

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150019

K⁺、NH₄⁺//Cl⁻、NO₃⁻-H₂O 体系硝酸钾冷却 结晶动力学研究

陈丽芳, 么佳, 朱华兵, 詹志斌, 党来芳, 陈侠
(天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用间歇动态法研究了 K⁺、NH₄⁺//Cl⁻、NO₃⁻-H₂O 体系中硝酸钾冷却结晶动力学, 通过矩量变换法处理实验数据, 回归拟合求得动力学参数, 建立了该体系硝酸钾成核速率和生长速率动力学方程, 分别为 $B^0 = 1.13 \times 10^{12} \cdot \exp(-\frac{6.34 \times 10^4}{RT}) \Delta C^{4.68} M_T^{0.41} N_P^{0.50}$ 、 $G = 4.89 \times 10^6 \exp(-\frac{1.14 \times 10^5}{RT}) \Delta C^{3.79}$, 简要分析了硝酸钾冷却结晶过程的影响因素. 实验结果可以为氯化钾-硝酸铵复分解法生产硝酸钾结晶器设计提供基础数据, 对结晶操作的优化具有指导意义.

关键词: 硝酸钾; 冷却结晶; 结晶动力学

中图分类号: TQ026.5 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2015)06-0029-05

Cooling Crystallization Kinetics of Potassium Nitrate in K⁺、NH₄⁺//Cl⁻、NO₃⁻-H₂O System

CHEN Lifang, YAO Jia, ZHU Huabing, ZHAN Zhibin, DANG Laifang, CHEN Xia
(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The cooling crystallization process of potassium nitrate in K⁺、NH₄⁺//Cl⁻、NO₃⁻-H₂O system was studied via intermittent dynamic method. The moment transform method was applied to the experiment data, from which the kinetic parameters were obtained with the least square method. The corresponding equations of the nucleation rate and the crystal growth rate thus obtained during the crystallization process of potassium nitrate in this system are $B^0 = 1.13 \times 10^{12} \cdot \exp(-\frac{6.34 \times 10^4}{RT}) \Delta C^{4.68} M_T^{0.41} N_P^{0.50}$ and $G = 4.89 \times 10^6 \exp(-\frac{1.14 \times 10^5}{RT}) \Delta C^{3.79}$. Finally, the effects of the operation parameters were analyzed against these model equations. For the process of potassium nitrate produced through double decomposition reaction from potassium chloride and ammonium nitrate, the experimental results can provide basic data for crystallizer design, and have some guiding significance for the optimization of crystallization operation.

Key words: potassium nitrate; cooling crystallization; crystallization kinetics

硝酸钾(KNO₃)不仅是重要的工业原料,也是一种高效无氯氮钾复合肥^[1]. 它可以从天然矿物、盐湖卤水中提取,也可以由工业合成. 目前,国内主要采用氯化钾(KCl)和硝酸铵(NH₄NO₃)复分解法生产硝酸钾,同时副产氯化铵^[2]. 该方法具有操作简单、无“三废”排放的特点^[3],但实际生产中存在硝酸钾产

品细晶较多、粒度分布范围宽等问题,致使产品存放过程易结块.

结晶器是硝酸钾生产的关键设备,而结晶器的设计及优化需要硝酸钾结晶动力学参数作为理论支持. 国内外有许多学者对 KNO₃-H₂O 体系硝酸钾结晶动力学进行相关研究^[4-8]. 然而,对于 K⁺、NH₄⁺//

收稿日期: 2015-02-13; 修回日期: 2015-03-30

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(13JYBJC18600); 天津市科技兴海项目(KJXH2012-04)

作者简介: 陈丽芳(1965—),女,天津人,副教授,chenlifang@tust.edu.cn.

数字出版日期: 2015-07-21; 数字出版网址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/12.1355.N.20150721.1019.002.html>.

Cl⁻、NO₃⁻-H₂O 复杂体系中硝酸钾结晶动力学的研究还未见报道,因此研究复杂体系硝酸钾冷却结晶动力学是很有必要的。

1 实验

1.1 试剂及原料

硝酸钾、氯化铵、硝酸钠、氯化钠、无水乙醇,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司。实验用水为去离子水,在 298.15 K 时,电导率 1×10^{-4} S/m, pH = 6.5 ~ 6.7。

在实验室模拟企业实际生产组成配制实验原料,其组成见表 1。

表 1 实验原料组成

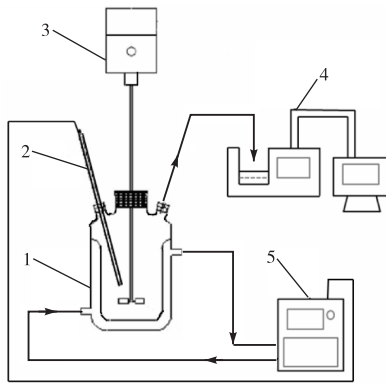
Tab. 1 The composition of experimental materials

组分	质量分数/%	组分	质量分数/%
K ⁺	11.15	Cl ⁻	11.96
NH ₄ ⁺	5.46	NO ₃ ⁻	23.48
Na ⁺	2.94	H ₂ O	45.01

1.2 实验装置与仪器

1.2.1 结晶动力学实验装置

结晶动力学实验装置如图 1 所示。结晶器为 1 L 双层玻璃夹套式结晶器;搅拌系统使用双叶聚四氟乙烯搅拌桨(直径 60 mm)。



1. 结晶器; 2. 热电阻温度计; 3. 搅拌器; 4. 粒度分析仪;
5. Huber 温度控制器

图 1 结晶动力学实验装置

Fig. 1 Experimental installation of crystallization kinetics

1.2.2 仪器

MSAL XD-3 型多晶 X 射线衍射仪,北京普析通用仪器有限责任公司, Cu 靶 K α 射线,管电压 40 kV,管电流 20 mA,扫描角度 5° ~ 75°; SU-1510 型扫描式电子显微镜,日本日立公司。K15-cc-NR 型高精度温度控制器(精度 ± 0.05 K),德国 Huber 公司;

LS 13320 型激光粒度分析仪,美国贝克曼库尔特有限公司。

1.3 实验步骤

将 2 L 60 °C 的原料液放入结晶器中,密封,控制搅拌速率分别为 300、400、500 r/min,以 10 °C/h 的降温速率降温;当出现大量晶体时,每隔 10 min 快速取样,记录冷却温度、搅拌速率;测定晶浆的悬浮密度、溶液的过饱和度及晶体的粒度分布。

1.4 分析方法

1.4.1 硝酸钾过饱和度的测定

取一定质量的上清液,测定硝酸钾质量分数。

$$\Delta C = C - C^* \quad (1)$$

式中: C 为硝酸钾质量分数,%; C* 为硝酸钾饱和时的质量分数,%。

1.4.2 悬浮密度的测定

迅速移取 10 mL 晶浆,过滤后用无水乙醇冲洗晶体,干燥、称质量。悬浮密度 M_T 计算式为

$$M_T = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (2)$$

式中: m_1 为坩埚的质量, g; m_2 为干燥后带有硝酸钾固体的坩埚质量, g; V 为晶浆体积, mL。

1.4.3 晶体粒度分析

将每隔一定时间取出的 40 mL 硝酸钾晶浆固液分离后立即用无水乙醇冲洗晶体,用激光粒度分析仪测定晶体粒度分布,可求得结晶的粒数密度 n_i 。

$$n_i = \frac{M_T \Delta V_i}{\rho_c K_v \bar{L}_i^3 \Delta L_i} \quad (3)$$

式中: M_T 为晶浆的悬浮密度, kg/m³; ΔV_i 为第 i 个通道所占的体积分率; K_v 为晶粒体积形状因子; ρ_c 为晶体密度, kg/m³; ΔL_i 为通道宽度, m; \bar{L}_i 为该通道粒径的平均值, m。

2 结果与讨论

将原料液冷却至 303.15 K,采用 X 射线衍射仪检测固相成分, XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 可知:结晶固相的衍射峰位置与纯硝酸钾特征峰位置相符,说明冷却结晶过程中析出固相为硝酸钾。

2.1 聚结和破碎对硝酸钾结晶的影响

原料液在 500 r/min 的转速下冷却结晶,通过扫描电子显微镜观察硝酸钾晶体生长形态照片,结果如图 3 所示(图中标尺每一小格代表 50 μ m)。由图 3 可知:在 K⁺、NH₄⁺//Cl⁻、NO₃⁻-H₂O 体系中硝酸钾晶体

呈现棒状生长,表面较光滑且晶形比较完整,所以可以忽略晶体之间的聚结和破碎现象。

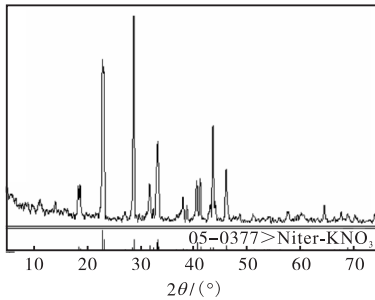


图2 结晶固相的XRD谱图

Fig. 2 XRD pattern of crystal

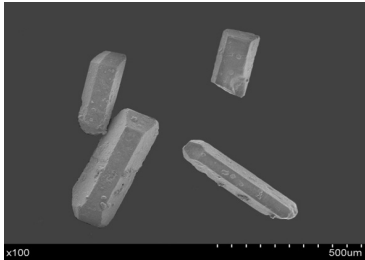


图3 KNO_3 晶体的SEM图

Fig. 3 SEM image of KNO_3

2.2 硝酸钾结晶动力学模型建立

硝酸钾粒数密度分布图如图4所示。由图4可知:在一定的粒度范围内($L_i \geq 0.1$ mm),该复杂体系中硝酸钾晶体的粒数密度分布近似于直线,所以硝酸钾晶体生长可以看作是粒度无关生长过程,符合 ΔL 定律^[9]。

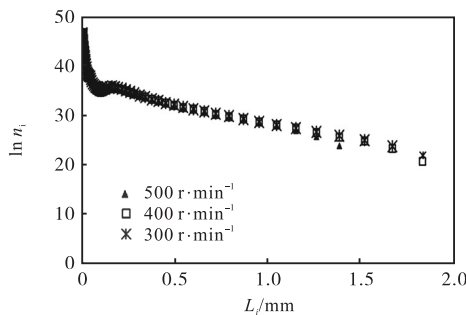


图4 KNO_3 粒数密度分布图

Fig. 4 Population density distribution of potassium nitrate crystals

目前,动力学测试方法通常都以Randolph和Larson等提出的晶体粒数衡算式作为基础^[10]

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + \frac{Q}{V}n = (B' - D') + \frac{Q_i}{V}n_i \quad (4)$$

式中: n 为晶体的粒数密度, $m^{-3} \cdot s^{-1}$; t 为操作时间,

s ; G 为晶体线性生长速率, m/s ; L 为晶体粒度, m ; V 为晶浆体积, m^3 ; Q 为引出结晶器的晶浆流量, m^3/s ; Q_i 为引入结晶器的晶浆流量, m^3/s ; B' 为结晶生函数, $m^{-1} \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$; D' 为结晶死函数, $m^{-1} \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ 。

本实验采用间歇动态法,利用MSMPR结晶器,忽略晶浆体积随时间变化,忽略晶体的聚结和破碎影响,晶体生长符合 ΔL 定律,因此式(4)可简化为

$$\frac{\partial n}{\partial t} + G \frac{\partial n}{\partial L} = 0 \quad (5)$$

对式(5)进行矩量变换,定义粒数密度 n_i 对粒度 L 的 k 阶矩量 μ_k 为

$$\mu_k = \int_0^{\infty} nL^k dL \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

将式(6)离散化,可得某一时刻晶体粒度分布方程^[11],零阶矩量 μ_0 和一阶矩量 μ_1 方程为

$$\mu_0 = \sum_{i=1}^p n_i \Delta L_i \quad (7)$$

$$\mu_1 = \sum_{i=1}^p n_i \bar{L}_i \Delta L_i \quad (8)$$

对式(5)两边同乘以 L^k 并对 L 积分,可得

$$\frac{d\mu_k}{dt} + G[nL^k]_{L=0}^{L=\infty} - k\mu_{k-1} = 0 \quad (9)$$

当 $k=0$ 时,由式(9)可得晶体成核速率 B^0

$$\frac{d\mu_0}{dt} = B^0 \quad (10)$$

当 $k=1$ 时,可得晶体生长速率 G

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \mu_0 G \quad (11)$$

同理可得二阶矩量、三阶矩量、 \dots 、 k 阶矩量

$$\frac{d\mu_2}{dt} = 2\mu_1 G \quad (12)$$

$$\frac{d\mu_3}{dt} = 3\mu_2 G \quad (13)$$

\vdots

$$\frac{d\mu_k}{dt} = k\mu_{k-1} G \quad (14)$$

当选用较小的时间间隔时,式(10)一式(14)可近似为

$$B^0 = \frac{\Delta\mu_0}{\Delta t} \quad (15)$$

$$G = \frac{\Delta\mu_1}{\mu_0 \Delta t} \quad (16)$$

$$G = \frac{\Delta\mu_2}{2\mu_1\Delta t} \quad (17)$$

$$G = \frac{\Delta\mu_3}{3\mu_2\Delta t} \quad (18)$$

⋮

$$G = \frac{\Delta\mu_k}{k\mu_{k-1}\Delta t} \quad (19)$$

式中： $\bar{\mu}_0$ 为 Δt 时间内 μ_0 的平均值， $\bar{\mu}_1$ 为 Δt 时间内 μ_1 的平均值，以此类推。

在求 G 值时，可以使用式 (16) — 式 (19) 中任意一个方程，但是由于高阶数的方程分散性强，数据处理复杂，因此本实验使用式 (15) 和式 (16) 求晶体的成核和生长速率。

通过实验获得某一时刻与温度 (T)、搅拌速率 (N_p) 相对应的过饱和度、悬浮密度、粒数密度后，采用矩量变换法求解晶体粒度分布的零阶矩量 μ_0 和一阶矩量 μ_1 ，进一步获得晶体的成核速率 B^0 和生长速率 G ，实验结果见表 2。

表 2 KNO₃ 冷却结晶动力学实验数据

Tab. 2 Experimental data on cooling crystallization kinetics of KNO₃

T/K	$N_p/(r \cdot \min^{-1})$	$\Delta C/\%$	$M_T/(kg \cdot m^{-3})$	$B^0/(m^{-3} \cdot s^{-1})$	$G/(m \cdot s^{-1})$
307.47	300	17.69	48.77	1.07×10^9	1.05×10^{-8}
305.72	300	15.69	86.96	7.61×10^8	5.46×10^{-9}
303.95	300	14.46	96.51	6.85×10^8	3.37×10^{-9}
307.61	400	18.39	71.07	1.66×10^9	1.19×10^{-8}
305.87	400	17.04	85.39	1.03×10^9	8.31×10^{-9}
304.11	400	15.91	101.79	7.59×10^8	3.89×10^{-9}
307.58	500	18.87	72.62	2.41×10^9	1.38×10^{-8}
305.83	500	16.72	87.76	9.87×10^8	4.65×10^{-9}
304.09	500	15.31	107.02	8.28×10^8	3.96×10^{-9}

选用成核速率和生长速率经验关系式

$$B^0 = k_b \exp\left(\frac{-E_B}{RT}\right) \Delta C^h M_T^i N_p^j \quad (20)$$

$$G = k_g \exp\left(\frac{-E_G}{RT}\right) \Delta C^g \quad (21)$$

式中： k_b 、 k_g 分别为晶体成核速率常数和生长速率常数； E_B 、 E_G 分别为晶体成核活化能和生长活化能，J/mol； R 为气体常数，8.314 J/(mol·K)； T 为溶液冷却温度，K； ΔC 为溶液过饱和度，%； M_T 为晶浆悬浮密度，kg/m³； N_p 为搅拌速率； h 、 i 、 j 、 g 均为经验动力学参数。

结合式 (20)、式 (21)，利用最小二乘法对表 2 实验数据进行回归拟合，建立硝酸钾冷却结晶的动力学方程见式 (22)、式 (23)。

$$B^0 = 1.13 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-6.34 \times 10^4}{RT}\right) \Delta C^{4.68} M_T^{0.41} N_p^{0.50} \quad (22)$$

$(R^2 = 0.853)$

$$G = 4.89 \times 10^6 \exp\left(\frac{-1.14 \times 10^5}{RT}\right) \Delta C^{3.79} \quad (23)$$

$(R^2 = 0.935)$

成核速率、生长速率实验值与模型计算值的比较结果如图 5、图 6 所示。由图 5、图 6 可知，数据点基本上都集中在对角线上，说明实验值与计算值吻合

良好。

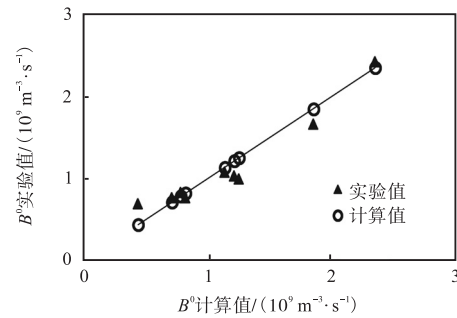


图 5 成核速率实验值与计算值

Fig. 5 Experimental and calculated values of nucleation rate

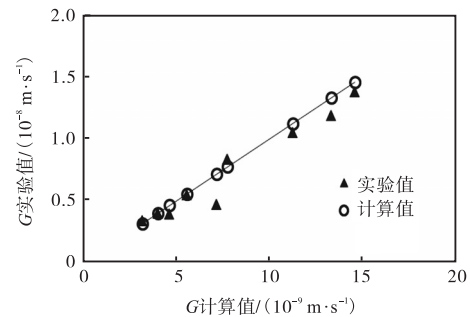


图 6 生长速率实验值与计算值

Fig. 6 Experimental and calculated values of growth rate

2.3 动力学影响因素分析

由式 (22)、式 (23) 可知：硝酸钾冷却结晶过程的

成核速率和生长速率均随过饱和度增大而增大,与过饱和度相关的生长速率参数为 3.79,小于成核速率参数 4.68,说明在 K^+ 、 NH_4^+ // Cl^- 、 NO_3^- - H_2O 体系中,过饱和度对硝酸钾冷却结晶过程成核速率的影响大于其对冷却结晶过程生长速率的影响.由式(22)可知,过饱和度对成核速率的影响大于悬浮密度、搅拌强度对成核速率的影响.式(22)、式(23)表明,随着温度的升高,硝酸钾成核速率和生长速率均变大,晶体成核的活化能 $E_B = 6.34 \times 10^4$ J/mol,生长的活化能 $E_G = 1.14 \times 10^5$ J/mol,可见硝酸钾成核过程及生长过程均为吸热过程,且 $E_B < E_G$,说明在 K^+ 、 NH_4^+ // Cl^- 、 NO_3^- - H_2O 体系硝酸钾冷却结晶过程中成核更容易发生.

3 结 论

(1)在 K^+ 、 NH_4^+ // Cl^- 、 NO_3^- - H_2O 体系中,硝酸钾冷却结晶过程可以忽略晶体聚结和破碎的影响;硝酸钾冷却结晶动力学方程为

$$B^0 = 1.13 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{6.34 \times 10^4}{RT}\right) \Delta C^{4.68} M_T^{0.41} N_p^{0.50}$$

$$G = 4.89 \times 10^6 \exp\left(-\frac{1.14 \times 10^5}{RT}\right) \Delta C^{3.79}$$

(2)在 K^+ 、 NH_4^+ // Cl^- 、 NO_3^- - H_2O 体系中,过饱和度对硝酸钾冷却结晶过程成核速率的影响大于其对生长速率的影响.硝酸钾成核和生长均为吸热过程,且晶体成核所需的能量低于生长所需要的能量.

参考文献:

- [1] 汪家铭. 硝酸钾生产现状与市场前景[J]. 化肥工业, 2009, 36(4): 23-27.
- [2] 张罡. 我国硝酸钾生产工艺及装置概述[J]. 化肥工业, 2011, 38(2): 7-12.
- [3] 李雅芙, 刘素芹. 硝酸钾生产工艺综述[J]. 海湖盐与化工, 2005, 34(3): 27-30.
- [4] Miller S M. Modelling and quality control strategies for batch cooling crystallizers[D]. Austin: University of Texas, 1993.
- [5] Kipp S, Lacmann R, Rolfs J. Crystallization of potassium nitrate (KNO_3) in aqueous solution Part II. Kinetic studies under the influence of additives[J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 171(1/2): 183-189.
- [6] Rolfs J, Lacmann R, Kipp S. Crystallization of potassium nitrate (KNO_3) in aqueous solution. I. Growth kinetics of the pure system[J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 171(1/2): 174-182.
- [7] 伍川, 黄培, 时钧. KNO_3 - H_2O 溶液间歇结晶动力学[J]. 化工学报, 2003, 54(7): 953-958.
- [8] 袁俊生, 付云朋. 硝酸钾结晶生长特性的研究[J]. 无机盐工业, 2005, 37(7): 11-14.
- [9] 丁绪淮, 谈遵. 工业结晶[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985: 102.
- [10] 刘秉文. 苯星青霉素反应结晶研究[D]. 天津: 天津大学, 2000.
- [11] 陈葵. 红霉素结晶过程研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2011.

责任编辑: 周建军