

基于响应曲面法优化硫酸铵结晶

李 锐¹, 姜永华¹, 张燕玲¹, 陈昆庆¹, 黄帮福², 李 露²

(1. 云南天朗节能环保集团有限公司, 云南 安宁 650302; 2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 采用冷却结晶和筛分法研究了响应曲面法设计下 pH 值、 Fe^{3+} 浓度、搅拌速率各因素不同水平对平均粒径和变异系数影响程度, 构建了平均粒径 2 次回归模型和 $C \cdot V$ 值 2FI 回归模型, 深入探究了各影响因素之间交互作用, 研究表明: 各因素对平均粒径和 $C \cdot V$ 值影响程度为母液 pH>搅拌速率> Fe^{3+} 质量浓度; 各因素之间交互作用对晶体平均粒径和 $C \cdot V$ 值影响程度为 $AC > BC > AB$; 当母液 pH 为 5.5、搅拌速率为 150 r/min、 Fe^{3+} 质量浓度为 0.3 g/L 时, 可得到平均粒径为 0.985 mm、 $C \cdot V$ 为 793.719 的晶体; 经验证模型值与实验值误差较小, 回归模型具有良好拟合度和可靠性。

关键词: 响应曲面法; pH 值; 铁离子浓度; 搅拌速率; 硫酸铵; 结晶; 交互作用

中图分类号: TQ042 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0782-09

网络出版时间: 2022-01-24



Optimisation of Ammonium Sulphate Crystallization Based on Response Surface Methodology

LI Rui¹, JIANG Yonghua¹, ZHANG Yanling¹, CHEN Kunqing¹, HUANG Bangfu², LI Lu²

(1. Yunnan Tianlang Energy Saving & Environmental Protection Group Co., Ltd., Anning 650302, Yunnan, China;

2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The influences of pH value, Fe^{3+} mass concentration, and stirring rate and their interactions on the ammonium sulfate crystallization were investigated via cooling crystallization and sieving based on a response surface methodology. An average particle size quadratic orthogonal model and a variation coefficient 2FI orthogonal model were proposed. The interactions among the various factors were analyzed. The results show that pH value (A) > stirring rate (C) > Fe^{3+} ions concentration (B) is a decreased order for the parameter effects on the average particle size and variation coefficient. Their interactions have a decreased effect order (i.e., $AC > BC > AB$) on the average particle size and variation coefficient. When pH value is 5.5, stirring rate is 150 r/min, and Fe^{3+} ions concentration is 0.3 g/L, the average particle size and variation coefficient of the ideal crystals is 0.985 mm and 793.719, respectively.

Keywords: response surface methodology; pH value; ferric ions concentration; stirring rate; ammonium sulfate; crystallization; interaction

SO_2 是造成酸雨、雾霾的主要原因,也是形成 PM 2.5 的重要原因之一^[1-2],会对人体健康造成严重危害。针对 SO_2 的治理技术众多,主要有干法、半干法和湿法脱硫^[3-4]。在湿法脱硫技术中,氨法脱硫以脱硫率高、无 2 次污染、副产品硫酸铵具有高附加值等优势深受各大企业青睐^[5-8]。氨法脱硫技术主

要包括吸收氧化脱硫和硫酸铵结晶 2 部分,其中,硫酸铵结晶控制是整个氨法脱硫工序的核心^[9]。因此,对硫酸铵结晶主要影响因素及其相互作用机理进行深入研究,对优化硫酸铵结晶工艺,提高结晶产率、产量和质量意义重大。

影响硫酸铵成核和晶体长大的因素有许多,但

收稿日期: 2021-06-11。 修订日期: 2021-07-28。

基金项目: 安宁市科技计划项目[安科技字 2019(07)号]; 云南省应用基础研究计划面上项目(202001AT070029, 2019FB077); 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室开放基金项目(FMRUlab-20-4)。

第一作者: 李 锐(1973—), 男, 本科, 高级工程师。

通信作者: 黄帮福(1983—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-06-11. Revised date: 2021-07-28.

First author: LI Rui (1973—), male, Undergraduate, Senior Engineer.

E-mail: snjc-lr@ynkg.com

Correspondent author: Huang Bangfu (1983—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: kmusthbf@163.com

主要影响因素为溶液 pH 值、搅拌速率、溶液 Fe^{3+} [10-11]。pH 值对硫酸铵结晶影响主要有 2 种形式: 一是对结晶形状影响; 二是破坏晶体正常生长条件。在强酸、中性和碱性环境下易生成粒径较小晶体, 只有在合适酸性环境下适宜较大晶体生成 [12]。搅拌速率决定了流体流动状态以及成核速率等, 对产品质量影响较大 [13]。搅拌速率增大, 会使介稳区宽度变窄 [14], 且使晶体与晶体、晶体与搅拌桨、晶体与结晶器壁之间碰撞概率和强度增加, 晶体成核速率增大 [15]。 Fe^{3+} 可促进硫酸铵结晶过程中亚硫酸铵的氧化, 但 Fe^{3+} 浓度不宜过大, 否则硫酸铵结晶量会减少, 甚至没有晶粒产生 [16]。添加适量 Fe^{3+} 可促进亚硫酸铵氧化, 添加一定量 MnSO_4 、 CaCO_3 等添加剂可提供晶核, 促进硫酸铵形成大颗粒晶体 [17]。由以上文献可知, 国内外学者对影响硫酸铵结晶的主要因素研究颇多, 但大都只是对 pH 值、 Fe^{3+} 浓度、搅拌速率各单因素进行研究, 未探究各因素之间交互作用及其对结晶影响机理。

响应曲面设计方法(RSM)是通过回归方程分析找出最优工艺参数, 有效解决实际生产过程中的问题, 可优化工艺操作参数 [18-20]。因此, 本文采用冷却结晶和筛分法研究了响应曲面设计法下 pH 值、 Fe^{3+} 浓度、搅拌速率各水平对平均粒径和变异系数影响程度, 构建了平均粒径二次回归模型和 $C \cdot V$ 值 2FI 回归模型, 深入探究了各影响因素之间交互作用, 并通过实验数据拟合各因素与响应值(平均粒径和 $C \cdot V$ 值)之间的关系, 确定每个实验设计响应最大影响因素以及各因素之间交互作用, 并对最优组合进行实验验证。

1 实验

1.1 装置及研究方案

选取国内某企业氨法脱硫设备内的过饱和硫酸铵母液作为研究对象, pH 值、 Fe^{3+} 浓度、搅拌速率各因素对硫酸铵结晶的影响实验设备为冷却结晶装置, 如图 1 所示。

具体实验步骤如下:

- 1) 水浴加热硫酸铵母液至 85 °C, 使母液形成混合均匀的过饱和溶液, 再充分摇匀后倒入若干个 1 000 mL 烧杯中, 作为待用母液。
- 2) 将待用母液置于 85 °C 水浴, 根据设计需求调节母液 pH 值、 Fe^{3+} 质量浓度和搅拌速率, 而后在无搅拌条件下自然冷却结晶。
- 3) 将各实验条件所得晶体进行抽滤、干燥和称量质量, 晶体采用电子天平称量质量、筛分法 [21] 计

算粒径[如式(1)和(2)]、变异系数($C \cdot V$ 值) [22] 表征粒径分布[如式(3)]。

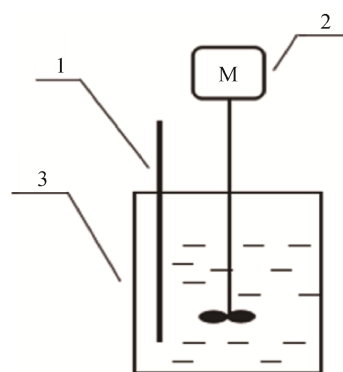
$$\bar{L} = \sum_{i=1}^n \omega_i \times L_i \quad (1)$$

$$L_i = \omega_i \times l_i \quad (2)$$

式中: $\bar{L}$ 为晶体平均粒径, mm; ω_i 为筛分 i 档质量分数, %; L_i 为筛分 i 档平均粒径, mm; l_i 为筛分 i 档标准孔径, mm。

$$C \cdot V = 100\sigma / M \cdot S \quad (3)$$

式中: σ 为标准偏差; $M \cdot S$ 为中间粒度值, 即筛下累计质量分数为 50% 时所对应筛孔大小, mm。



1—Thermometer; 2—Overhead stirrers; 3—Crystallisers.

图 1 硫酸铵冷却结晶实验装置

Fig. 1 Cooling crystallization of ammonium sulfate experimental apparatus

1.2 响应曲面设计

响应曲面设计方法是利用软件进行实验方案设计, 并按其方案进行实验操作得到一定数据, 再利用软件中各回归模型建立所考察因素与响应值之间的函数关系, 通过对回归方程分析找出最优工艺参数 [23-25]。

基于图 1 所示的冷却结晶设备, 以晶体平均粒径和 $C \cdot V$ 值为响应值, 设定母液 pH、搅拌速率和 Fe^{3+} 浓度 3 个因素作为考察变量, 确定 3 个影响因素实验水平。利用响应曲面分析软件设计所需做的实验组, 如表 1 所示。

表 1 响应曲面实验设计因素及水平表

Table 1 Design factors and level table of response surface

Level	A	B/(r·min ⁻¹)	C/(g·L ⁻¹)
-1	3.5	150	0.1
0	4.5	200	0.3
+1	5.5	250	0.5

A—pH; B—Stirring speed; C— Fe^{3+} mass concentration.

根据表 1 设计的实验组, 开展各组因素水平对硫酸铵结晶影响冷态结晶实验研究。在粒径分析基础上再采用显微镜观察晶体形貌、XRD 分析晶体物

相,用响应曲面软件进行分析,确定最佳实验组合。

2 结果与讨论

2.1 回归模型

采用图 1 所示的冷却结晶设备研究了母液 pH、搅拌速率和 Fe^{3+} 质量浓度对硫酸铵结晶的影响,具体实验条件及其研究结果如表 2 所示,表 2 中实验序号

表 2 响应曲面实验结果
Table 2 Results of response surface.

No.	<i>A</i>	<i>C</i> /(r·min ⁻¹)	<i>B</i> /(g·L ⁻¹)	Average particle size/mm	<i>C·V</i>
1	3.5	200	0.1	1.003	837
2	3.5	250	0.3	1.145	960
3	4.5	250	0.1	0.608	503
4	4.5	250	0.5	0.752	623
5	5.5	200	0.1	0.716	596
6	5.5	250	0.3	0.535	442
7	4.5	200	0.3	0.654	626
8	5.5	200	0.5	0.899	746
9	4.5	200	0.3	0.754	625
10	4.5	150	0.5	0.902	749
11	3.5	200	0.5	1.077	903
12	4.5	200	0.3	0.777	660
13	3.5	150	0.3	1.069	895
14	4.5	200	0.3	0.834	693
15	4.5	200	0.3	0.746	831
16	4.5	150	0.1	1.185	992
17	5.5	150	0.3	0.888	740

C·V—Coefficient of variation.

为随机生成,可减少不可控因素对实验结果干扰,使用重复实验第 7、9、12 和 15 组来确定实验误差。

根据 Design-Expert 软件并采用 2 次回归模型和 2FI 回归模型,建立了目标函数平均粒径和 *C·V* 值与母液 pH 值、搅拌速率和 Fe^{3+} 浓度的 2 次多项式回归方程,如方程式(4)和(5)所示。

$$Y_1 = 0.7532 - 0.1571A - 0.1254B + 0.0149C - 0.1073AB + 0.0275AC + 0.1068BC \quad (4)$$

$$Y_2 = 730.77 - 133.78A - 106.06B + 11.55C - 90.67AB + 21.00AC + 90.77BC \quad (5)$$

式中: Y_1 为平均粒径; Y_2 为 *C·V* 值; *A* 为母液 pH 值; *B* 为搅拌速率; *C* 为 Fe^{3+} 质量浓度。

2.2 方差分析

1) 平均粒径模型方差分析

方差分析可用于检验模型的显著性和充分性,其将实验结果总误差细分为模型误差和实验误差,表明与残差所引起变化相比模型变化是否显著。*F* 检验,即模型均方(*MRR*)与残差(*MRe*)之比($F = MRR/MRe$)。*F* 值越小,其对应系数越重要,同样 R^2 也由 *F* 检验来确定^[26]。失拟项是另一种对模型充分性检验,即判断回归模型是否可接受检验,如果 $P < 0.05$ 则说明在置信水平为 95% 以内,该实验结果具有统计学意义^[27–28]。

表 3 为 3 个因素影响晶体平均粒径(Y_1)的方差分析结果。由表 3 可知, Y_1 回归模型的 $P = 0.0206 < 0.05$,

表 3 平均粒径模型方差分析
Table 3 Average particle size model variance analysis

Variance analysis items	Confidence indicators	Quadratic sum	Degree of freedom	Mean square	<i>F</i> value	<i>P</i> value
Model		0.5026	9	0.0558	5.19	0.0206*
<i>A</i>		0.1976	1	0.1976	18.34	0.0036**
<i>B</i>		0.1258	1	0.1258	11.68	0.0112*
<i>C</i>		0.0018	1	0.0018	0.1638	0.6977
<i>AB</i>		0.0461	1	0.0461	4.28	0.0829
<i>AC</i>		0.0030	1	0.0030	0.2803	0.0374
<i>BC</i>		0.0457	1	0.0457	4.24	0.0785
A^2		0.0503	1	0.0503	4.67	0.0675
B^2		0.0092	1	0.0092	0.8555	0.3858
C^2		0.0159	1	0.0159	1.48	0.2638
	Residual error	0.0754	7	0.0108		
	Lack of fit	0.0584	3	0.0195	5.59	0.0876
	Pure error	0.0170	4	0.0042		
Total		0.5780	16			

F—*MRR*/*MRe*; *P*—Credibility index; *AB*—Interactive items of pH and stirring speed; *AC*—Interactive items of pH and Fe^{3+} concentration; *BC*—Interactive items of stirring speed and Fe^{3+} concentration; A^2 —Quadratic term of pH; B^2 —Quadratic term of stirring speed; C^2 —Quadratic term of Fe^{3+} concentration; “**” represents that the results were significant at 0.01 level; “*” represents that the results were significant at 0.05 level.

表明该回归模型具有较好显著性。而失拟项的 $P=0.087\ 6>0.05$, 说明模型失拟项不显著, 回归模型拟合程度较高, 可用回归方程代替真实点对实验结果进行分析。 P 值还可被用作表示每个考察因素的显著性和相互作用工具^[29]。由模型一次项考察因素(母液 pH(A)、搅拌速率(B)、 Fe^{3+} 质量浓度(C))的 P 值可看出, 母液 pH 和搅拌速率对晶体平均粒径有显著影响, 实验因素对平均粒径影响程度为: 母液 pH>搅拌速率> Fe^{3+} 浓度。模型二次项 A^2 、 B^2 、 C^2 对晶体平均粒径不显著(P 大于 0.05); 交互项 AC 对平均粒径的影响显著(P 小于 0.05), 而交互项 AB 、 BC 对平均粒径影响并不显著。交互项 AC 影响显著的原因可能是 pH 会对 Fe^{3+} 水解产生影响, 而 Fe^{3+} 加入也会对母液 pH 产生影响。

平均粒径模型的决定系数 $R^2=0.869\ 6$ 和校正决定系数 $R^2=0.701\ 9$ 均靠近于 1, 变异系数和精密度分别为 12.13、7.215 5, 变异系数的值越小表示测试

数据之间差异越小, 说明平均粒径的回归模型具有较好可靠性和预测精度。

2) $C \cdot V$ 值模型方差分析

表 4 为 3 个因素影响变异系数 $C \cdot V$ 值(Y_2)的方差分析。由表 4 可知, Y_2 回归模型的 $P=0.009\ 3<0.05$, 表明该 2FI 回归模型适用于对 $C \cdot V$ 值分析, 回归效果极显著; 而失拟项 $P=0.381\ 1>0.05$, 模型失拟项不显著, 说明模型具有较好拟合度, 回归模型具有很好参考性, 在实验分析中可以用回归方程代替真实点。由模型一次项考察因素 P 值可看出, 母液 pH 和搅拌速率对 $C \cdot V$ 值有显著影响, 其影响程度关系可表示为: 母液 pH>搅拌速率> Fe^{3+} 浓度; 模型 AB 、 BC 交互项对 $C \cdot V$ 并没有显著影响, 而 AC 交互项对 $C \cdot V$ 有较显著的影响($P=0.039\ 7$)。 $C \cdot V$ 模型决定系数 $R^2=0.867\ 7$ 和校正决定系数 $R^2=0.728\ 3$ 均靠近于 1, 变异系数和精密度分别为 13.08、8.410 0, 较小变异系数说明 $C \cdot V$ 值的回归模型也具有较好可靠性和预测精度。

表 4 $C \cdot V$ 值模型方差分析
Table 4 $C \cdot V$ value model variance analysis

Variance analysis items	Confidence indicators	Quadratic sum	Degree of freedom	Mean square	F value	P value
Model		301 848.87	6	50 308.14	5.51	0.009 3**
A		143 182.73	1	143 182.73	15.67	0.002 7**
B		89 993.49	1	89 993.49	9.85	0.010 5*
C		1 067.23	1	1 067.23	0.116 8	0.739 6
AB		32 885.05	1	32 885.05	3.60	0.087 0
AC		1 763.96	1	1 763.96	0.193 1	0.039 7
BC		32 956.41	1	32 956.41	3.61	0.086 7
	Residual error	91 351.05	10	9 135.10		
	Lack of fit	62 255.23	6	10 375.87	1.43	0.381 1
	Pure error	29 095.82	4	7 273.96		
Total		393 199.91	16			

“**” represents that the results were significant at 0.01 level; “*” represents that the results were significant at 0.05 level.

2.3 响应曲面分析

利用 Design-expert 软件对表 3 和表 4 的响应曲面实验数据进行拟合, 使用回归模型的 3D 图来解释各因素之间交互作用^[30-31]。响应曲面的 3D 图为各考察因素与响应值之间所构成的三维空间拟合曲面图^[32-34], 通过观察曲面倾斜度可确定各交互因素对响应值影响程度, 探明各考察变量间的交互作用^[35]。响应曲面的最高点和等高线中最小椭圆中心点代表响应值所考察因素范围内存在极值^[36-37]。

1) 平均粒径模型响应曲面分析

母液 pH、搅拌速率、 Fe^{3+} 质量浓度与晶体平均粒径之间的曲面关系如图 2、图 3 和图 4 所示, 其

中任意一幅图均表示 3 个考察因素中一个取一定水平时, 另外 2 个考察因素交互作用对响应值的影响。

图 2 为 Fe^{3+} 质量浓度是 0.3 g/L 时, 母液 pH 与搅拌速率交互作用对晶体平均粒径影响的等高线和响应曲面图。由图 2a 可知, 母液 pH 与搅拌速率交互作用并不是很显著。由图 2b 可知, 当母液 pH 为 3.5 时, 随着搅拌速率的增加, 平均粒径呈缓慢上升趋势, 变化不明显; 而当母液 pH 为 5.5 时, 随着搅拌速率的增加, 平均粒径缓慢降低, 变化趋势也很小。说明 pH 与搅拌速率并不存在任何相互制约关系, 所以两者之间交互作用并不明显。

图 3 为搅拌速率为 250 r/min 时, 母液 pH 与 Fe^{3+} 浓度交互作用对晶体平均粒径影响的等高线

和响应曲面图。由图 3a 可以看出, 当 Fe^{3+} 浓度一定时, 随母液 pH 增加, 平均粒径越小且粒径变化明显, 原因可能是母液 pH 变化引起 Fe^{3+} 水解。经相关计算, Fe^{3+} 开始沉淀的 pH 为 2.87; 完全沉淀时的 pH 为 3.87, 即当 $\text{pH} > 3.87$ 时, Fe^{3+} 完全以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形式沉淀。而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的生成阻碍了硫酸铵分子扩散, 抑制了晶体生长速率, 形成细小晶粒使晶体平均粒径减小。通过斜面倾斜度可知, 母液 pH 与 Fe^{3+} 浓度之间的交互作用对晶体平均粒径影响效果较显著。

图 4 为母液 pH 为 4.5 时, 搅拌速率与 Fe^{3+} 质量浓度交互作用对晶体平均粒径影响的等高线和响应

曲面图。当搅拌速率为 150 r/min 时, 晶体平均粒径随 Fe^{3+} 质量浓度增大而减小, 趋势缓慢不明显; 而当搅拌速率为 250 r/min 时, Fe^{3+} 质量浓度增大又会引起平均粒径缓慢增大, 增大趋势也不明显。可见搅拌速率与 Fe^{3+} 质量浓度交互作用对晶体平均粒径影响并不显著, 搅拌速率变化不会影响 Fe^{3+} 质量浓度对晶体作用。

综合比较图 2、图 3 和图 4 可知, 母液 pH(A) 与 Fe^{3+} 浓度(C)间交互作用比母液 pH(A) 与搅拌速率(B)、搅拌速率(B)与 Fe^{3+} 质量浓度(C)间的交互作用更为显著。再结合表 3 可知, 各因素之间交互作用对晶体平均粒径影响程度为: $AC > BC > AB$ 。

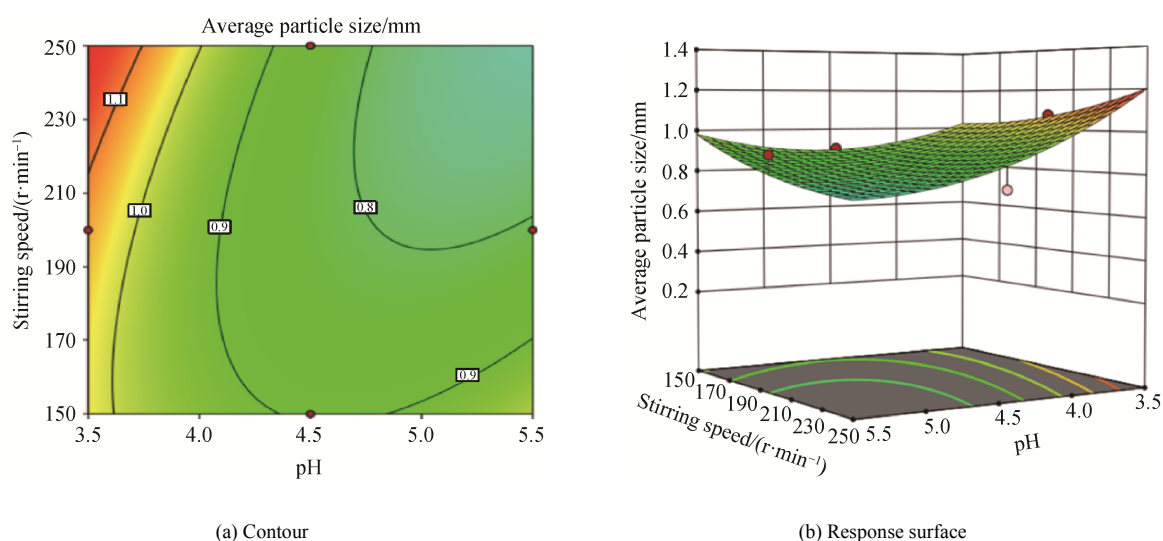


图 2 母液 pH 和搅拌速率对晶体平均粒径影响
Fig. 2 pH and stirring speed effect on average particle size

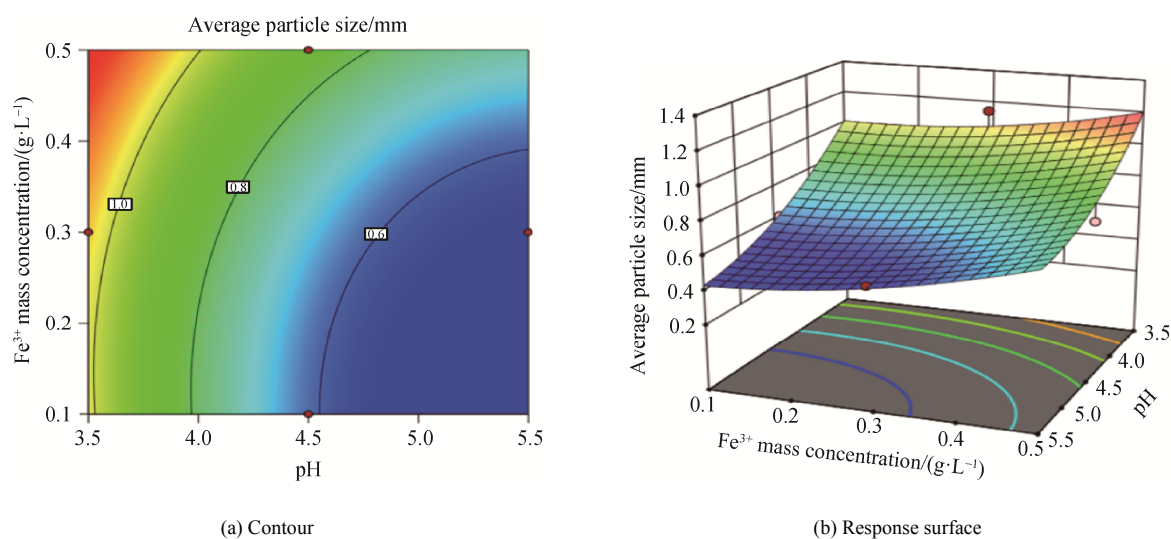
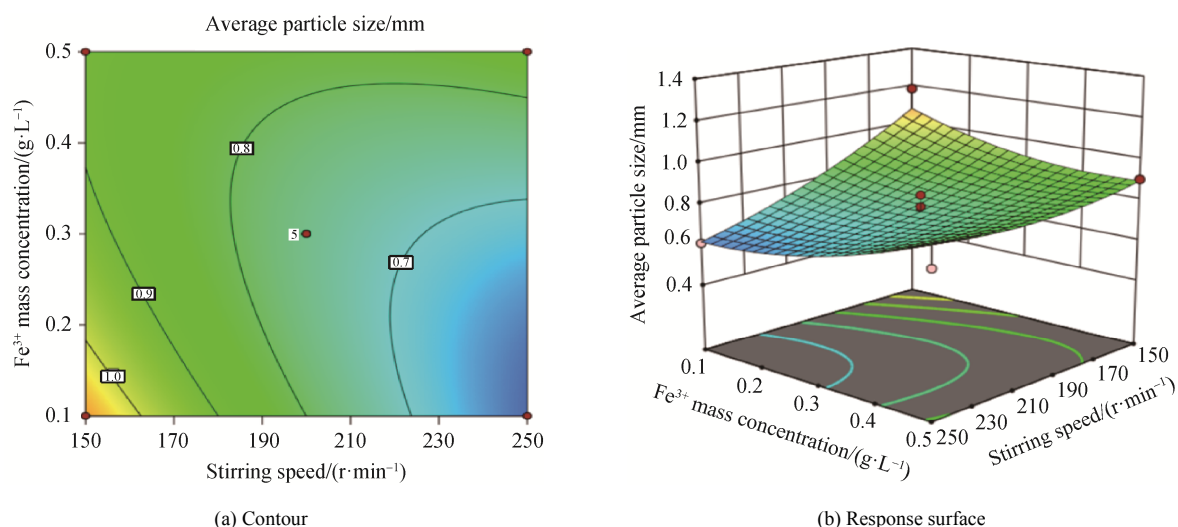


图 3 母液 pH 和 Fe^{3+} 质量浓度对晶体平均粒径影响
Fig. 3 pH and Fe^{3+} mass concentration effect on average particle size

图 4 搅拌速率和 Fe^{3+} 质量浓度对晶体平均粒径影响Fig. 4 Stirring speed and Fe^{3+} mass concentration effect on average particle size

2) $C \cdot V$ 值模型响应曲面分析

母液 pH、搅拌速率、 Fe^{3+} 质量浓度与 $C \cdot V$ 值之间的曲面关系图如图 5、图 6 和图 7 所示。

图 5 为 Fe^{3+} 质量浓度为 0.3 g/L 时, 母液 pH 与搅拌速率之间的交互作用对 $C \cdot V$ 值影响。由图 5a 可看出, 当母液 pH 一定时, 随搅拌速率的增大 $C \cdot V$ 值减小。当母液 pH 为 3.5 时, 平均粒径随搅拌速率变化而减小的趋势并不显著; 而当母液 pH 为

5.5 时, 平均粒径变化趋势却很显著, $C \cdot V$ 值由 800 左右变化到 300 左右。但从图 5b 可看出, pH 与搅拌速率两者之间的交互作用对 $C \cdot V$ 值的影响不是很明显, 原因可能是二者交互作用对粒径影响不明显, 而 $C \cdot V$ 值又是根据粒径计算所得, 故没有表现出较明显影响效果。 $C \cdot V$ 值并不像平均粒径一样呈现 2 种不同变化趋势, 可能是因为粒径变化小不足以引起 $C \cdot V$ 值变化显著。

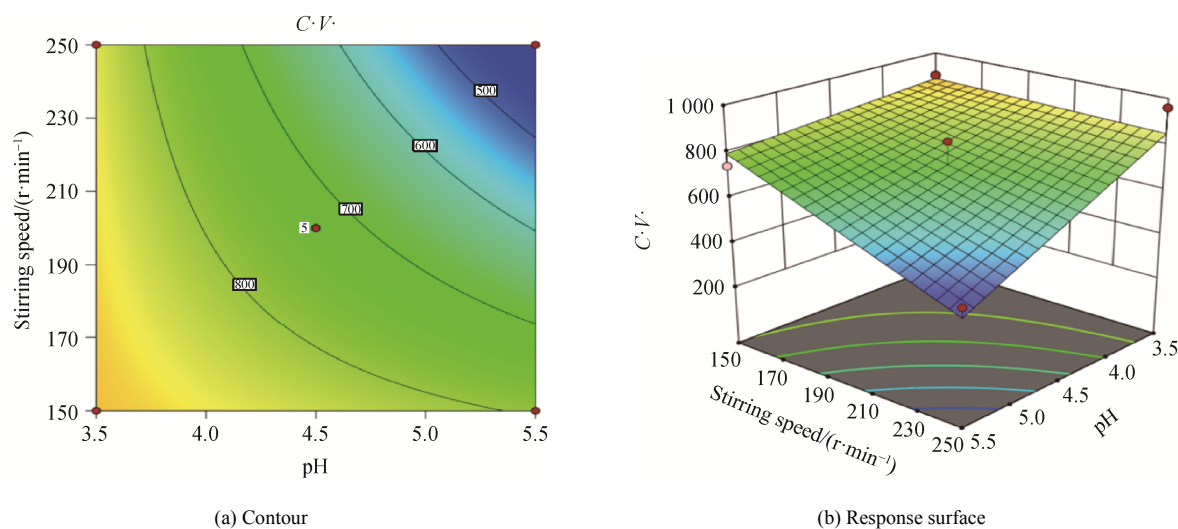
图 5 母液 pH 和搅拌速率对 $C \cdot V$ 值影响Fig. 5 pH and stirring speed effect on $C \cdot V$ value

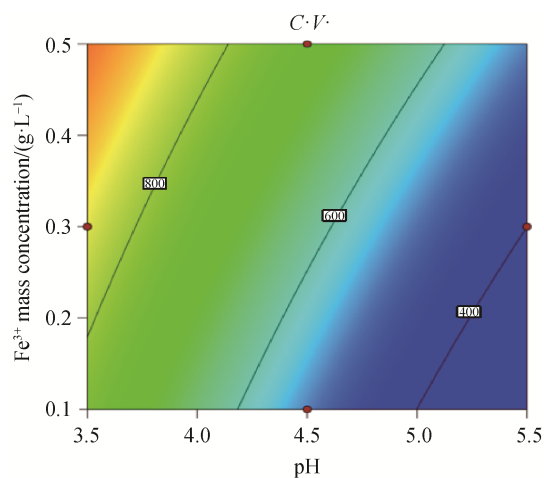
图 6 为搅拌速率为 250 r/min 时, 母液 pH 与 Fe^{3+} 浓度交互作用对 $C \cdot V$ 值影响的等高线和响应曲面图。由图 6a 可知, 当 Fe^{3+} 质量浓度一定时, 随着母液 pH 增加, $C \cdot V$ 值会越来越小且变化趋势较明显, 与粒径现象类似。 $C \cdot V$ 值根据粒径进行计算, 与粒径大小成正比, 故母液 pH 与 Fe^{3+} 质量浓度交互作

用使得平均粒径减小, 从而导致 $C \cdot V$ 值变小。

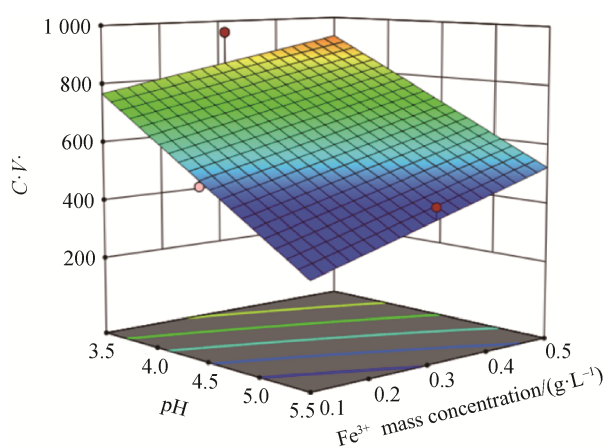
图 7 是母液 pH 为 4.5 时, 搅拌速率与 Fe^{3+} 质量浓度交互作用对 $C \cdot V$ 值的影响等高线和响应曲面图。由图 7 可看出, 当搅拌速率一定时, $C \cdot V$ 值会随着 Fe^{3+} 质量浓度增加而减小。当搅拌速率为 150 r/min 时, $C \cdot V$ 值会随着 Fe^{3+} 质量浓度的增加而减小, 减

小趋势不明显;当搅拌速率为 250 r/min 时,随着 Fe^{3+} 质量浓度的增加, $C \cdot V$ 值会缓慢增加,从 200 增

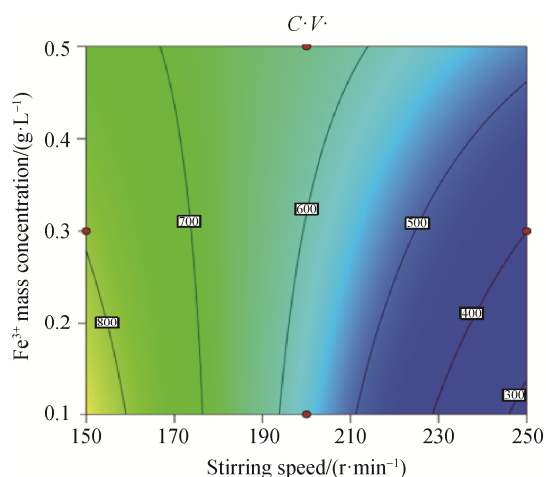
加到 500 左右,增加幅度不显著。这种变化趋势与平均粒径相似,可能是 $C \cdot V$ 值由粒径数据计算而来。



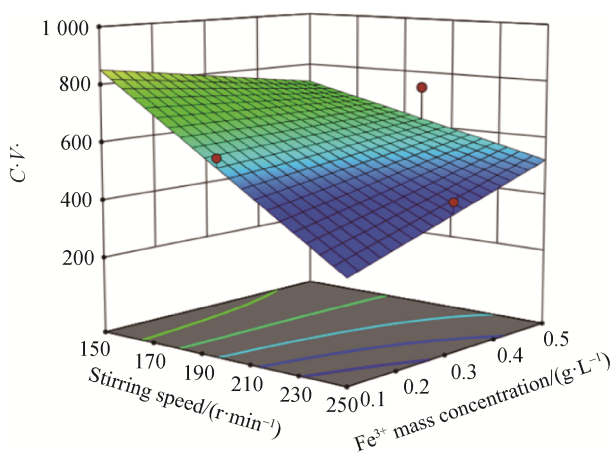
(a) Contour



(b) Response surface

图 6 母液 pH 和 Fe^{3+} 质量浓度对 $C \cdot V$ 值影响Fig. 6 pH value and Fe^{3+} mass concentration effect on $C \cdot V$ value

(a) Contour



(b) Response surface

图 7 搅拌速率和 Fe^{3+} 质量浓度对 $C \cdot V$ 值影响Fig. 7 Stirring speed and Fe^{3+} mass concentration effect on $C \cdot V$ value

综合比较图 5、图 6 和图 7 可知,母液 pH(A)与 Fe^{3+} 质量浓度(C)间交互作用比母液 pH(A)与搅拌速率(B)、搅拌速率(B)与 Fe^{3+} 质量浓度(C)间的交互作用较为明显,但各交互作用均不是很显著。再结合表 4 可知,各因素之间的交互作用对晶体平均粒径和 $C \cdot V$ 的影响程度为: $AC > BC > AB$ 。

2.4 优化参数确定与验证

以上分析表明,晶体平均粒径和 $C \cdot V$ 值受母液 pH、搅拌速率和 Fe^{3+} 质量浓度影响。在硫酸铵结晶过程中应以得到较好粒径和适宜 $C \cdot V$ 为目的,故利用 Design-Expert 软件中的 Optimization 功能寻得最优组合为母液 pH 为 5.5、搅拌速率为 150 r/min、

Fe^{3+} 质量浓度为 0.3 g/L 时,可得到理论平均粒径为 0.985 mm、 $C \cdot V$ 值为 793.719 的硫酸铵晶体。

根据优化工艺参数进行实验验证,获得平均粒径为 0.965 mm、 $C \cdot V$ 值为 754.156 的硫酸铵晶体,得出实验值与模型预测值误差小,分别为 2%和 5.2%,表明模型拟合良好、参数可靠。

3 结论

1) 以晶体平均粒径和 $C \cdot V$ 为响应值,母液 pH、搅拌速率和 Fe^{3+} 质量浓度为考察因素,利用响应曲面实验设计建立了关于平均粒径的二次回归模型和关于 $C \cdot V$ 的 2FI 回归模型。经方差分析验证,2 个

回归模型均具有较好拟合效果和可靠性。

2) 根据方差分析可知, 考察因素对平均粒径和 $C \cdot V$ 的影响程度关系均为: 母液 pH > 搅拌速率 > Fe^{3+} 浓度。响应曲面可反映交互作用对响应值影响程度, 各因素之间交互作用对晶体平均粒径影响程度为: $AC > BC > AB$; 对 $C \cdot V$ 值影响并不显著, 但也有影响效果, 其影响程度同样为: $AC > BC > AB$ 。

3) 当母液 pH 为 5.5、搅拌速率为 150 r/min、 Fe^{3+} 质量浓度为 0.3 g/L 时, 可得到的理论平均粒径为 0.985 mm、 $C \cdot V$ 值为 793.719 的晶体。经实验验证, 模型值与实验值误差较小, 表明回归模型拟合良好、参数可靠。

参考文献:

- [1] 燕中凯, 刘媛, 岳涛, 等. 我国烟气脱硫工艺选择及技术发展展望[J]. 环境工程, 2013, 31(6): 58–61, 66.
YAN Zhongkai, LIU Yuan, YUE Tao, et al. Environ Eng(in Chinese), 2013, 31(6): 58–61, 66.
- [2] COLLE S, THOMAS D, VANDERSCHUREN J. Process simulation of sulphur dioxide abatement with hydrogen peroxide solutions in a packed column[J]. Chem Eng Res Des, 2005, 83(1): 81–87.
- [3] 金平, 王昊辰, 李磊, 等. 烟气脱硫技术现状及展望[J]. 当代化工, 2019, 48(01): 119–121, 126.
JIN Ping, WANG Haochen, LI Lei, et al. Contemp Chem Ind(in Chinese), 2019, 48(01): 119–121, 126.
- [4] 何石泉, 丁静, 尹辉斌, 等. 二氧化硫在 HZSM-5 分子筛中吸附的分子模拟[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(9): 1832–1836.
HE Shiquan, DING Jing, YIN Huibin, et al. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(9): 1832–1836.
- [5] 李露, 黄帮福, 张桂芳, 等. 氨法脱硫副产物硫酸铵蒸发结晶研究与进展[J]. 现代化工, 2020, 40(4): 36–40.
LI Lu, HUANG Bangfu, ZHANG Guifang, et al. Mod Chem Ind(in Chinese), 2020, 40(4): 36–40.
- [6] 代蒙, 黄帮福, 李露, 等. 氨法脱硫中影响硫酸铵结晶的主要因素[J]. 硅酸盐通报, 2021, 40(2): 505–512.
DAI Meng, HUANG Bangfu, LI Lu, et al. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2021, 40(2): 505–512.
- [7] 刘阳钰, 李铭哲, 潘永泰, 等. 蛋白土的硫酸铵煅烧–水洗除杂增白效果与机理[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(10): 1475–1482.
LIU Yangyu, LI Mingzhe, PAN Yongtai, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(10): 1475–1482.
- [8] 杨敬杰, 孙红娟, 彭同江, 等. 硫酸/硫酸铵混合助剂焙烧粉煤灰提取 Al_2O_3 [J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(10): 1538–1542.
YANG Jingjie, SUN Hongjuan, PENG Tongjiang, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(10): 1538–1542.
- [9] 于树斌, 陈胜, 苏俊峰, 等. 烧结烟气脱硫的发展[J]. 冶金设备, 2018, 242(2): 78–83.
YU Shubin, CHEN Sheng, SU Junfeng, et al. Metall Equip(in Chinese), 2018, 242(2): 78–83.
- [10] 党亚固, 胡秀英, 费德君, 等. 磷酸二氢钾结晶的影响因素研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(6): 16–18.
DANG Yagu, HU Xiuying, FEI Dejun, et al. Inorg Chem Ind(in Chinese), 2008, 40(6): 16–18.
- [11] CHHANA A, LEE G, DALBETH N. Factors influencing the crystallization of monosodium urate: a systematic literature review[J]. BMC Musculoskel Dis, 2015, 16(1): 121–133.
- [12] AL-JIBBOURI S, STREGE C, ULRICH J. Crystallization kinetics of epsomite influenced by pH-value and impurities[J]. J Cryst Growth, 2002, 236(1): 400–406.
- [13] 朱振兴. 硫酸铵结晶过程的研究及其固–液多相流的计算流体力学研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
ZHU Zhenxing. Study and multi-phase CFD modelling of ammonium sulphate crystallization (in Chinese, dissertation). Tianjin: Tianjin University, 2008.
- [14] KUBOTA N. A new interpretation of metastable zone widths measured for unseeded solutions[J]. J Cryst Growth, 2008, 310(3): 629–634.
- [15] 钱礼华, 卢伯南, 任成义. 搅拌速度对氯化钾结晶影响的研究[J]. 盐业与化工, 2006, 35(6): 15–17.
QIAN Lihua, LU Bonan, REN Chengyi. J Salt Chem Ind(in Chinese), 2006, 35(6): 15–17.
- [16] 王振南, 汪莉, 李哲, 等. Fe^{3+} 对氨法脱硫工艺中氧化和结晶的影响[J]. 环境工程, 2015(S1): 328–332, 359.
WANG Zhennan, WANG Li, LI Zhe, et al. Environ Eng(in Chinese), 2015(S1): 328–332, 359.
- [17] ULRICH C S. Morphology prediction of crystals grown in the presence of impurities and solvents: an evaluation of the state of the art[J]. J Cryst Growth, 2012, 353(1): 168–173.
- [18] 贾晓凤, 刘玉慧. 响应曲面法优化超声振动辅助 ELID 复合内圆磨削 ZTA 陶瓷的边界损伤长度[J]. 人工晶体学报, 2021, 50(5): 938–946.
JIA Xiaofeng, LIU Yuhui. J Synth Cryst(in Chinese), 2021, 50(5): 938–946.
- [19] 杨蓉, 朱丽峰, 张媛, 等. 基于响应面法的半水硫酸钙复合改性除砷研究[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(12): 2316–2322.
YANG Rong, ZHU Lifeng, ZHANG Yuan, et al. J Synth Cryst(in Chinese), 2019, 48(12): 2316–2322.
- [20] 刘永鹤, 彭金辉, 孟彬, 等. 莫来石晶须长径比影响因素的响应曲面法优化[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(3): 403–408.
LIU Yonghe, PENG Jinhui, MENG Bin, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(3): 403–408.
- [21] 段兆昱. 筛分算法与筛分图示法测定聚烯烃粉料平均粒径的对比[J]. 工程技术(建筑), 2017, 1: 131.
DUAN Zhaoyu. Eng Technol (Construction) (in Chinese), 2017, 1: 131.
- [22] 刘宝树, 种悦晖, 孙华, 等. 均一化大颗粒硫酸铵结晶高效制备工艺研究[J]. 无机盐工业, 2017, 49(6): 77–80.
LIU Baoshu, ZHONG Yuehui, SUN Hua, et al. Inorg Chem Ind(in Chinese), 2017, 49(6): 77–80.
- [23] RAYMOND H M. Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments[J]. Technometrics, 2008, 38(3): 284–286.
- [24] PATIL V, CHAUHAN A K, SINGH R P. Optimization of the spray-drying process for developing guava powder using response surface methodology[J]. Powder Technol, 2014, 253: 230–236.
- [25] MEHRABANI J V, NOAPARAST M, MOUSAVI S M, et al. Process optimization and modelling of sphalerite flotation from a low-grade Zn–Pb ore using response surface methodology[J]. Sep Purif Technol,

- 2010, 72(3): 242–249.
- [26] HIGUTI I H, SILVA P, PAPP J, et al. Colorimetric determination of alpha and beta-cyclodextrins and studies on optimization of CGTase production from *B. firmus* using factorial designs[J]. *Braz Arch Biol Techn*, 2004, 47(6): 42–53.
- [27] NOORDIN M Y, VENKATESH V C, SHARIF S, et al. Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel[J]. *J Mater Process Tech*, 2004, 145(1): 46–58.
- [28] 李云钊, 宋兴福, 孙玉柱, 等. 基于响应曲面法的反应-萃取-结晶工艺优化[J]. *化工学报*, 2016, 67(2): 588–597.
- LI Yunzhao, SONG Xingfu, SUN Yuzhu, et al. *CIESC J*(in Chinese), 2016, 67(2): 588–597.
- [29] 张良, 刘媛洁, 肖勇生, 等. 响应面法优化柑橘复合生物保鲜剂配方[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(16): 340–345.
- ZHANG Liang, LIU Yuanjie, XIAO Yongsheng, et al. *Sci Technol Food Ind*(in Chinese), 2016, 37(16): 340–345.
- [30] JOURSHABANI M, BADIEI A, LASHGARI N, et al. Application of response surface methodology as an efficient approach for optimization of operational variables in benzene hydroxylation to phenol by V/SBA-16 nanoporous catalyst[J]. *J Nanomater*, 2016, 6(2): 105–113.
- [31] LIMA C, COELHO L F, CONTIERO J. The use of response surface methodology in optimization of lactic acid production: focus on medium supplementation, temperature and pH control[J]. *Food Technol Biotech*, 2010, 48(2): 175–181.
- [32] ALAM M S, AMARJIT S, SAWHNEY B K. Response surface optimization of osmotic dehydration process for aonla slices[J]. *J Food Sci Tech Mys*, 2010, 47(1): 47–54.
- [33] FAVERI D D, TORRE P, PEREGO P, et al. Optimization of xylitol recovery by crystallization from synthetic solutions using response surface methodology [J]. *J Food Eng*, 2004, 61(3): 407–412.
- [34] BEY M B, MEZIANI L, BENCHIKH Y, et al. Deployment of response surface methodology to optimize recovery of dark fresh fig (*ficus carica* L. var. azenjar) total phenolic compounds and antioxidant activity[J]. *Food Chemistry*, 2014, 21(4): 1477–1482.
- [35] 杨学强, 韦忠祥, 王立群. 基于响应曲面法的流化床富氧氧化制取煤气的工艺优化研究[J]. *热力发电*, 2013, 42(11): 81–85.
- YANG Xueqiang, WEI Zhongxiang, WANG Liqun. *Therm Power Gener*(in Chinese), 2013, 42(11): 81–85.
- [36] 洪磊. 基于响应曲面法的某硫化铅矿选铅工艺优化试验[J]. *矿冶*, 2019, 28(3): 39–44.
- HONG Lei. *Min Metall*(in Chinese), 2019, 28(3): 39–44.
- [37] 段绍君, 孙玉柱, 宋兴福, 等. 响应面法优化碳酸锂反应结晶工艺[J]. *化工学报*, 2017, 68(11): 4169–4177.
- DUAN Shaojun, SUN Yuzhu, SONG Xingfu, et al. *CIESC J*(in Chinese), 2017, 68(11): 4169–4177.