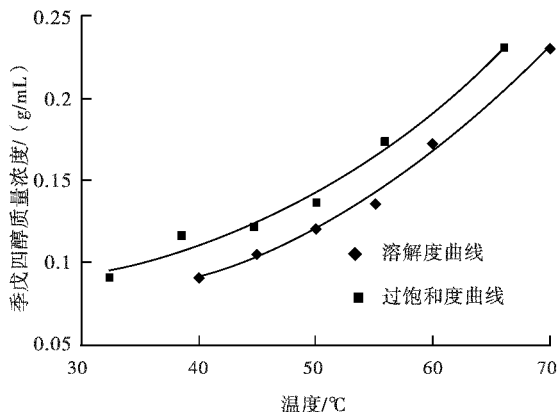


图 3 工业季戊四醇在水溶液中的过饱和度曲线和介稳区

Fig. 3 Super-saturation curves and meta-stable zone of industrial pentaerythritol in aqueous solution

图 3 中,下方的曲线是物质的溶解度曲线,上方的曲线是过饱和度曲线,二者之间所夹区域即为介稳区,介稳区的宽度,即饱和温度与过饱和度对应的温度之差。工业上若需要得到颗粒大的结晶产品,选择结晶工艺条件都是控制在此区域中进行。从图中还可知,温度越低,季戊四醇的溶解度越小,所对应的介稳区宽度越宽;温度越高,季戊四醇的溶解度越大,所对应的介稳区宽度越窄。这是因为高温时季戊四醇浓度高,溶质分子间的距离也随之缩短,有利于促进它们之间碰撞结合成晶核;且温度越高,溶液的粘度越小,分子之间的相互运动也越快,形成晶核的几率也越大;此外温度越高,反应的活化能增大,也可促进新晶核的生成,介稳区就越窄。

### 2.3 降温速率对介稳区宽度的影响

本实验研究了降温速度对介稳区宽度的影响. 介稳区的宽度即饱和温度与过饱和度对应的温度之差. 测量在搅拌器转速 = 400 r/min 下进行. 结果见图 4.

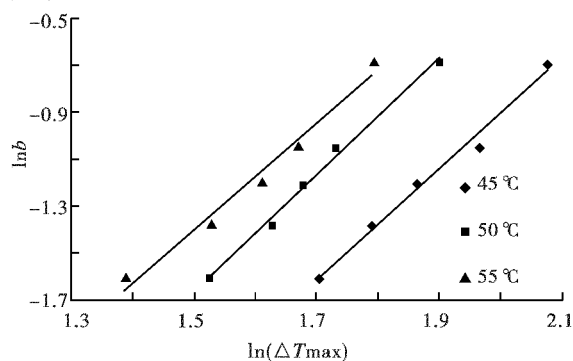


图 4 降温速度与介稳区宽度关系图

Fig. 4 Relationship between cooling rate and meta-stable zone width

图 4 中  $b$  是降温速率, 直线的斜率为  $m$ , 为受最大过饱和度影响的成核级数. 在不同的饱和温度下, 降温速度越大, 介稳区宽度就越宽, 这是因为增大降温速度, 溶质在短时间内经过成核温度区域, 不利于物质稳定缓慢的成核, 但如果温度降低到不稳区以后, 将有细小杂乱的晶体迅速的生长出来. 结合式(8)推导出降温速度与介稳区宽度的关系式, 分别拟合不同温度下降温速度与介稳区宽度的关系式如下:

$$45\text{ }^{\circ}\text{C}: \ln b = 2.35 \ln(\Delta T_{\max}) - 5.16 \quad (10)$$

$$50\text{ }^{\circ}\text{C}: \ln b = 2.48 \ln(\Delta T_{\max}) - 5.39 \quad (11)$$

$$55\text{ }^{\circ}\text{C}: \ln b = 2.26 \ln(\Delta T_{\max}) - 4.179 \quad (12)$$

在不同的饱和温度下, 所得的  $\ln b$  与  $\ln(\Delta T_{\max})$  的线性关系大致平行. 因此说明工业季戊四醇溶液成核过程中, 受最大过饱和度影响的成核级数与饱和温度几乎没有关系, 取三条直线斜率的平均值, 得到  $\bar{m} = 2.36$ . 则受最大过饱和度影响的成核级数为 2.36.

### 2.4 搅拌速度对介稳区宽度的影响

搅拌速度对介稳区宽度的影响测量条件为在固定降温速度  $b = 0.30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  下进行. 测定结果见图 5.

从图 5 可知, 在不同的饱和温度下, 随着搅拌速度的增大, 介稳区宽度逐渐变窄. 原因是因为增大搅拌速度, 分子间的相互碰撞越容易发生, 形成晶核的几率就更大. 结合式(9)推导出降温速度与介稳区宽度的关系式, 分别拟合不同温度下降温速度与介稳区宽度的关系式如下:

$$45\text{ }^{\circ}\text{C}: \ln N = 24.23 - 9.82 \ln(\Delta T_{\max}) \quad (13)$$

$$50\text{ }^{\circ}\text{C}: \ln N = 22.07 - 9.64 \ln(\Delta T_{\max}) \quad (14)$$

$$55\text{ }^{\circ}\text{C}: \ln N = 21.51 - 9.68 \ln(\Delta T_{\max}) \quad (15)$$

在不同的饱和温度下,  $\ln N$  与  $\ln(\Delta T_{\max})$  的线性关系大致平行, 说明在结晶的成核过程中, 受搅拌速度影响的成核级数与饱和温度也几乎没有关系. 由前算出  $\bar{m} = 2.36$ ;  $n$  为受搅拌速度影响的成核级数,  $\frac{m}{n}$  为直线斜率的负数, 可得到  $\bar{n} = 0.26$ , 则受搅拌速度影响的成核级数为 0.26.

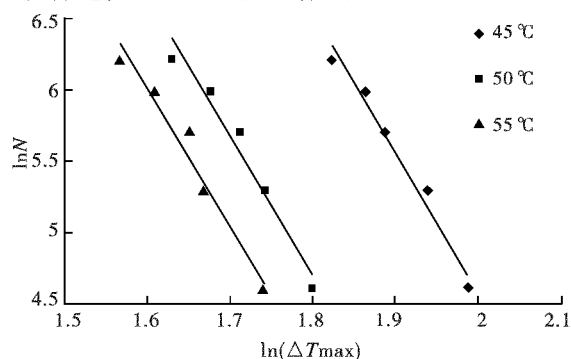


图 5 搅拌速度与介稳区宽度关系图

Fig. 5 Relationship between stirring rate and meta-stable zone width

## 3 结 语

a. 用二苳叉法测得工业季戊四醇的溶解度, 得出在水溶液中, 工业季戊四醇的溶解度随温度的升高而逐渐增大.

b. 用目测法测定了工业季戊四醇的过饱和度和, 过饱和度曲线与溶解度曲线之间的区域就是介稳区, 温度越低, 所对应的介稳区宽度越宽.

c. 结合经典成核理论推导的降温速度与介稳区宽度的关系式, 在搅拌速度  $N = 400\text{ r}/\text{min}$  的条件下, 测量降温速度对介稳区宽度的影响. 结果表明, 受最大过饱和度影响的成核级数与饱和温度几乎没有关系. 通过实验数据拟合降温速度与介稳区宽度的关系式, 得到此成核级数的平均值为 2.36. 50 °C 下, 降温速度与介稳区的关系式为:

$$\ln b = 2.48 \ln(\Delta T_{\max}) - 5.39$$

d. 结合经典成核理论推导的搅拌速度与介稳区宽度的关系式, 在降温速度  $= 0.30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的条件下, 测量了搅拌速度对介稳区宽度的影响. 结果表明, 受搅拌速度影响的成核级数与饱和温度几乎没有关系. 通过实验数据拟合搅拌速度与介稳区宽度的关系式, 得到此成核级数的平均值为 0.26. 50 °C 下, 搅拌速度与介稳区的关系式为:

$$\ln N = 22.07 - 9.64 \ln(\Delta T_{\max})$$

(下转第 52 页)