

碳铵结晶促进剂原理分析*

万亚珍

(郑州工学院化工系)

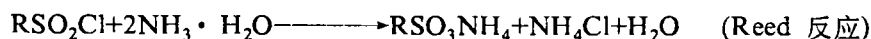
摘 要: 本文利用结晶动力学的原理, 分析了碳铵厂碳化工段所用的结晶促进剂的作用原理, 以及在工厂使用过程中应注意的问题。

关键词: 碳酸氢铵; 结晶促进剂; 表面活性剂

中图分类号: TQ314

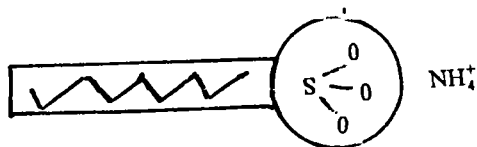
碳铵结晶促进剂作为小化肥厂确保产品质量、稳定工艺操作的手段之一已在我国众多的化肥厂使用。因它能降低成品碳铵的含水量并防止其结块性从而受到用户的欢迎。

目前使用的结晶促进剂其活性组分主要是烷基苯磺酸盐 (ABS、LAS)、烷基磺酰氯 (AS) 或者两者的混合物。当烷基磺酰氯进入到碳化液中以后, 首先发生了下列化学反应:



而使烷基磺酰氯转化成为烷基磺酸盐。实际上促进碳铵晶体生长的过程主要是烷基磺酸盐起作用。

烷基磺酸盐和烷基苯磺酸盐同属阴离子表面活性剂, 当它们进到溶液后便发生电离, 简单的阳离子不起作用, 起作用的是大分子量的阴离子集团, 每个阴离子集团都由亲水性的极性集团和增水性的非极性集团组成。例如 RSO_3NH_4 的结构为:



当这个阴离子集团在碳化液中与碳铵的小晶核相遇时, 亲油的 (增水) 烷基基团和亲水的磺酸盐基团就会定向的排列在晶核的表面, 形成形如图 1 所示的胶团, 从而改变晶核的表

* 收稿日期: 1994-06-27

面, 并从晶核中分离出更多的水来。*

结晶学的理论认为: 在过饱和溶液中一旦有待结晶溶质的晶核形成后, 将以其过饱和度为推动力, 使得其晶核长大, 这种过程叫晶体生长过程。依照晶体生长的扩散学说, 晶体生长过程是由以下三个步骤所组成:

(1) 待结晶的溶质借助于扩散作用, 穿过晶体表面附近的一个静止的液层, 而由此转移到晶体表面。

(2) 到达晶体界面的溶质以另一浓度差为推动力, 进入晶面, 使晶体长大。

(3) 放出的结晶热通过传导而进入溶液中。

第一步的扩散过程必须有浓度差为推动力, 第二步可认为溶质在到达晶体表面——即晶体与静止液层之间的界面之后, 将借助于另一部分的浓度差作为推动力而完成长入晶面的过程, 至于第三步则因为结晶热量不大一般可以省略, 示意图 2 如下:

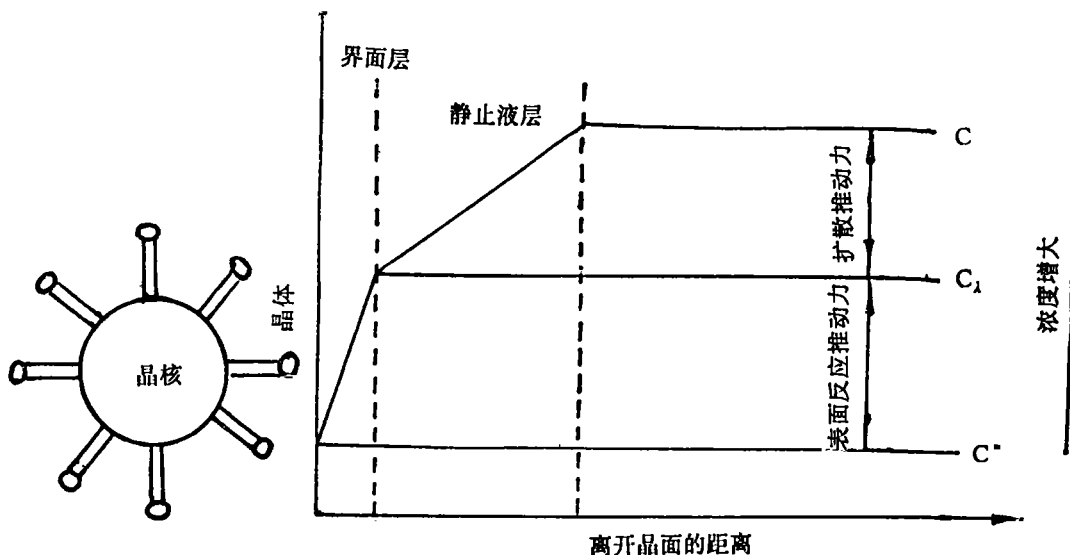


图 1

图 2 晶体生长的扩散学说示意图

从上图可以写出下列结晶生长率方程式:

$$G_M = \frac{dM}{A dt} = k_d (C - C_i) \quad (\text{扩散过程}) \quad (1)$$

$$G_M = \frac{dM}{A dt} = k_r (C_i - C^*)^2 \quad (\text{表面反应}) \quad (2)$$

式中:

G_M —晶体生长速率, $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$.

C 、 C_i 、 C^* —分别表示饱和溶液的浓度, 溶液与静止液层的接触面浓度、晶体表面的饱和浓度。

* J. ALba, Mendoza, Carlos Gomez, Herrera, and Carmen. Janer, del. Valle. Parfam. Cosmet. Savons, 11(9), 383-395. (1986); Chem. Abstr., 70, 21181

A—晶体的表面积。

t—时间

k_d 、 k_r —分别表示扩散的传质系数和表面反应的速率系数。

M—晶体的质量

Z—碳铵晶体表面反应级数。

综合可以写成下列一种普遍式: $G_M = \frac{dM}{A dt} = K_G (C - C^*)^L$

式中 K_G —晶体生长总系数, 与 k_d 和 k_r 有关。

L—与 Z 有关的反应级数。

当活性剂改变了晶核表面, 并使晶核分散出更多的水的时候, 相应的就是晶体表面的 C^* 相对降低, 推动力增大, 从而使晶体的生长速率 G_M 增大, 因而在相同的情况下, 晶体的质量 M 增大。

在化肥厂碳化过程中, 由于表面活性剂能使碳铵晶体不断分散出更多的水, 从而使得成品碳铵的含水量由 4.5%~5% 降到 2.7%~2.8%。

至于加入表面活性剂后碳铵的稳定性为何能提高的问题, 有人曾用方差分析法进行过研究, 结晶表明碳铵稳定性的提高主要是由于水份降低的结果。结合生产实际就操作而言, 结晶颗粒的增大, 可使得碳化液的流动性增强, 则有利于避免碳化塔内的结疤生成, 同时也可提高冷却效率。由于结晶颗粒易于分离可使得离心机的生产能力大为提高。

使用结晶促进剂时宜注意以下几点:

(1) 结晶促进剂的活性组分大部分是属于表面活性剂使用中容易发泡, 应有相应的消泡剂相配合。

(2) 烷基苯磺酸盐作为结晶促进剂, 它的许多性能优于烷基磺酰氯, 但后者的生物降解性优于前者, 对环境的污染小。所以目前使用的结晶促进剂以后者居多。

参 考 文 献

- 1 王载珍等. 阴离子表面活性剂. 轻工业出版社. 1983. 6. 第一版
- 2 丁绪淮等. 工业结晶. 化学工业出版社. 1985. 10北京. 第一版

Principle Analysis to Crystal Promoter of Ammonium Hicarbonate

Wan Yazhen

(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: This paper utilize Crystal kinetics method analyzing for Crystal Promoter which is wildly used at Carbonated Process in ammonium Hicarbonate. And problems must be solved in using.

Keywords: Ammonium Hicarbonate, crystal Promoter, Active agent of Surface