

文章编号: 1674-2869(2016)03-0213-05

# 降温模式对磷酸一铵结晶动力学的影响

罗 影<sup>1,2</sup>, 龙秉文<sup>1,2</sup>, 钱子隆<sup>1,2</sup>, 范益堃<sup>1,2</sup>, 柯文昌<sup>1,2</sup>, 丁一刚<sup>1,2\*</sup>

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学), 湖北 武汉 430074

**摘 要:** 冷却结晶是磷酸一铵生产过程中重要的分离提纯步骤. 研究了线性降温、自然降温、先恒温再降温以及阶梯降温四种不同降温模式下磷酸一铵的结晶过程, 建立了描述该过程的模型, 并通过测定结晶过程的浓度衰减数得到了四种模式下的磷酸一铵的生长动力学参数. 结果表明, 不同降温模式下的磷酸一铵的生长级数都为1, 但是质量沉积常数受降温模式影响较大, 其中自然降温下质量沉积常数的值最大. 所得晶体的粒径分布结果也表明线性降温模式下磷酸一铵晶体的平均粒径最大.

**关键词:** 磷酸一铵; 结晶; 降温模式; 结晶动力学

中图分类号: TQ126.39 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.03.002

## Effect of Cooling Mode on the Growth Kinetics of Mono-Ammonium Phosphate

LUO Ying<sup>1,2</sup>, LONG Bingwen<sup>1,2</sup>, QIAN Zilong<sup>1,2</sup>, FAN Yikun<sup>1,2</sup>, KE Wenchang<sup>1,2</sup>, DING Yigang<sup>1,2\*</sup>

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Cooling crystallization is an important separation and purification process in the production of mono-ammonium phosphate (MAP). The crystallization of MAP under four modes of linear, natural, isothermal and stepping cooling was studied and the model of the process was established. The decline of concentration of MAP in the crystallization process was measured and the growth kinetic parameters of the four cooling modes were estimated. The results show that the growth order of MAP in four cooling modes is 1, while the value of mass deposit constant is significantly affected by the cooling modes, which is the biggest under the nature cooling mode. The analysis of the particle size distribution of MAP products indicates that the average diameter of MAP crystal is the biggest under the linear cooling mode.

**Keywords:** mono-ammonium phosphate; crystallization; cooling mode; crystal kinetics

## 1 引 言

磷酸一铵是一种重要的精细磷酸盐, 被广泛应用作高浓度氮磷复合肥和木材、纸张、织物的防火剂<sup>[1]</sup>. 自从哈龙灭火剂的淘汰, 灭火剂市场出现较大的空缺, 而作为ABC干粉灭火剂的主要原料

的工业级磷酸一铵, 在国内外的市场需求不断增加. 冷却结晶是磷酸一铵生产过程中关键的分离提纯步骤, 该过程控制的好坏不仅关系到最终磷酸一铵产品的纯度, 还决定产品的粒度分布, 从而影响其应用<sup>[2]</sup>. 而结晶产品的平均粒径及粒径分布主要受到结晶动力学的影响, 结晶过程中溶液的

收稿日期: 2016-04-11

基金项目: 湖北省科技支撑计划(2014BCB032; 2015BCB248)

作者简介: 罗 影, 硕士研究生. E-mail: 1152821897@qq.com

\*通讯作者: 丁一刚, 博士, 教授, 博士研究生导师. E-mail: dygzhangli@163.com

过饱和度、搅拌速度、降温速度、晶种的加入等等都会影响到结晶动力学,这就要求我们对磷酸一铵的结晶过程开展深入的研究,为磷酸一铵的结晶器的开发与设计提供理论基础<sup>[3]</sup>.

针对磷酸一铵的结晶过程, Mullin and Amata-vivadhana<sup>[4]</sup> 第一个通过直接观察法在间歇结晶器内测量了磷酸一铵单晶的生长过程,发现磷酸一铵的生长速率与过饱和度是二次方关系. Utomo et al.<sup>[5-6]</sup> 也进行了磷酸一铵的大批量结晶过程,结晶温度为 10 ℃. 实验重点考察了过饱和度、晶种加入量以及晶种大小对结晶动力学的影响,并且发现结晶的生长级数为 1.4. 随后,本课题组定量研究了晶种加入量对磷酸一铵的结晶动力学的影响,建立该过程的模型,发现结晶的生长级数在 0.9 到 1.2 之间<sup>[7]</sup>. 然而,以上研究均在等温条件下进行,而在冷却结晶过程中降温速率这一关键参数却没有涉及. 在这些研究的基础上,本实验研究了 4 种不同的降温模式对磷酸一铵结晶过程的影响,建立描述该过程的方程,通过实验中测量的磷酸一铵浓度衰减数据,回归确定磷酸一铵的结晶动力学方程参数. 本工作能够为磷酸一铵的结晶过程提供基本的动力学数据,也能加深我们对磷酸一铵结晶过程的理解.

## 2 实验部分

### 2.1 材料与装置

磷酸一铵(分析纯,国药集团化学试剂有限公司). 溶剂水为实验室自制去离子水.

结晶实验采用间歇操作,其主要装置为带夹套的结晶器,温度控制系统和温度记录系统,如图 1 所示. 结晶器双层夹套玻璃釜,有效体积为 250 mL,配备有螺旋式机械搅拌桨. 温度控制系统由两台恒温循环器组成,通过调节它们的设定温度,对管路之间的阀门进行调节,以控制结晶器内的温度按设计的降温模式变化. 温度记录系统由一根标定过 Pt-100 铂电阻,一块温度记录仪表(厦门宇光 AI-708)和计算机采集程序构成. 温度记录仪将铂电阻测量的温度数据实时传至计算机记录.

### 2.2 实验方法

结晶实验采用间歇方式,结晶温度从 70 ℃ 冷却到 20 ℃,结晶时间为 130 min,在此条件下研究了 4 种不同的降温模式<sup>[8]</sup>,即线性降温(降温速率 0.42 ℃/min,记为方式 a)、自然降温(结晶器夹套内始终通入 18 ℃ 冷却水,记为方式 b)、先恒温再降温(结晶温度维持在 70 ℃,最后 10 min,突然降温

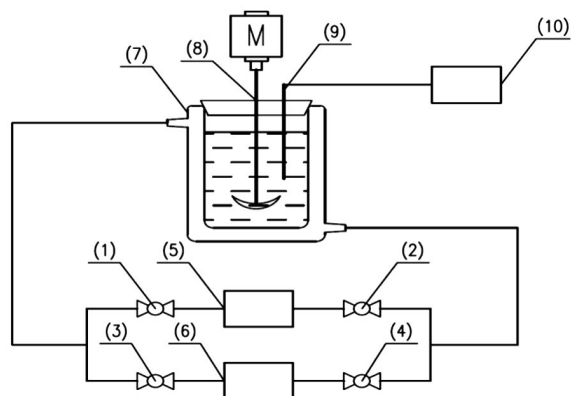


图1 实验装置示意图

(1)(2)(3)(4)为控制阀门;(5)(6)为智能恒温循环水浴;  
(7)为结晶器;(8)为搅拌器;(9)为探针;  
(10)为温度自动记录系统

Fig. 1 Schematic diagram of experiment

(1)-(4) valve; (5) and (6) thermostat; (7) crystallizer;  
(8) stirrer; (9) probe; (10) temperature record system

至 20 ℃,记为方式 c)和阶梯型降温(分别在 65, 50, 35 ℃和 20 ℃四个温度下恒温结晶,记为方式 d). 4 种降温模式下结晶器内的温度随时间的变化曲线如下图 2 所示.

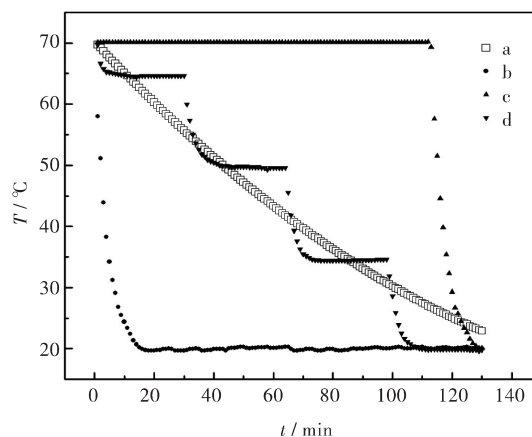


图2 4种降温模式下温度变化曲线

Fig. 2 Curves of temperature change under four cooling modes

每次实验时,将 145 g 磷酸一铵晶体和 150 g 去离子水放入结晶器内,开启搅拌,升温至 72 ℃,使得磷酸一铵完全溶解,然后将温度降至 70 ℃,维持 30 min 后开始结晶过程. 开启温度控制系统和温度记录系统,使结晶器内温度按设定降温模式衰减,同时加入一定数量的平均粒径为 300 μm 的晶种. 在每种降温速率下,每隔一定的时间利用带棉花的注射器抽取结晶器内的少量清液进行浓度测量. 结晶完成后立即过滤结晶内的晶浆,所获得的晶体用丙酮洗涤,干燥后用光学显微镜观察晶

体的粒径和形貌。

由于磷酸一铵溶液的密度与浓度之间存在良好的一一对应的函数关系<sup>[9-10]</sup>,因而实验中采用密度法来获取结晶过程中磷酸一铵溶液的实时浓度。将取得磷酸一铵液体样品用去离子稀释一定倍数后,用全自动密度仪测量其密度,然后通过预先确定的标准曲线反算得到溶液的浓度,从而获得不同降温速率下磷酸一铵溶液浓度随时间的衰减曲线。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 结晶过程中过饱和度

##### 3.1.1 磷酸一铵质量分数与密度之间的标准曲线

为测定结晶过程中溶液的实时质量分数,首先绘制了一条磷酸一铵溶液质量分数与密度的标准曲线。实验通过配置一系列不同质量浓度的磷酸一铵溶液,分别用全DMA 4500M自动密度仪测量其密度,密度计内置温度设置为20℃。每组溶液重复测量3次并取平均值,然后做出质量分数与密度的定量关系图作为标准曲线。实验所求得的标准曲线为:

$$\rho = 0.566\,56 \times c + 0.998\,86 \quad (1)$$

式中 $\rho$ 为磷酸一铵溶液的密度,单位 $\text{g}/\text{cm}^3$ , $c$ 为磷酸一铵溶液的质量分数,单位 $\text{g}/\text{g}(\text{H}_2\text{O})$ ,该标准曲线的线性相关系数 $R^2=0.999\,9$ ,应用范围为 $c<0.1\text{g}/\text{g}(\text{H}_2\text{O})$ 。

3.1.2 浓度衰减曲线 根据方程(1)所确定的磷酸一铵密度和质量分数对应关系,得到了不同降温模式下,磷酸一铵溶液浓度随时间变化的关系曲线,如图3所示。从浓度变化曲线可以看出,质量分数的变化趋势与温度变化趋势基本相同。当体系温度发生变化时,磷酸一铵的溶解度随之会发生变化,就会影响到结晶液中磷酸一铵的过饱和度和,从而影响结晶过程中的推动力和生长速率,反过来生长速率的大小又会影响质量分数的衰减快慢。模式b和c在大部分时间内保持比较低的浓度变化,从而会有较低的生长率,其中模式b会在初始阶段引发大量成核,而后维持大量晶核的低速率生长,而模式c则在大部分时间维持比较低的速率在晶种上生长,而模式a保持着比较均匀的浓度梯度,因而在整个结晶过程保持均一的过程推动力和生长速率,模式d在降温阶段有着比模式a大的浓度梯度,提供较大的溶质供给,而在恒温阶段又可以维持着低速率的生长,不过恒温时间相对模式b,c比较短,一种较好的边供给边消耗的结晶模式。

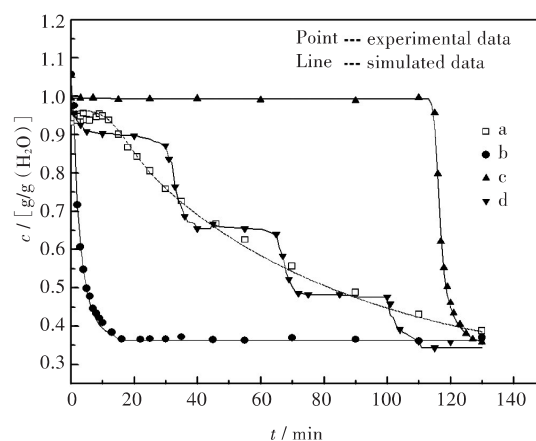


图3 4种降温模式下磷酸一铵的浓度

Fig. 3 Concentration of MAP under four cooling modes

#### 3.2 结晶动力学模型的求解

(2)~(6)是一个的推导过程,方程(6)是一个常微分方程,在已知动力学参数的情况下,可以预测出任何一个结晶时间下的浓度,另一方面,根据实测的浓度衰减数据又可以回归出动力学的待定参数。由于方程(6)的高度非线性,本文采用非线性优化求解的方法来求解结晶动力学参数<sup>[11]</sup>。计算上以所有模型计算得到的浓度值与实验浓度值的相对偏差之和为目标函数,采用 Levenberg-Marquardt<sup>[12]</sup>优化算法,其最终的计算结果见表1。整个计算过程在数学软件 Mathematica 平台上编程完成。

通过计算结果发现,在每种降温速率下,将质量沉积常数看作是温度的函数运用阿伦尼乌斯公式计算得到的结果与直接将其当做常数而得到的误差非常相近,因而可以将 $E_a$ 当作与温度无关的常数处理。于是在本实验所采用的模型下,动力学参数减少至 $k_m$ 和 $g$ 两个参数。经过最终编程计算,得到了线性降温、自然降温和先恒温后降温3种降温速率下的动力学参数。可以看到溶液的实验浓度与模型计算值之间具有良好的一致性,平均误差均在3%以内,表明非线性优化求解在动力学模型的参数估计方面是十分准确的。

表1 4种降温模式下最优动力学参数

Tab. 1 Optimal kinetics parameters under four cooling modes

cooling mode	$k_m / [\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{min})]$	$g$	average error /%
a	375.414	1	1.04
b	1459.83	1	2.05
c	464.979	1	1.18
d	896.742	1	1.57

比较每种降温速率下的动力学参数可以发现,4种降温速率下晶体的生长级数相同,说明降温速率对晶体的生长级数没有明显的影响,但是质量沉积常数 $k_m$ 却有明显的区别.在自然降温速率下,质量沉积常数最大.这是因为在自然降温速率下,溶液的浓度衰减快,溶质迅速地从液相转移到固相.而先恒温再降温的方式下,质量沉积常数明显减小.线性降温下的质量沉积常数较小,因此,可以判断质量沉积常数与降温速率有关.降温速率越大,溶解度减小越快,溶质更多的从溶液中结晶出来,生长到晶体表面.

### 3.3 晶型晶貌的变化

将4种降温速率下得到的晶体产品放在显微镜下观察,用丙酮使晶粒分散开来,放大倍数均为40倍.使用与显微镜配套的相机拍取视野内的照片,其结果见图4.

比较图4四种降温速率下得到的晶体图片可以发现,线性降温速率下得到的晶体平均粒径最大,且晶体生长最完整.自然降温速率下得到的晶体平均粒径最小,其原因可能是结晶初期降温速率太快,短时间内产生大量的晶核,温度达到20℃时,溶液的过饱和度已经下降到一个相对较低的值,晶体得不到充分的生长,导致最终产品中细小晶体较多.相比于自然冷却,先恒温再降温方式得到的晶体粒径更大,这是由于恒温在70℃时,溶液存在一个相对较高的过饱和度,晶种可以在恒温期间得到一定的生长,但是由于降温阶段温度下降速率太快,仍然避免不了有很多细晶产生.最后一种降温方式采用阶梯型意在改变降温速率过快的情况,因而设置了4段温度平衡级,使溶液温度从高温逐级降下来.观察这种降温方式下得到的晶体可以发现,晶体的平均粒径和晶型较b、c两种方式有所改善,表明晶体在温度平衡期得到了一定的生长.

### 3.4 磷酸一铵结晶动力学模型建立

对于间歇结晶,在时间 $dt$ 内,溶液中溶质中固体溶质量等于晶种的质量和从溶液中析出的晶体的质量之和,则有

$$M = M_s + m_0(c_0 - c) \quad (2)$$

式(2)中 $M$ 和 $M_s$ 分别是晶体实时质量和晶种的质量, $m_0$ 为溶剂的质量. $c$ 和 $c_0$ 是磷酸一铵实时和初始浓度.

结晶过程的沉积动力学方程可以写为:

$$\frac{dM}{dt} = k_m A \left( \frac{c - c^*}{c^*} \right)^g \quad (3)$$

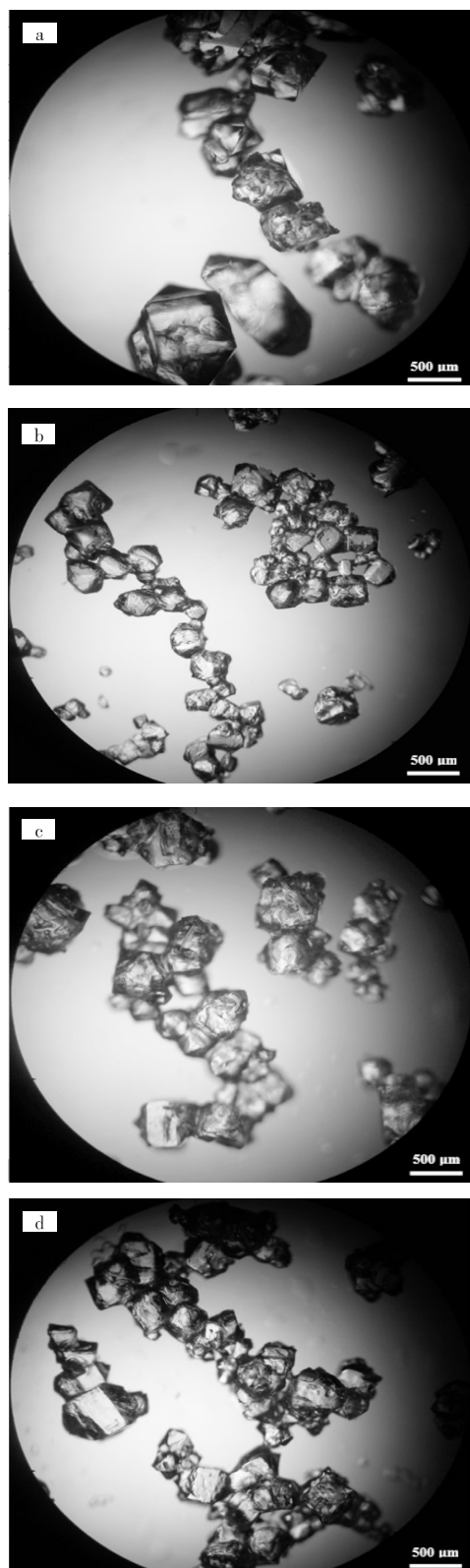


图4 4种降温模式下磷酸一铵晶体的不同形貌  
(a)线性降温;(b)自然降温;(c)先恒温再降温;  
(d)阶梯降温

Fig. 4 Different appearance of MAP crystals under four cooling modes

(a) Linear cooling; (b) Nature cooling;  
(c) Isothermal cooling; (d) Stepping cooling



式(3)中 $k_m$ 为质量沉积速率常数, $g$ 是生长级数.假定晶体生长过程晶体的形状保持不变,则晶体的总面积 $A$ 和晶种的总表面积 $A_s$ 有以下关系式成立<sup>[13]</sup>:

$$A = A_s \left( \frac{M}{M_s} \right)^{2/3} \quad (4)$$

而对于降温过程 $k_m$ 是关于温度的函数,符合阿伦尼乌斯公式

$$k_m = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT(t)}\right) \quad (5)$$

其中 $E_a$ 和 $k_0$ 分别为磷酸一铵的结晶活化能和指前因子.在冷却过程中,温度 $T$ 是时间 $t$ 的函数, $T=f(t)$ ,而在不同降温模型下,函数的形式不同.

将方程(2)、(4)、(5)带入方程(3)可得

$$-m_0 \frac{dc}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) A_s \left(\frac{M}{M_s}\right)^{2/3} \left(\frac{c-c^*}{c^*}\right)^g \quad (6)$$

通过激光散射实验测得磷酸一铵晶体的表面积与质量之比 $A_s/M_s$ 之为 $1.148 \text{ cm}^3/\text{g}$ <sup>[7]</sup>.这样方程(6)中只有 $k_0$ 、 $E_a$ 、 $g$ 三个未知参数,通过实验测得的浓度随时间的变化数据即可回归出这3个动力学参数.

## 4 结 语

1)在建立动力学模型的基础上,实验通过非线性优化求解的方法寻找不同降温速率下的结晶动力学参数.结果表明,质量沉积常数与温度无关,在整个冷却结晶过程中可以视为常数,但是受降温速率的影响十分明显,降温速率越大,质量沉积常数也越大.

2)不同降温速率下的生长级数相同,均等于1,与文献报道其他条件下获得的结果非常接近.

3)通过对最终晶体平均粒径的比较发现,在线性降温速率下得到晶体平均粒径最大,晶体生长最完整.而其他降温方式由于温度下降过快导致最终晶体的平均粒径较小且生长不完全.

### 参考文献:

[1] 周贵云,陈仕刚,蒲秋岑.湿法磷酸净化生产工业级磷酸一铵的技术现状及关键技术的工业应用[C]//中国磷肥工业协会,全国磷肥与复肥信息站.全国磷复

肥/磷化工技术创新.湛江:全国磷肥与复肥信息站,磷肥与复肥编辑部,2013:168-171.

- [2] 李青.温度梯度下湿法工业磷酸一铵结晶动力学研究[D].武汉:武汉工程大学,2014.
- [3] 张艳丽.活化疏松剂作用下酸解磷矿结晶动力学研究[D].郑州:郑州大学,2004.
- [4] MULLIN J W, CHAKRABORTY M. Crystal habit modification studies with ammonium and potassium dihydrogen phosphate[J]. Journal of applied chemistry, 1970, 20(5):153-158.
- [5] UTOMO J, MAYNARD N, ASAKUMA Y. Experimental kinetics studies of seeded batch crystallisation of mono-ammonium phosphate [J]. Advanced powder technology, 2010, 21(4):392-400.
- [6] UTOMO J, MAYNARD N, ASAKUMA Y. Semi-batch reactive crystallisation of mono-ammonium phosphate: an experimental study [J]. Chemical engineering journal, 2010, 156(3):594-600.
- [7] LONG B W, YANG H T, DING Y G. Impact of seed loading ratio on the growth kinetics of mono-ammonium phosphate under isothermal batch crystallization [J]. Korean journal of chemical engineering, 2016, 33: 623-628.
- [8] JONES A G, MULLIN J W. Programmed cooling crystallization of potassium sulphate solutions [J]. Chemical engineering science, 1974, 29:105-118.
- [9] HU Q, ROHANI S, WANG D X, et al. Nonlinear kinetic parameter estimation for batch cooling seeded crystallization[J]. Aiche journal, 2004, 50(8):1786-1794.
- [10] NORIAKI K, NORIHITO D, MASAARI Y, et al. Seeding policy in batch cooling crystallization [J]. Powder technology, 2001, 121:31-38.
- [11] 何光宇,卢强,陈雪青.一种求解非线性优化问题的可行方向法[J].清华大学学报(自然科学版), 2004, 44(10):1310-1312.
- HE G Y, LU Q, CHEN X Q. Feasible direction algorithm for solving nonlinear optimization problems [J]. Journal of Tsinghua university(science and technology), 2004, 44(10):1310-1312.
- [12] WALAS S M. Phase equilibria in chemical engineering [M]. Oxford: Butterworth-Heinemann,1985.
- [13] TAVARE N S. Batch crystallizer [J]. Chemical engineering communication, 1987,61: 259-289.

本文编辑:张 瑞