

# 硫酸铵蒸发-冷却结晶工艺研究\*

徐欢欢,刘宝树,孙 华,何 岩,梁雪松  
(河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄 050018)

**摘 要:**对硫酸铵的蒸发-冷却耦合结晶工艺进行研究,系统考察了结晶体系的物理化学环境和结晶操作条件,如媒晶剂种类及添加量、结晶温度、加晶种策略、pH、蒸发速率、搅拌强度等对结晶产品粒度和晶习的影响。在实验基础上确定优化工艺条件,制得粒度在 2.0~2.5 mm 的颗粒状硫酸铵结晶产品。所得颗粒状硫酸铵产品具有纯度高、流动性好、不易扬尘和结块、易于施撒和复配等优点。

**关键词:**硫酸铵;结晶;粒度;晶习

中图分类号:TQ113.73 文献标识码:A 文章编号:1006-4990(2012)06-0014-03

## Study on evaporation-cooling coupled crystallization process of ammonium sulfate

Xu Huanhuan, Liu Baoshu, Sun Hua, He Yan, Liang Xuesong

(School of Chemical & Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

**Abstract:** Evaporation-cooling coupled crystallization process of ammonium sulfate was studied. Effects of physicochemical environment of crystalline system and crystallizing process conditions, such as additive policies and dosage, crystallizing temperature, seeding policies, pH, evaporating rate, and stirring rate, on the particle size and crystal habit of ammonium sulfate were investigated systematically. Based on experimental researches, the optimum crystallizing conditions were confirmed, under which the granular ammonium sulfate crystals with particle size of 2~2.5 mm was obtained. Granular ammonium sulfate crystals had good physical properties, such as high purity, good fluidity, not easy to kick up dust, not easy to agglomerate, and easy to spread and mix.

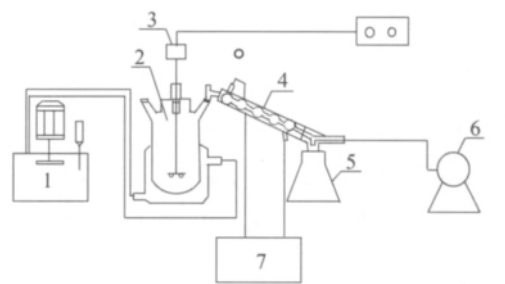
**Key words:** ammonium sulfate; crystallization; particle size; crystal habit

硫酸铵主要用途是在农业上作为氮肥使用。目前,中国生产的硫酸铵产品多以粉体为主,物理性能差,易起尘、结块,流动性差,使用中损失大,不适合机械化作业。另外,硫酸铵晶体粒度不均匀,色度不好,颗粒状硫酸铵硬度欠佳。结晶法制得的大颗粒硫酸铵具有运输、储存和施撒方便等特点,具有缓释作用,并适合与其他肥料掺混,具有良好的市场前景。而中国对结晶法制备大颗粒硫酸铵的研究处于起步阶段,尚未实现工业化生产,大颗粒硫酸铵主要依赖进口。笔者针对硫酸铵存在的这些问题,以粗品硫酸铵为原料,采用蒸发-冷却耦合结晶工艺对影响硫酸铵产品质量的因素进行研究,为工业化结晶器的设计和工业生产条件的确定提供依据。

## 1 实验部分

粗品硫酸铵为河北元氏华昌化工有限公司产肥料级硫酸铵,其他试剂均为分析纯。结晶实验装置如

图 1 所示。



1—水浴恒温槽;2—结晶器;3—搅拌器;4—球形冷凝管;  
5—锥形瓶;6—真空泵;7—冷却水槽

图 1 结晶实验装置

取一定量硫酸铵粗品配成一定温度下的饱和溶液,用活性炭脱色后过滤以除去不溶性杂质。将过滤得到的澄清溶液加入结晶器中,然后打开恒温水浴。向溶液中加入一定量添加剂,将水浴调节至一定温度,将溶液调节至一定 pH。待温度升到设定值且溶液保持澄清时加入晶种,开启真空泵,设定真空度,

\* 基金项目:河北省科技支撑计划(10215679);河北省高校科研青年基金(2010242)。

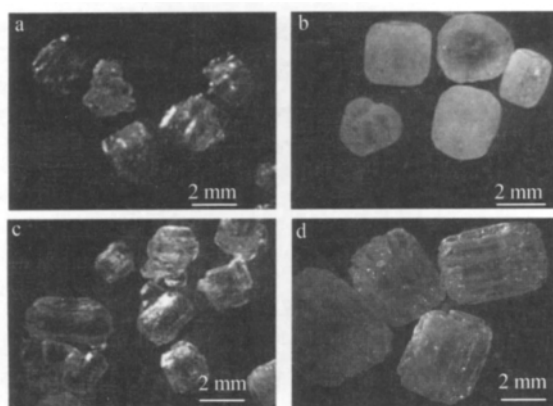
设定搅拌速度,开始真空蒸发。待蒸发过程结束后进行控温冷却。将得到的晶体过滤,干燥即得到硫酸铵晶体。

通过改变结晶过程中的操作条件可得到不同晶习的产品。将产品通过光学显微镜和数码相机拍摄观察晶习和粒度,从而对不同操作条件下的产品进行比较,得到优化工艺条件。

## 2 结果与讨论

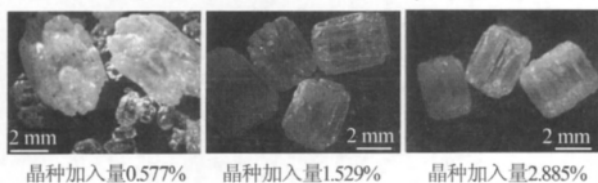
### 2.1 晶种形态及用量的影响

加入不规则粒状和规则粒状晶种所得产品形貌见图 2。由图 2 看出:当加入不规则粒状晶种时,所得产品粒状居多,较厚,均匀度欠佳;当加入规则粒状晶种时,所得产品形状比较规则,呈圆柱状,硬度大。



a—不规则粒状晶种;b—规则粒状晶种  
c—加入a得到的产品;d—加入b得到的产品  
图 2 晶种形态对产品粒度和晶习的影响

选择加入规则粒状晶种,对加入量进行实验。晶种加入量分别占结晶溶液质量的 0.577%、1.529%、2.885%,所得产品形貌见图 3。由图 3 看出,当晶种加入量不足时,不能提供足够的结晶表面,从而产生新的晶核,使得最终产品粒度分布不均匀;当晶种加入量太多时,超出体系所需要的结晶表面,并且许多晶粒之间相互碰撞或与器壁、搅拌桨碰撞,使得晶体粒度减小。较优晶种加入量为 1.529%。

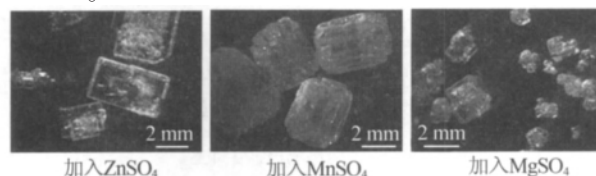


晶种加入量0.577% 晶种加入量1.529% 晶种加入量2.885%  
图 3 晶种用量对产品粒度和晶习的影响

### 2.2 添加剂的影响

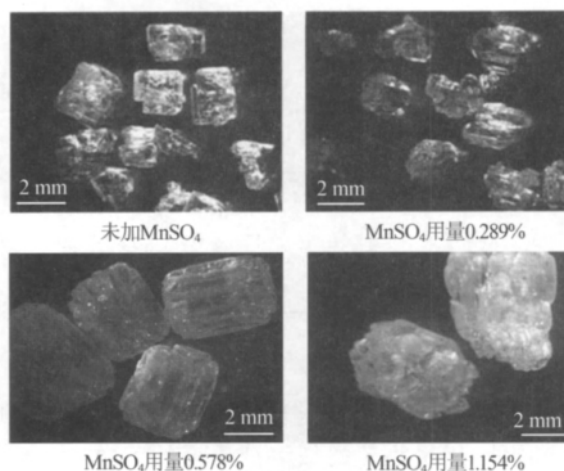
分别以  $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$  作为添加剂,所得

产品形貌见图 4。由图 4 看出,以  $\text{ZnSO}_4$  为添加剂,所得产品多为方形,但是太薄、硬度差;以  $\text{MnSO}_4$  为添加剂,所得产品呈圆柱状,均匀度较好、硬度大;以  $\text{MgSO}_4$  为添加剂,所得产品不均匀。这是由于,在结晶过程中加入媒晶剂,媒晶剂吸附在晶体表面的特定面上,阻碍吸附有媒晶剂的晶面结晶,从而使晶形改变<sup>[1-2]</sup>。



加入 $\text{ZnSO}_4$  加入 $\text{MnSO}_4$  加入 $\text{MgSO}_4$   
图 4 添加剂类型对产品粒度和晶习的影响

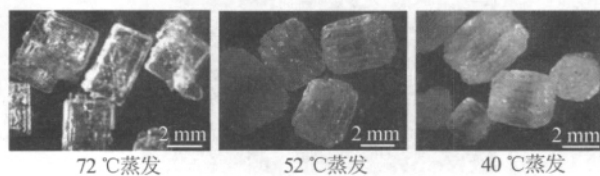
选择  $\text{MnSO}_4$  为添加剂,其用量分别为结晶溶液质量的 0%、0.289%、0.578%、1.154%,所得产品形貌见图 5。由图 5 看出:添加剂用量太少,得到的产品不均匀,易破碎;而添加剂太多时,晶体聚结,不能结晶出很好的晶习。可见添加剂用量对晶形和粒度有很大影响。较优添加剂用量为 0.578%。



未加 $\text{MnSO}_4$   $\text{MnSO}_4$ 用量0.289%  
 $\text{MnSO}_4$ 用量0.578%  $\text{MnSO}_4$ 用量1.154%  
图 5 添加剂用量对产品粒度和晶习的影响

### 2.3 蒸发温度的影响

分别对 72、52、40 °C 蒸发温度下的结晶过程进行比较,所得产品形貌见图 6。由图 6 看出,在 72 °C 蒸发,所得产品形状不规则,薄片居多。这是由于,蒸发温度高导致蒸发速率大,由于分子的热运动导致



72 °C蒸发 52 °C蒸发 40 °C蒸发  
图 6 蒸发温度对产品粒度和晶习的影响

晶体在溶液中与搅拌桨和结晶器壁之间的碰撞增加,形成的细小晶体数量增多,使得晶体粒度较小。而温度过低,相同时间内所得产品太少。较优蒸发温度为 52 ℃。

#### 2.4 pH 的影响

分别将溶液 pH 调至 4.8、3.5、2.5, 所得产品形貌见图 7。由图 7 看出,当 pH=3.5 时,产品粒度分布不均匀,且多为薄片状;pH=2.5 时,产品变长,且硬度差。这是由于,随着酸度的提高,母液黏度增大,使得硫酸铵分子的扩散阻力增大,从而阻碍了晶体的正常成长。实验确定较优 pH 为 4.8。

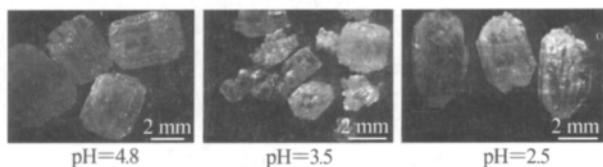


图 7 pH 对产品粒度和晶习的影响

#### 2.5 搅拌速度的影响

分别将转速调至 50、70、120 r/min, 所得产品形貌见图 8。由图 8 看出,当转速为 50 r/min 时,晶

不能很好地被搅动,析出的结晶也不能很好地悬浮在晶浆中,得到的产品粒度分布不匀,且有聚集现象;当转速为 120 r/min 时,产生的晶体多被打碎。较优搅拌转速为 70 r/min。

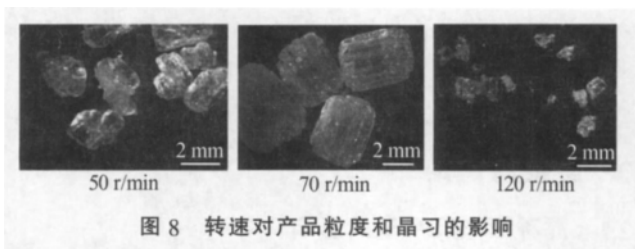


图 8 转速对产品粒度和晶习的影响

#### 2.6 蒸发速率的影响

控制蒸发温度为 52 ℃,改变真空度来控制蒸发速率,不同真空度条件下所得产品粒径分布见表 1。由表 1 看出:真空度为 0.025 MPa 时,所得产品平均粒度为 1.92 mm;真空度为 0.035 MPa 时,产品平均粒度为 2.13 mm;真空度为 0.050 MPa 时,产品平均粒度为 1.28 mm,且晶习不单一。真空度高,蒸发速率快,单位时间内产生的晶核多,很容易引发爆炸成核,使得最终产品粒度小;真空度太低时,相同时间内得到的产品少。适宜真空度为 0.035 MPa。

表 1 不同真空度条件下所得产品粒径分布

真空度 0.025 MPa			真空度 0.035 MPa			真空度 0.050 MPa		
孔径/mm	质量/g	比例/%	孔径/mm	质量/g	比例/%	孔径/mm	质量/g	比例/%
0.20~0.71	1.2	3.35	0.20~0.71	1.2	8.65	0.2~0.6	3.17	0.43
0.71~0.90	2.3	6.40	0.71~0.90	3.5	6.19	0.6~1.0	16.60	22.47
0.90~2.00	15.3	42.62	0.90~2.00	10.6	18.76	1.0~1.6	39.64	53.66
2.00~2.50	10.2	28.41	2.00~2.50	11.9	21.62	1.6~2.0	14.46	19.57
2.50~3.00	6.9	19.22	2.50~3.00	25.3	44.78	2.0~2.5	1.31	3.87

#### 2.7 优化实验

结合单因素实验确定出优化条件,即:加入规则粒状晶种,用量为硫酸铵溶液质量的 1.529%;加入添加剂  $\text{MnSO}_4$ , 用量为硫酸铵溶液质量的 0.578%;蒸发温度为 52 ℃;pH 调为 4.8;搅拌速度为 70 r/min;真空度为 0.035 MPa。优化条件所得产品形貌见图 9。

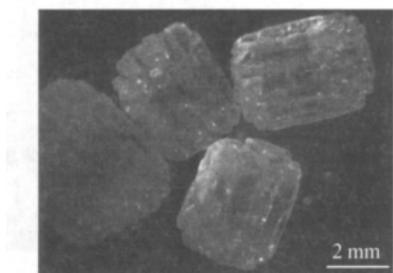


图 9 优化条件所得产品

### 3 结论

通过系统实验得出硫酸铵蒸发-冷却结晶较优实验条件,在优化条件下得到 2.0~2.5 mm 的粒状硫酸铵结晶产品。所得粒状硫酸铵产品具有纯度高、流动性好、不易扬尘和结块、易于施撒和复配等优点。

#### 参考文献:

- [1] 叶铁林.化工结晶过程原理及应用[M].北京:北京工业大学出版社,2006.
- [2] Rauls M, Bartosh K, Kind M, et al. The influence of impurities on crystallization kinetics—a case study on ammonium sulfate [J]. J. Cryst. Growth, 2000, 213: 116–128.

收稿日期:2012-01-22

作者简介:徐欢欢(1985—),女,在读硕士研究生,从事工业结晶研究。

联系人:刘宝树

联系方式:lbszm@yahoo.com.cn