

過氯酸銨再結晶動力學研究

陸開泰* 蘇昱銘* 林憲輝**

*國防大學中正理工學院應用化學系

**中山科學研究院系統製造中心

摘 要

過氯酸銨晶體在軍事用途上，經常作為固體組合推進劑中的氧化劑，一般工業級過氯酸銨係利用過氯酸鈉、氨氣和鹽酸來生產製造，惟其成品規格並不符合軍事上的需求，因此必須利用再結晶的方式來提高純度、控制粒徑及改良晶形。本研究利用批式結晶槽，固定攪拌葉片轉速於 900rpm，以線性降溫方式來冷卻過氯酸銨飽和溶液，使晶體再結晶析出，評估不同的降溫速率與降溫範圍，對於過飽和溶液介穩區、晶體粒徑分佈、晶形與內含水的影響，同時推導結晶動力學方程式，估算過氯酸銨成核及成長動力學參數及臨界晶核值，研究成果可提供過氯酸銨再結晶製程改良的參考依據。

關鍵詞：過氯酸銨，再結晶，批次結晶槽，動力學參數，臨界晶核粒徑

Study on recrystallization kinetics of ammonium perchlorate

Kai-Tai Lu*, Yu-Ming Su*, and Sheann-Huei Lin**

**Department of Applied Chemistry, Chung Cheng Institute of Technology
National Defense University*

***System-Manufacturing Center of Chung Shan Institute of Science and Technology*

ABSTRACT

Ammonium perchlorate in crystalline form is mostly used as an oxidizer of solid composite propellants in the military industry. It is usually produced from sodium perchlorate, gaseous ammonia, and hydrochloric acid. Owing to that the productive specification of ammonium perchlorate crystals cannot conform to military requirement, we must raise purity, control crystal size and improve crystal shape by means of recrystallization. In this investigation, we applied the batch crystallizer to produce the crystals from the saturated solution of ammonium perchlorate by cooling it with a linear rate. In the 900rpm rotational speed of impeller, the affections of various cooling rate and cooling range on the metastable zone, crystal size distribution, crystal shape, and hydrous quantity were studied. Furthermore, we derived kinetic equations of crystallization to estimate the crystal nucleation and growth kinetic parameters, and the critical crystal size. These research results are very useful criteria for improving recrystallization procedure of ammonium perchlorate.

Keywords: Ammonium perchlorate, Recrystallization, Batch crystallizer, Kinetic parameters, Critical crystal size

一、前言

過氯酸銨 (NH_4ClO_4 , Ammonium Perchlorate) 外觀為無色或白色結晶，有刺激氣味，易溶於水，不溶於乙醇、丙酮，但溶於甲醇，為一強氧化劑，急劇加熱時可發生爆炸，在常溫時以斜方晶體型態 (Orthorhombic form) 存在，其結晶在 240°C 左右會轉換成立方晶體 (Cubic form) 之結構 [1]，當溫度高至 270°C 則會有部分過氯酸銨開始自行催化反應，直至分解約 30% 後停止反應，若反應溫度達 315°C 以上，則全部分解為氣體 [2]。過氯酸銨由於有良好的安定性、高含氧量、結晶密度大及燃燒後能完全分解成氣體的特性，故被大量應用於固體組合推進劑。

過氯酸銨的純度、晶體粒徑分布及晶形對推進劑的燃燒速率有決定性的影響，通常小粒徑的過氯酸銨晶體，在相同的重量下有較大的燃燒表面積，燃燒速率較快，而圓球形的過氯酸銨晶體，因流動性佳且可增加裝填密度，具有增加射程與燃速的效果，而為確保穩定的燃燒速率及減少離子雜質對雷達偵測系統的干擾，過氯酸銨必須有極高的純度，對含水量及金屬離子含量亦有嚴格的限制。一般工業級過氯酸銨係利用過氯酸鈉、氯氣和鹽酸加入大型反應槽中生產製造 [3]，其成品規格並不符合軍事上的需求，因此必須利用再結晶的方式來提高純度、控制粒徑及改良晶形。

過氯酸銨再結晶製程的操作設備，包括：批式結晶槽 (Batch crystallizer)、CMSMPR 結晶槽 (Continuous Mixed-Suspension Mixed-Product-Removal crystallizer) 及流體化床結晶槽 (Fluidized-bed crystallizer) 等數種，其中批式結晶槽構造簡單且操作方便，產生晶體雖缺陷較多，但粒徑較小 [4,5]；CMSMPR 結晶槽構造較

複雜，利用連續進出料並配合控制系統，使結晶槽達穩定狀態，生產雖耗時但再現性高 [6,7]；流體化床結晶槽可大量生產及連續操作，產生晶體較完整，但粒徑較大 [8-11]。

目前軍事上使用的過氯酸銨晶體粒徑以 $225\mu\text{m}$ 及 $400\mu\text{m}$ 為主，批式製程工廠穩定的操作條件，生產 $225\mu\text{m}$ 晶體，降溫速率大於 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，攪拌轉速在 $400\sim 500\text{rpm}$ ，降溫範圍在 $20\sim 30^\circ\text{C}$ ，生產 $400\mu\text{m}$ 晶體，降溫速率小於 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，攪拌轉速在 $200\sim 300\text{rpm}$ ，降溫範圍在 $40\sim 50^\circ\text{C}$ ，因為小粒徑的過氯酸銨晶體，燃燒速率較快，本研究嘗試在較大的降溫速率、較大的攪拌轉速及較小的降溫範圍條件下，探討其對結晶的影響，作為未來生產較小粒徑過氯酸銨晶體，製程操作條件調整的參考依據，並探討其動力學參數。

本研究首先量測過氯酸銨在不同溫度下對水的飽和溶解度，發現過氯酸銨的飽和溶解度隨溫度升高而增加且與溫度成線性關係，再利用批式結晶槽進行實驗，將過氯酸銨的飽和溶液以線性降溫方式冷卻，使晶體再結晶析出，並改變溫度、降溫速率及攪拌轉速，量測過氯酸銨的過飽和溶解度，探討這些變化對於過飽和與飽和曲線間所形成之介穩區的影響，發現當固定降溫速率時，攪拌轉速愈快介穩區寬度愈窄，有利於成核，而晶核數增加有助於降低平均粒徑，因此，我們固定攪拌葉片轉速於穩定最大的 900rpm ，評估不同的降溫速率與降溫範圍，對於過氯酸銨晶體粒徑分佈、晶形與內含水的影響，同時推導結晶動力學方程式，代入實驗數據，估算過氯酸銨成核及成長動力學參數及臨界晶核值。本研究使用的結晶程序其批式結晶槽容量 10 公升屬實驗工廠 (Pilot plant) 級的規模，其實驗數據可提供工廠製程改良的參考依據。

二、實驗

本實驗所使用之藥品為工業級過氯酸銨，批式結晶槽實驗裝置則如圖 1 所示，實驗目的及步驟如下所述：

- (1)飽和溶解度的量測：首先將 100ml 的去離子水加入燒杯內，啟動加熱器加熱至量測溫度，然後加入過氯酸銨晶體並利用磁石攪拌器攪拌，直至晶體不再溶解為止，紀錄溶液溫度及所加入過氯酸銨晶體的克數，在不同的溫度下重複量測。
- (2)過飽和溶液介穩區範圍的量測：配製 40°C 的過氯酸銨飽和溶液 5kg，倒入批式結晶槽，設定溫度控制器使槽內溶液溫度高於飽和溫度 5°C，當結晶槽中過氯酸銨晶體完全溶解並維持十分鐘後，在 300, 500, 700 及 900rpm 不同的攪拌轉速下，分別執行 0.5, 1.0 及 1.5°C/min 的線性降溫控制，仔細觀察結晶槽內的溶液，當結晶出現時紀錄此時溶液的溫度，所得到的溫度與飽和溶液溫度之差，即為介穩區之寬度，分別在 50°C 及 60°C 的飽和溶液溫度下重複量測。
- (3)晶體粒徑分布、含水量及晶形的量測：配製 40°C 的過氯酸銨飽和溶液 5kg，倒入批式結晶槽，設定溫度控制器使槽內溶液溫度高於飽和溫度 5°C，當結晶槽中過氯酸銨晶體完全溶解並維持十分鐘後，在 900rpm 的攪拌轉速下，分別執行 0.5, 1.0 及 1.5°C/min 的線性降溫控制，待結晶槽溫度降至 30°C 時，將晶體與母液以抽氣過濾方式分離，分離後的晶體用溶劑異丙醇清洗，以去除晶體表面水分，使其不易結塊，再將晶體置於真空烘箱內，在 105°C、30torr 的狀態下，乾燥 4 小時，烘乾後的晶體以 ASTM 標準篩篩分，稱量每個篩盤上晶體的重量，再以顯微鏡觀察

晶形並照相存檔，最後使用水份分析儀量測晶體含水量。重複執行 50°C~40°C 及 60°C~50°C 溫度範圍內之量測。

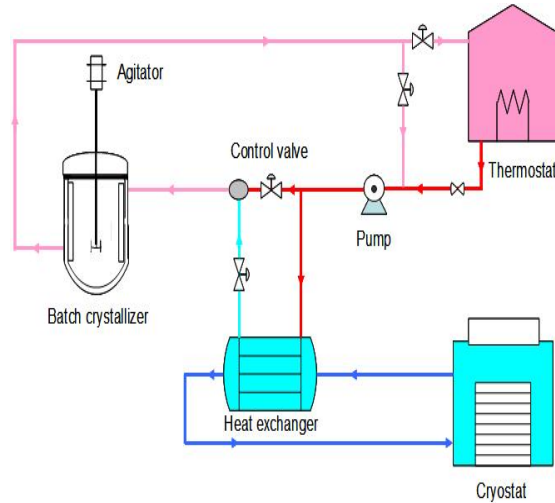


圖 1. 批式結晶槽實驗裝置圖。

三、結果與討論

從溶液中析出溶質的基本條件是溶質的濃度已經超過溶解度，因此理論上，只要溶液的濃度大於飽和濃度，溶質就會析出，但實際上過飽和度在一定範圍內，溶液相可以穩定一相對長時間而不改變，此性質稱為過飽和溶液的介穩性(metastability)，當溶液的過飽和度達到某一臨界值時，溶液的介穩性消失，此時成核現象產生，此臨界值所形成的界線被稱為超溶解度曲線(Supersolubility curve)，這段區間則稱之為介穩區(metastable zone)，這種現象在可溶物系及微溶物系均可發現。影響介穩區寬度的主要因素，包括溶液中有無雜質(晶體)、冷卻速率、機械效應(攪拌速率)、有無可溶性添加物等，一般而言，冷卻速率愈快介穩區寬度愈大，而雜質或晶體的存在與機械攪拌會使介穩區寬度變小[12]。

晶體的結晶包括晶核的生成與晶體的成長，動力學方程式可以下列兩式分別表示[13]：

$$r_n = \frac{dN}{dt} = k_n \Delta C^n \quad (1)$$

$$r_g = \frac{dL}{dt} = k_g \Delta C^g \quad (2)$$

其中， n 及 g 值分別表示成核及成長速率級數， k_n 及 k_g 值則分別為成核及成長速率常數， ΔC 為溶液過飽和濃度，而晶體析出的重量與數量之關係為[14]

$$W_p = N \alpha \rho_c \bar{L}^3 \quad (3)$$

其中 α 表示形狀因子， ρ_c 為晶體密度， \bar{L} 為晶體的平均粒徑，則晶體析出重量的速率為

$$\frac{dW_p}{dt} = \alpha \rho_c \bar{L}^3 k_n \Delta C^n \quad (4)$$

由於晶體析出的重量，等於溶液在過飽和時，隨溫度變化所應析出的溶質重量，因此，最大過飽和度可以表示為

$$\Delta C_{max} = \Delta T_{max} \frac{dC^*}{dT} \quad (5)$$

而溶液中晶體析出質量的速率可表示為

$$\frac{dW_p}{dt} = \frac{dC^*}{dT} \left(-\frac{dT}{dt} \right) \quad (6)$$

假設降溫速率足夠大，使飽和濃度能維持在最大過飽和度，並令降溫速率 $(-dT/dt) = b$ ，將(5)與(6)式代入(4)式中，整理後可得

$$\frac{b}{\bar{L}^3} = \alpha \rho_c k_n \left(\frac{dC^*}{dT} \right)^{n-1} \Delta T_{max}^n \quad (7)$$

令 $K = \alpha \rho_c k_n$ ，兩邊取對數則可得到

$$\ln \frac{b}{\bar{L}^3} = (n-1) \ln \frac{dC^*}{dT} + \ln K + n \ln \Delta T_{max} \quad (8)$$

(8)式中，以 $\ln \frac{b}{\bar{L}^3}$ 對 $\ln \Delta T_{max}$ 作圖，其斜率值即

為成核速率級數 n 值； $(n-1) \ln \frac{dC^*}{dT} + \ln K$ 為截距值，代入 n 值即可求得成核速率常數 k_n 值。

晶體的臨界晶核粒徑係指晶體形成後穩定的最小粒徑值，當晶體粒徑大於此一臨界值時，晶體會繼續成長，反之則傾向於溶解[15]，若假設在時間 t_n 時，有臨界晶核的生成，則臨界晶核粒徑 L_z 可表示如下[12]

$$\begin{aligned} L_z &= \int_0^{t_n} k_g \Delta C^g dt \\ &= \int_0^{t_n} k_g \left(\frac{dC^*}{dT} b t \right)^g dt \\ &= k_g \left(\frac{dC^*}{dT} b \right)^g (g+1)^{-1} t_n^{g+1} \\ &= k_g \left(\frac{dC^*}{dT} \Delta T_{max} \right)^g (g+1)^{-1} t_n \end{aligned} \quad (9)$$

當溶液的降溫速率足夠大時，可假設過飽和濃度維持在最大過飽和濃度的狀態，假設晶體的成長在 $t_n < t < t_g$ 的時間範圍內，晶體粒徑的增加量 L_g 可表示為

$$\begin{aligned} L_g &= \int_{t_n}^{t_g} k_g \Delta C_{max}^g dt \\ &= \int_{t_n}^{t_g} k_g \left(\frac{dC^*}{dT} \Delta T_{max} \right)^g dt \\ &= k_g \left(\frac{dC^*}{dT} \cdot \Delta T_{max} \right)^g \cdot (t_g - t) \end{aligned} \quad (10)$$

則在 $t_n < t < t_g$ 時間範圍內，析出晶體的總重量可表示為

$$W_p = \int_{t_n}^{t_g} \frac{dC^*}{dT} b dt = \int_{t_n}^{t_g} r_n \alpha \rho_c (L_z + L_g)^3 dt \quad (11)$$

代入方程式(1)、(9)及(10)後積分可得

$$\begin{aligned} \frac{dC^*}{dT} b(t_g - t_n) &= \alpha \rho_c k_n k_g^3 \left(\frac{dC^*}{dT} \Delta T_{\max} \right)^{n+3g} \\ [t_n^3(t_g - t_n)(g+1)^{-3} &+ \frac{3}{2} t_n^2(t_g - t_n)^2(g+1)^{-2} \\ &+ t_n(t_g - t_n)^3(g+1)^{-1} + \frac{1}{4}(t_g - t_n)^4] \end{aligned} \quad (12)$$

若在 $t_g = 2t_n$ 的條件下，則(12)式成為

$$\begin{aligned} \frac{dC^*}{dT} b t_n &= \alpha \rho_c k_n k_g^3 \left(\frac{dC^*}{dT} \Delta T_{\max} \right)^{n+3g} t_n^4 \\ [(g+1)^{-3} &+ \frac{3}{2}(g+1)^{-2} + (g+1)^{-1} + \frac{1}{4}] \end{aligned} \quad (13)$$

假設

$$\begin{aligned} K' &= \alpha \rho_c k_n k_g^3 [(g+1)^{-3} + 3(g+1)^{-2} / 2 \\ &+ (g+1)^{-1} + 1/4] \end{aligned} \quad (14)$$

則(13)式可化簡為

$$\frac{dC^*}{dT} \Delta T_{\max} = K' \left(\frac{dC^*}{dT} \Delta T_{\max} \right)^{n+3g} \left(\frac{\Delta T_{\max}}{b} \right)^4 \quad (15)$$

將(15)式整理後，兩邊取對數則可得

$$\begin{aligned} \ln b &= \frac{1}{4} \ln K' + \frac{n+3g-1}{4} \ln \frac{dC^*}{dT} \\ &+ \frac{n+3g+3}{4} \ln \Delta T_{\max} \end{aligned} \quad (16)$$

將實驗所得的數據與 n 及 k_n 值代入(16)式，以 $\ln b$ 對 $\ln \Delta T_{\max}$ 作圖即可求得 g 與 k_g ，最後再將 g 與 k_g 代入(9)式便能求得臨界晶核粒

徑 L_z 值。

四、結果與討論

4.1 過氯酸鉍飽和溶解度與溫度之關係

藉由飽和溶解度實驗，在再結晶製程操作之溫度條件 $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 範圍內，我們可以求得過氯酸鉍飽和溶解度與溫度成一線性關係，當溶液溫度增加時，飽和溶解度亦隨之增加，其關係式為 $C^* = 8.998 + 0.4T$ ，如圖 2 所示。

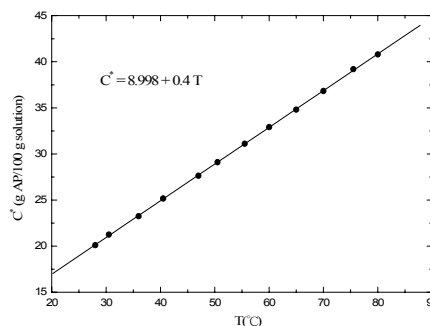


圖 2. 過氯酸鉍飽和溶解度與溫度關係圖。

4.2 過飽和溶液介穩區的寬度與攪拌速率及降溫速率之關係

在 0.5 、 1.0 和 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 三種降溫速率條件下，以攪拌轉速 300 、 500 、 700 及 900rpm ，分別針對 40 、 50 和 60°C 的過氯酸鉍飽和溶液，觀察其晶核析出時的溫度，圖 3 顯示在 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 時，介穩區的寬度與不同攪拌轉速之關係，發現介穩區的寬度隨著攪拌轉速的增加而縮小，在 0.5 和 $1.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降溫速率條件下亦有相同的現象，圖 4 則顯示在 900rpm 時，介穩區的寬度與不同降溫速率之關係，發現介穩區的寬度隨著降溫速率的增加而增大，在 300 、 500 及 700rpm 的攪拌轉速條件下亦有相同的現象。

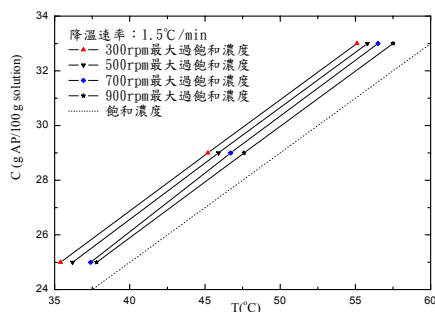


圖 3. 在降溫速率 1.5°C/min 時介穩區寬度與攪拌轉速之關係。

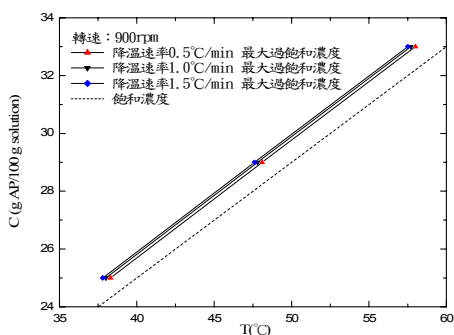


圖 4. 在攪拌轉速 900rpm 時介穩區寬度與降溫速率之關係。

4.3 晶體的粒徑分佈、含水量及晶形

當攪拌轉速愈快介穩區寬度愈窄，有利於成核，而晶核數增加有助於降低平均粒徑，因此，我們固定攪拌葉片轉速於穩定最大的 900rpm，評估不同的降溫速率與降溫範圍，對於過氯酸銨晶體平均粒徑與粒徑分佈的影響，圖 5-7 是在不同的降溫範圍內，不同降溫速率的晶體重量百分率與粒徑的關係圖，圖中顯示在相同的降溫範圍內，降溫速率愈快，小粒徑晶體重量百分率有增加的趨勢，而降溫速率固定時，起始降溫溫度愈低，小粒徑晶體重量百分率亦有增加的趨勢，晶體粒徑分佈數據如表 1 所示。因此，當飽和溶液降溫速率愈快，起

始降溫溫度愈低時，晶體可以獲得較小的平均粒徑，如表 2 所示。

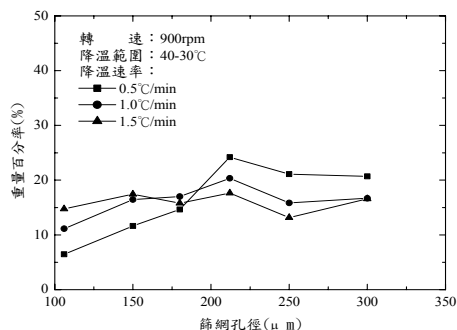


圖 5. 飽和溶液在 40~30°C 降溫範圍時不同粒徑晶體的重重量百分率。

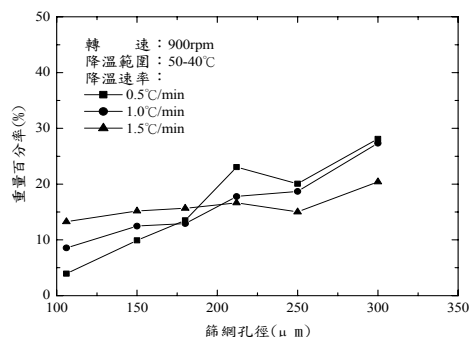


圖 6. 飽和溶液在 50~40°C 降溫範圍時不同粒徑晶體的重重量百分率。

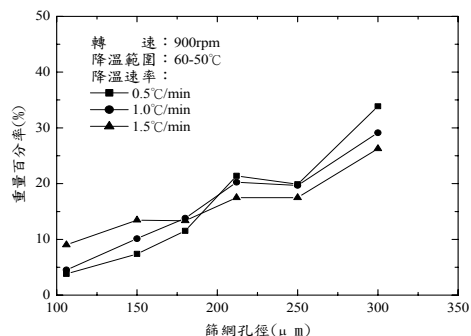


圖 7. 飽和溶液在 60~50°C 降溫範圍時不同粒徑晶體的重重量百分率。

表 1.不同降溫速率與降溫範圍所得晶體粒徑分佈情形

網目數 mesh	篩網 孔徑 μm	降溫速率 0.5°C/min			降溫速率 1.0°C/min			降溫速率 1.5°C/min		
		降溫範圍(°C)			降溫範圍(°C)			降溫範圍(°C)		
		40-30	50-40	60-50	40-30	50-40	60-50	40-30	50-40	60-50
		重量百分率(%)			重量百分率(%)			重量百分率(%)		
50	~300	20.7	28.1	33.9	16.7	27.3	29.1	16.6	20.4	26.3
60	300~250	21.1	20.1	19.9	15.8	18.7	19.7	13.2	15.0	17.5
70	250~212	24.2	23.1	21.4	20.3	17.8	20.3	17.6	16.6	17.5
80	212~180	14.6	13.5	11.5	17.0	12.9	13.8	15.8	15.7	13.3
100	180~150	11.6	9.9	7.4	16.5	12.5	10.1	17.4	15.2	13.5
140	150~106	6.5	3.9	3.8	11.1	8.6	4.5	14.8	13.3	9.0
底盤	106~	1.3	1.4	2.1	2.6	2.2	2.5	4.6	3.8	2.9

*測試樣品各 5 批次，誤差率為±0.3 %

表 2.不同降溫速率與起始降溫溫度下過氯酸鉍晶體的平均粒徑

降溫速率 °C/min	降溫範圍	降溫範圍	降溫範圍
	40→30°C	50→40°C	60→50°C
平均粒徑(μm)			
0.5	238.4	249.0	255.8
1.0	221.7	240.2	247.4
1.5	213.7	222.2	236.5

*測試樣品各 5 批次，誤差率為±0.5μm

晶體內的平均含水量與降溫速率及起始降溫溫度的關係如圖 8 及表 3 所示，在相同的降溫範圍內，降溫速率愈快，晶體內的平均含水量愈高，而在相同的降溫速率下，起始降溫溫度愈低，則晶體內的平均含水量愈低。圖 9~11 則顯示晶體的粒徑與內含水量的關係，在相同的降溫範圍內，晶體的粒徑愈大，晶體內的含水量亦愈大，至於粒徑變大水份亦變大的原因，係在快速的降溫速率下，使的過氯酸鉍在晶體成長過程中，對其晶體結構形成有不連續 (Discontinuities) 的現象發生，以致在晶體內外部產生的空穴 (Voids) 中包含了許多的母液，

同時空穴的數量亦隨降溫速率的加快而增多 [9]。

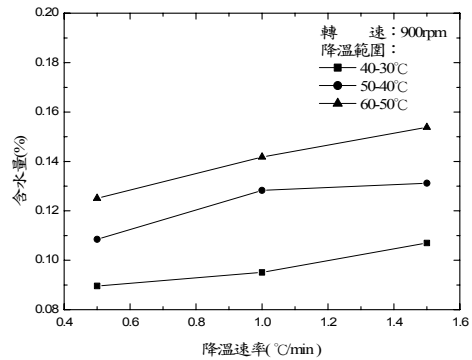


圖 8.不同降溫速率與起始降溫溫度下晶體內的平均含水量。

表 3.不同降溫速率與起始降溫溫度下過氯酸鉍晶體內平均含水量

降溫速率 °C/min	降溫範圍	降溫範圍	降溫範圍
	40→30°C	50→40°C	60→50°C
內含水量(%)			
0.5	0.090	0.109	0.125
1.0	0.095	0.128	0.142
1.5	0.107	0.131	0.154

*水份分析儀各測試 5 批次，誤差率為±0.05%

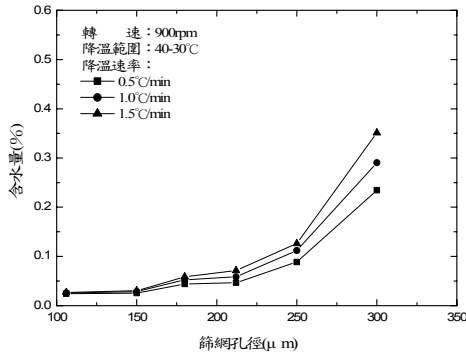


圖 9.在 40~30°C 降溫範圍時不同粒徑晶體內的含水量。

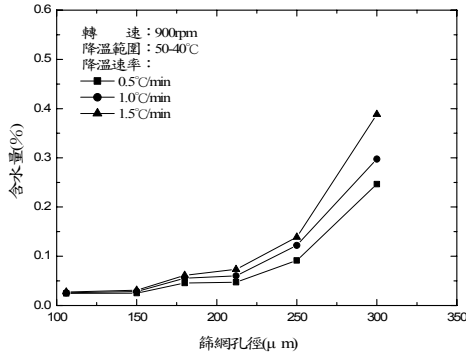


圖 10.在 50~40°C 降溫範圍時不同粒徑晶體內的含水量。

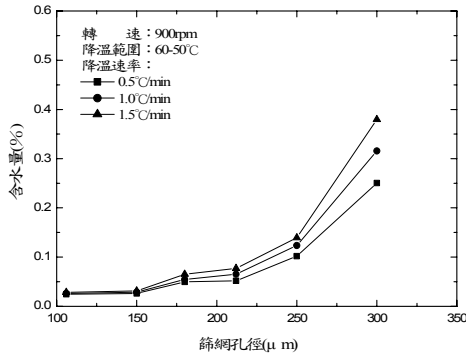


圖 11.在 60~50°C 降溫範圍時不同粒徑晶體內的含水量。

過氯酸銨結晶的晶形與結晶成長時所處的環境有關，如雜質、降溫速率、結晶槽形狀、溫度、溶液攪拌狀態等，圖 12 是在攪拌轉速 900rpm、40~30°C 的降溫範圍及 0.5°C/min 的降溫速率條件下，所得到的過氯酸銨晶形圖，在圖 12(a)中其晶形呈現菱形，但隨著粒徑的增加，由圖 12(b)至圖 12(f)，其晶形愈趨於球形，

這是由於過氯酸銨正常的結晶在晶系中屬於斜方晶體(Orthorhombic crystal)，因為在結晶槽中攪拌的影響，產生晶體與晶體、晶體與結晶槽間互相摩擦，使得晶體變得圓滑[15]，在其他的實驗條件下亦有相同的現象。

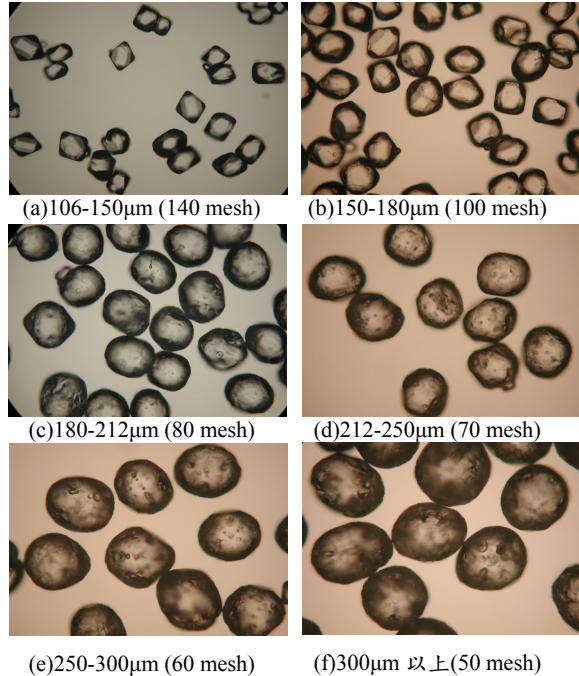


圖 12.在降溫速率 0.5°C/min 及 40~30°C 降溫範圍時過氯酸銨晶形圖。

4.4 過氯酸銨再結晶動力學參數與臨界晶核粒徑

過氯酸銨飽和溶液在批式結晶槽進行再結晶實驗，當固定攪拌轉速於穩定最大的 900rpm 時，分別在 0.5、1.0 和 1.5°C/min 的降溫速率及 40、50 和 60°C 的起始降溫溫度的條件下，量測所得的介穩區溫度差 ΔT_{max} 與平均粒徑值 \bar{L} 代入(8)式中，並對 $\ln(b/\bar{L}^3)$ 和 $\ln \Delta T_{max}$ 作圖，可求得在不同起始降溫溫度下，過氯酸銨飽和溶液的成核速率級數 n 值與成核速率常數 k_n 值，如圖 13 所示， n 值約略在 4.4-4.8 之間。將實驗數據及前述推導所得 n 值與 k_n 值代入(15)式中，並對 $\ln b$ 和 $\ln \Delta T_{max}$ 作圖，可求得在不同起

始降溫溫度下，過氯酸銨飽和溶液的成長速率級數 g 值與成長速率常數 k_g 值，如圖 14 所示， g 值約略在 2.2-2.4 之間，成核速率大於成長速率，表示再結晶的操作條件利於成核不利於成長，可得平均粒徑較小的晶體產物。

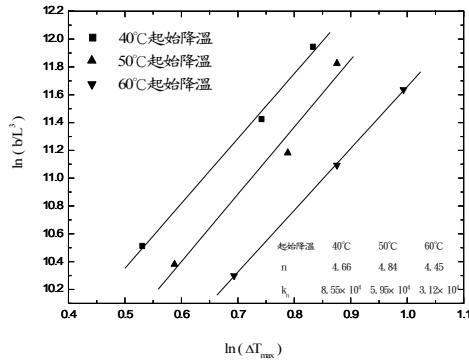


圖 13. 在攪拌轉速 900rpm 時 $\ln(b/L^3)$ 與 $\ln \Delta T_{max}$ 的關係圖。

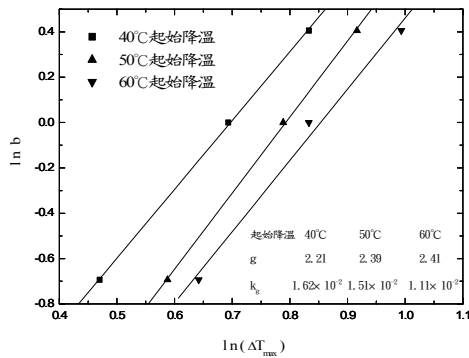


圖 14. 在攪拌轉速 900rpm 時 $\ln b$ 與 $\ln \Delta T_{max}$ 的關係圖。

再將推導所得 g 值與 k_g 值代入(9)式計算，可獲得在不同降溫速率與起始降溫溫度下，過氯酸銨的臨界晶核粒徑值如表 4 所示，降溫速率在 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 時，臨界晶核粒徑值約為 $73 \sim 76\mu\text{m}$ ，降溫速率在 $1.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 時，臨界晶核粒徑值約為 $70 \sim 73\mu\text{m}$ ，降溫速率在 $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 時，臨界晶核粒徑值約為 $64 \sim 70\mu\text{m}$ ，降溫速率愈大，臨界晶核粒徑值愈小，起始降溫溫度對臨界晶核粒徑值的影響則在 60°C 時較為顯著。相關計算參數值列於表 5。

表 4. 不同降溫速率與起始降溫溫度下過氯酸銨晶體的臨界晶核粒徑

降溫速率 $^\circ\text{C}/\text{min}$	降溫範圍	降溫範圍	降溫範圍
	40→30 $^\circ\text{C}$	50→40 $^\circ\text{C}$	60→50 $^\circ\text{C}$
粒徑(μm)			
0.5	73.41	73.08	75.84
1.0	72.30	72.20	70.67
1.5	64.54	64.67	70.44

表 5. 動力學分析相關計算參數值

α	ρ_c	$\frac{dC^*}{dT}$	b	降溫範圍		降溫範圍		降溫範圍	
				40 → 30 $^\circ\text{C}$	50 → 40 $^\circ\text{C}$	60 → 50 $^\circ\text{C}$	ΔT_{max}	t_n	ΔT_{max}
(-)	(g/cm^3)	($\text{g}/^\circ\text{C}$)	($^\circ\text{C}/\text{min}$)	($^\circ\text{C}$)	(min)	($^\circ\text{C}$)	(min)	($^\circ\text{C}$)	(min)
			0.5	1.7	3.40	1.8	3.60	2	4.00
0.524	2.0	0.4	1.0	2.1	2.10	2.2	2.20	2.4	2.40
			1.5	2.3	1.53	2.4	1.60	2.7	1.80

五、結論

- (1) 過氯酸銨溶解度隨著溫度升高而增加，在再結晶製程操作之溫度條件 20~80°C 範圍內，飽和溶解度與溫度成一線性關係，其關係式為 $C^* = 8.998 + 0.4T$ ，依此式可求得過氯酸銨在不同溫度下的飽和溶解度。
- (2) 在過氯酸銨再結晶製程操作之溫度條件 20~80°C 範圍內，過飽和溶液介穩區的寬度，隨著攪拌轉速的增加而縮小，隨著降溫速率的增加而增大。
- (3) 過氯酸銨飽和溶液在批式結晶槽進行再結晶程序時，固定攪拌轉速於穩定最大的 900rpm，當飽和溶液降溫速率愈快，起始降溫溫度愈低時，小粒徑的過氯酸銨晶體愈多，平均粒徑較小；而降溫速率愈快，晶體內的平均含水量愈高，若在相同的降溫速率下，則起始降溫溫度愈低，晶體內的平均含水量愈低；過氯酸銨晶體的晶形隨著粒徑的增加，由菱形趨於圓滑球形，係因為在結晶槽中攪拌的影響，產生晶體與晶體、晶體與結晶槽間互相摩擦，使得晶體變得圓滑。
- (4) 本研究經由實驗及理論推導過氯酸銨再結晶動力學參數，成核速率級數 n 值約在 4.4-4.8 之間，成長速率級數 g 值約在 2.2-2.4 之間，顯示成核速率大於成長速率，表示再結晶的操作條件利於成核不利於成長，可得平均粒徑較小的晶體產物；飽和溶液降溫速率在 0.5 °C/min 時，臨界晶核粒徑值約為 73~76 μ m，降溫速率在 1.0°C/min 時，臨界晶核粒徑值約為 70~73 μ m，降溫速率在 1.5°C/min 時，臨界晶核粒徑值約為 64~70 μ m，降溫速率愈大，臨界晶核粒徑值愈小。

六、符號說明

b	降溫速率(°C/min)
C	濃度(g AP/100g solution)
C^*	飽和濃度(g AP/100g solution)
g	晶體成長速率級數
k_g	晶體成長速率常數[cm/(g AP/100g solution) ^g min]
k_n	晶體成核速率常數[nuclei number/(g AP/100g solution) ⁿ min]
L	晶體粒徑增量(μ m)
\bar{L}	晶體平均粒徑(μ m)
L_g	晶體粒徑(μ m)
L_z	臨界晶核粒徑(μ m)
N	晶核數(個)
n	晶體成核速率級數
r_n	晶核生成速率(nuclei number/min)
r_g	晶體成長速率(μ m/min)
T	溫度(°C)
t	時間(min)
t_n	溫度(K)
t_g	晶體成長時間(min)
W_p	晶體析出重量(g)
α	體積形狀因子
ΔC	過飽和度(g AP/100g solution)
ΔC_{max}	最大過飽和度(g AP/100g solution)
ΔT_{max}	介穩區溫度差(°C)
ρ_c	晶體密度(g/cm ³)

七、參考文獻

- [1] Jacobs, P. W. M. and Whitehead, H. M., "Decomposition and Combustion of Ammonium Perchlorate," Chem. Rev., Vol. 69, No.4, pp.551-590, 1969.
- [2] Rosser, W. A., Inami, S. H., and Wish, H., "Thermal Decomposition of Ammonium

- Perchlorate,” *Combustion and Flame*, Vol. 12, No.5, pp.427-435, 1968.
- [3] Schumacher, J. C. and Stern, D. R., “Large-Scale Continuous Production of Ammonium Perchlorate,” *Chem. Eng. Prog.*, Vol.53, No.4, pp.428-434, 1957.
- [4] Aysert, R. P. and Phillips, M. I., “Solubility and Refractive Index of Ammonium Perchlorate,” *J. Chem. Eng.*, Vol.11, No.4, pp.494-503, 1996.
- [5] Aysert, R. P. and Phillips, M. I., “Crystallization From Agitated Ammonium Perchlorate Solutions: Some Aspect of Nucleation and Growth,” *Proc. Ind. Cryst. Symp.*, pp.56-64, 1996.
- [6] Tanrikulu, S. U., Eroglu, I., Bulutcu, A. N., and Ozkar, S., “The growth and dissolution of ammonium perchlorate crystals in fluidized bed crystallizer,” *Journal of Crystal Growth*, Vol.194, No.2, pp.220-227, 1998.
- [7] Tanrikulu, S. U., Eroglu, I., Bulutcu, A. N., and Ozkar, S., “Crystallization kinetics of ammonium perchlorate in MSMPR crystallizer,” *Journal of Crystal Growth*, Vol. 208, No.3, pp.533-540, 2000.
- [8] Hiquily, N. and Laguerie, C., “Quelques Propri'et'es. Physico Chimiques des. Solutions Aqueuses de Perchlorated' Ammonium,” *Propellants Explosive Pyrotech.*, Vol.7, No.1, pp.91-101, 1982.
- [9] Hiquily, N. and Laguerie, C., “Inclusion Formation in the Ammonium Perchlorate Crystal-Influence of Surfactants,” *Industrial Crystallization*, Vol.84, No.1, pp.79-83, 1984.
- [10] Hiquily, N. and Laguerie, C., “Experiment at Analysis of Inclusion Formation during the Batch Crystallization of Ammonium Perchlorate Solution Aqueous,” *Chem. Eng. J. & Biochem. Eng.*, Vol.11, No.1, pp.30-42, 1984.
- [11] Hiquily, N. and Laguerie, C., “Determination of Ammonium Perchlorate Crystal Growth Rate Form Aqueous Solution in a Bath Fluidized Bed,” *Prod. World Congress III of Chem. Eng.*, Tokyo, pp.1052-1064, 1986.
- [12] Nyvlt, J. O., Sohnel, M. M., and Broul, M., The Kinetics of Industrial Crystallization, Elsevier, Amsterdam, pp. 284-290, 1985。
- [13] 葉毓鵬、曹欣茂、葉玲、龐曉萍，炸藥結晶工藝學及其應用，兵器工業出版社，243-256 頁，1995。
- [14] Nyvlt, J. O., “Kinetics of Nucleation in Solution,” *Journal of Crystal Growth*, Vol. 3, No. 4, pp. 377-383, 1968.
- [15] Mullin, J. W., Crystallization, Butterworth, London, pp.169-173, 1972.