



碰撞成核过程形成的破碎晶核粒度分布特征

王云生, 沙作良, 郑倩倩, 武首香

(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: 研究悬浮液中晶体颗粒碰撞后所形成的破碎晶核的分布特征. 探讨不同母晶尺寸、搅拌速率及悬浮密度对破碎晶核粒度分布的影响, 发现碰撞后所产生的细小晶核数量随其尺寸的增大而减少的规律. 大粒度的晶体个体碰撞过程中的能量损失较大, 碰撞所产生的细晶数量远远超过单个小粒度晶体所产生的细晶数量; 搅拌速率的改变引起的晶体碰撞能的变化对破碎晶核分布的影响与晶体粒度有关; 母晶悬浮密度变化对细小破碎晶核分布的影响受到晶体悬浮状态的制约.

关键词: 结晶动力学; 二次成核; 粒度分布; 氯化钠

中图分类号: O79 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2009)01-0026-04

Size Distribution Characteristic of the Crystal Fragments after Collision Nucleation

WANG Yun-sheng, SHA Zuo-liang, ZHENG Qian-qian, WU Shou-xiang

(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The size distribution characteristic of the crystal fragments after collision nucleation has been experimentally studied, and the effect of mother crystal size, stirring speed and suspension density on the crystal fragments size distribution were discussed. The fine crystal nucleus number after collision was decreased with its size increase. Crystal fragments per single crystal with large size far exceed the small size crystal as its energy loss was high in collision process. The effect of stirring speed on crystal fragments number related to the crystal size. The influence of crystal suspension status has to be considered when taking account of the effect of mother crystal suspension density on crystal fragments size distribution.

Keywords: crystallization kinetics; secondary nucleation; size distribution; sodium chloride

现代晶体产品的生产, 不仅追求高产量、低消耗, 而且对晶体的粒度和粒度分布有更高的要求. 作为影响晶体粒度的主要因素之一的成核速率一直是工业结晶界的热点研究课题. 成核主要包括初级成核和二次成核, 而二次成核作为工业生产中的主要晶核来源而被广泛重视^[1-3].

目前, 很多学者从断裂应力和能量角度研究了悬浮晶体在搅拌容器中的破碎成核问题^[4-6], 明确提出了细晶消除, 提高晶体的粒度等优化策略. 同时也发现, 结晶动力学在大型结晶器中的规律与实验室结晶

器的结果存在很大的差异, 尤其是晶体的成核速率差异更加明显^[7-12]. 其根本原因在于大型结晶器中的流体动力学状态和实验室结晶器的流体动力学状态有着本质的区别, 使得与流体动力学相关的结晶动力学、固体的悬浮状态呈现出不同的规律^[13-16], 因此造成结晶器内的过饱和度的分布和不同尺寸晶体颗粒在结晶器内的分布不均, 从而影响结晶过程的进程, 最终造成晶体产品与设计产品粒度不同.

关于碰撞成核过程及其对产品粒度分布影响的研究中, 成核速率的估计主要是使用晶核尺寸为零时

收稿日期: 2008-07-15; 修回日期: 2008-10-15

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(05YFJMJC13800); 教育部高等学校博士点基金资助项目(20070057001)

作者简介: 王云生(1976—), 男, 吉林德惠人, 博士研究生; 通信作者: 沙作良, 教授, zsha@tust.edu.cn.

的理想状态来表示. 在对产品粒度的计算中, 这种表示方法是一种有效的方法, 但对于碰撞成核过程, 不能给出准确的计算基础. 本文通过对在氯化钠饱和溶液中悬浮晶体在不同的碰撞条件下所形成细小破碎晶核的分布进行研究, 从而确定母晶粒度、搅拌速度、悬浮密度等参数对碰撞后破碎晶核分布特征进行分析, 探讨描述碰撞形成细晶的变化规律, 从而为准确计算成核速率提供理论上的支持.

1 材料与方法

1.1 实验原料

精制盐, 天津渤海化工集团汉沽盐场; 粉洗盐, 中盐制盐研究院; 丙酮, 分析纯.

1.2 主要仪器

LS13320 型激光散射粒度分布分析仪, 美国 BECKMAN 公司.

碰撞结晶器, 如图 1 所示. 主要由一个搅拌速度可调的 2 L 的搅拌器组成, 搅拌桨由两个螺旋桨型叶片组成, 直径为 6 cm.

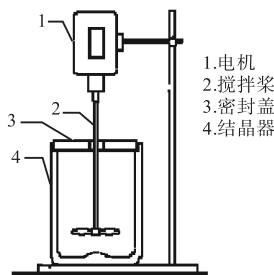


图 1 碰撞结晶器装置简图

Fig.1 Contact nucleation apparatus

1.3 实验步骤

①NaCl 饱和液的配制: 按照 NaCl 室温下的溶解度计算所需的 NaCl 质量, 称取过量精制 NaCl 加入相应的自来水中, 加热并搅拌, 待完全溶解后停止加热和搅拌, 将溶液静置 24 h.

②将两种原料盐进行筛分, 将筛分得到的 4 种平均粒度为 1 170 μm 、675 μm 、375 μm 、250 μm 的母晶分别装袋, 作为母晶备用.

③实验前, 准确测量 NaCl 饱和溶液的温度, 开启超级恒温水浴, 将体系温度稳定在预设值.

④取大于 2 L NaCl 饱和溶液进行抽滤. 将 2 L 滤液置于碰撞结晶器中, 并称取不同粒度的母晶按不同悬浮密度的量加入, 控制搅拌桨距离结晶器底部为 5 cm 左右, 启动搅拌器并控制搅拌速率为一预定值. 搅拌持续 30 min.

⑤将搅拌后的悬浮液立刻全部进行抽滤, 抽滤得到的氯化钠晶体经丙酮洗涤后, 置于恒温干燥箱干燥 12 ~ 24 h.

⑥将干燥后的氯化钠晶体用振动筛进行筛分, 并记录各筛上晶体质量.

⑦对筛选出的小于 250 μm 的细晶颗粒用激光散射粒度分布分析仪进行粒度分析.

1.4 实验条件

分别选用平均粒度为 1 170 μm 、675 μm 、375 μm 、250 μm 的母晶, 在悬浮密度分别为 100 g/L、150 g/L、200 g/L、250 g/L、300 g/L 和搅拌速率分别 300 r/min、500 r/min、800 r/min、1 000 r/min 的实验条件下进行实验, 获得 80 组实验结果.

1.5 实验数据的测定与预处理

准确称量筛选出的小于 250 μm 的细晶颗粒的质量 m_1 , 即可得到悬浮密度: $M_T = m_1 / V$.

碰撞前后的晶体颗粒数目可以通过激光粒度分析仪分析结果计算得出:

$$N_i = \frac{M_T \Delta w_i}{k_V \bar{L}_i^3}$$

式中: M_T 为晶浆悬浮密度, g/L; Δw_i 为第 i 个粒度区间内的粒子在总粒子中的体积分数; k_V 为氯化钠晶体体积形状因子; \bar{L}_i 为该通道粒径的平均值;

$$\bar{L}_i = \frac{1}{2}(L_i + L_{i-1}).$$

2 结果与讨论

2.1 碰撞前后晶体粒度的对比

图 2 为平均粒度为 675 μm 的母晶, 在悬浮密度 100 g/L、搅拌速率 700 r/min、碰撞时间 0.5 h 的实验条件下碰撞前后晶体粒度分布变化对比图. 实验过程中使用饱和溶液, 同时对系统温度进行控制, 因此碰撞过程中产生的晶体不会发生溶解. 从图中可以看出, 碰撞前的母晶粒度和碰撞后的晶体粒度差异十分显著. 碰撞后的晶体粒度明显小于碰撞前的母晶粒度. 按照颗粒分布趋势, 可以把碰撞后晶体分布区域划分为三个区域: 接近零点区域, 晶体主要是在磨蚀、摩擦、破裂等多种机理下形成的破碎晶核; 接近母晶粒度区域, 晶体主要由母晶断裂或受损后的残留晶体构成; 母晶粒度区域, 母晶受损程度不明显. Chianese 等^[7]在 1986 年曾报道过类似的结果. 从图 2 中可以看出, 碰撞后出现的破碎晶核在较小粒度范围内有较大分布, 图中小颗粒的晶体在细晶区有一个峰值出现. 这说明, 碰撞过程形成的细晶也具有一定的分布,

因此,本文主要研究细晶区域即碰撞后颗粒直径小于 250 μm 的破碎晶核分布.

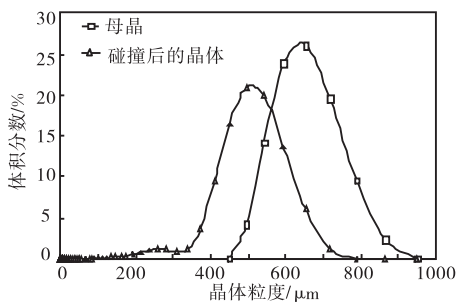
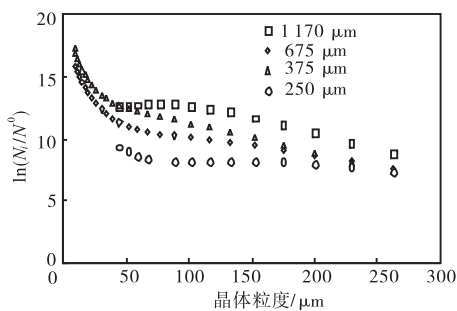


图2 晶体碰撞前后粒度对比图

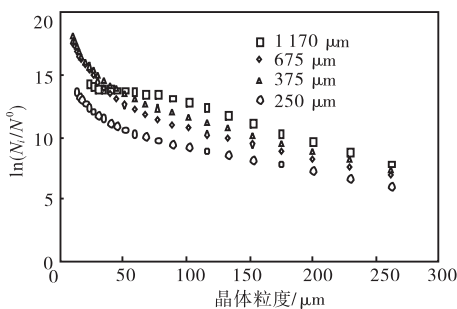
Fig.2 Crystal size distributions before and after collision experiment

2.2 母晶粒度对碰撞后细小晶核粒数分布的影响

图3是母晶悬浮密度为 100 g/L 的实验条件下, 搅拌速率分别为 500 r/min、1 000 r/min, 不同粒度母晶在碰撞后形成的破碎晶核的粒数分布图. 图中 N_i/N^0 表示单个母晶碰撞后所产生的细小晶核的颗粒个数.



(a) 500 r/min



(b) 1 000 r/min

图3 不同粒度母晶碰撞后细晶粒数分布图

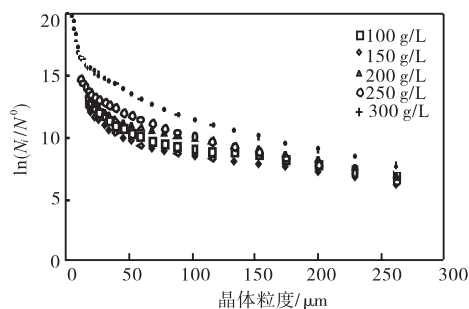
Fig.3 Population distributions of fragments after crystal collision with different size of mother crystals

从图3中可以看出,母晶粒度对碰撞后破碎晶核的数目影响十分明显,同一晶体悬浮密度下,单个母晶碰撞后所形成的细小破碎晶核的个数随母晶粒度的下降而下降,该现象在高搅拌速率下更为明显.晶

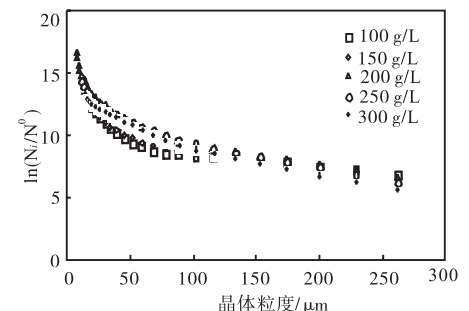
核数目随母晶粒度的增加而明显增加,这说明大粒度的晶体,在运动中具有更大的碰撞能,与其他物体碰撞的概率更大,碰撞成核速率也越高.同时,碰撞后产生的细小晶核数目随晶核粒度的增大而减少,该趋势受到母晶粒度大小的影响.大粒度母晶减少的幅度要弱于小粒度的母晶,其分布曲线在图中表现为凸曲线.

2.3 悬浮密度对碰撞后细小晶核粒数分布的影响

图4给出了母晶平均粒度为 250 μm , 搅拌速率分别为 300 r/min、1 000 r/min 的实验条件下不同晶体悬浮密度对破碎晶核粒数分布的影响.



(a) 300 r/min



(b) 1 000 r/min

图4 不同悬浮密度下母晶碰撞后细晶粒数分布图

Fig.4 Population distributions of fragments after crystal collision with different suspension density

从图4可以看出,晶体悬浮密度对碰撞后产生的细小晶核粒数分布的影响幅度因搅拌速率不同而变化.低搅拌速率下,碰撞后产生的细晶个数随母晶悬浮密度的增加而明显增加.这表明随母晶个数的增加,单个晶体与其他物体接触碰撞的几率增大,成核速率呈上升状态.较高搅拌速率的实验条件下,产生的细小晶核个数随母晶悬浮密度增加而增加的趋势不是非常明显.这说明碰撞后产生的细小晶核个数不仅和母晶数量有关,同时也与单个母晶碰撞时的悬浮状态有密切关系.低搅拌速率下,晶体分布不均匀,碰撞成核过程中晶体数量的影响占主导作用;高搅拌速率的实验条件下,晶体的悬浮状态比较理想,分布较为均匀,同时小粒度晶体碰撞后的破碎晶核分布范围

比较窄,这些因素都减弱了晶体数量对碰撞后碎片分布的影响。

2.4 搅拌速率对碰撞后细小晶核粒数分布的影响

图5为实验获得的晶体悬浮密度为250 g/L,母晶粒度分别为675 μm 、375 μm 的实验条件下不同搅拌速率对破碎晶核粒数分布的影响。

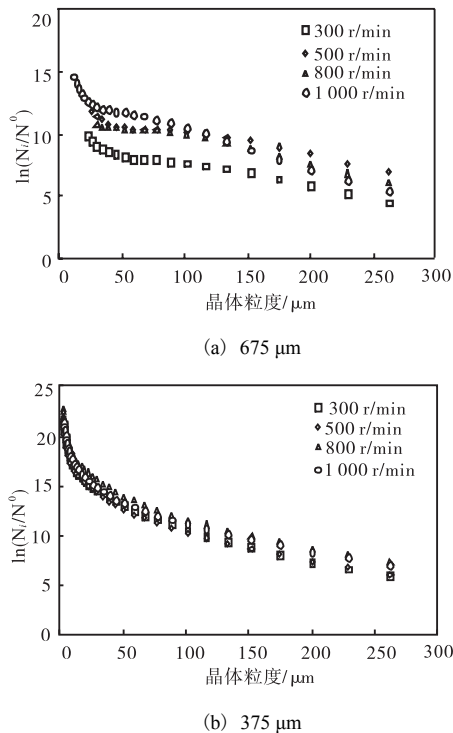


图5 不同搅拌速率下母晶碰撞后细晶粒数分布图
Fig.5 Population distributions of fragments after crystal collision with different stirring speed

从图5可以看出,搅拌速率对碰撞后产生的细小晶核粒数分布的影响因母晶粒度的不同而变化。母晶粒度较大的情况下,单个母晶碰撞后产生的细小晶核的个数随搅拌速率的增大而增大。该现象充分说明了碰撞成核过程中碰撞能的作用。随搅拌速率的增大,大粒度的晶体的动能随之增大,与其他物体碰撞过程中能量损失也增大,所产生的破碎晶核也增多。较小粒度母晶碰撞所产生的细小晶核的个数,受搅拌速率的影响较弱,细小晶核的颗粒个数并未随搅拌速率的增大有显著变化。

3 结论

(1)母晶粒度、搅拌速率、母晶悬浮密度对碰撞后形成的破碎晶核分布均有不同程度的影响,单个母晶碰撞后所产生的细小晶核的个数随晶核粒度的增大

而减少。

(2)母晶的粒度对碰撞所产生的细小破碎晶核分布影响十分显著;大粒度的晶体,运动中具有较大的碰撞能,碰撞过程中的能量损失远远大于小粒度晶体碰撞的能量损失,因此大粒度的单个母晶碰撞后所产生的细小晶核的个数远远超过小粒度母晶所产生的细晶个数。

(3)搅拌速率的改变对大粒度晶体碰撞成核的影响较为明显。

(4)晶体悬浮密度对碰撞后破碎晶核粒度分布的影响受到晶体在结晶器内悬浮状态的制约。

参考文献:

- [1] Paramanathan B K, Bridgwater J. Attrition of solids- I. Cell development[J]. Chemical Engineering Science, 1983, 38(2):197-206.
- [2] Ray Yia-Ching, Jiang Tsung-Shann, Wen C Y. Particle attrition phenomena in a fluidized bed[J]. Powder Technology, 1987, 49(3):193-206.
- [3] Daudey P J, De Jong E J. Abrasion and secondary nucleation of ammonium sulphate[C]//Industrial Crystallization. Amsterdam; Elsevier, 1984:15-20.
- [4] Kuboi R, Nienow A W, Conti R. Mechanical attrition of crystals in stirred vessels[C]//Industrial Crystallization. Amsterdam; Elsevier, 1984:211-216.
- [5] Chianese A, Di Cave S, Mazzarotta B. Secondary nucleation by abrasion of potassium sulphate[C]// Proceedings of World Congress of Chemical Engineering. Tokyo, 1986:937-940.
- [6] Ayazi Shamlou P, Jones A G, Djamarani K. Hydrodynamics of secondary nucleation in suspension crystallization[J]. Chemical Engineering Science, 1990, 45(5):1405-1416.
- [7] Garside J, Jancic S J. Measurement and scale-up of secondary nucleation kinetics for the potash Alum-Water system[J]. AIChE Journal, 1979, 25(6):948-958.
- [8] Garside J, Shah M B. Crystallization kinetics from MSMPR crystallizers[J]. Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development, 1980, 19(4):509-514.
- [9] Grootcholten P A M, Brekel L D M, De Jong E J. Effect of scale-up on secondary nucleation kinetics for the sodium Chloride-Water system[J]. Chemical Engineering Research & Design, 1984, 62(3):179-189.

(下转第33页)