

# 熔融结晶法浓缩稀硫酸

李萍萍<sup>1</sup>, 李士雨<sup>1\*</sup>, 顾鑫<sup>2</sup>

(1. 天津大学化工学院, 天津 300350; 2. 太仓中化环保化工有限公司, 江苏 苏州 215400)

**摘要:**提出了采用熔融结晶法浓缩稀硫酸的新工艺。以初始质量分数为5%的稀硫酸溶液为料液进行熔融结晶实验,在合适的操作条件下成功地将料液浓缩至23%以上,验证了熔融结晶法浓缩稀硫酸的可行性。建立熔融结晶动态过程的数学模型并取得了良好的拟合结果。考察并分析了熔融结晶过程的操作条件对浓缩过程的影响。结果表明,低过热度、合适的进料速率、较高的降温速率对于提高浓缩效率和晶层生长速率有益。对熔融结晶浓缩过程和工业上常用的蒸发浓缩过程分别进行了耗能量计算,结果表明,在相同的稀硫酸浓缩程度下熔融结晶浓缩过程的耗能量仅占蒸发浓缩过程的60%左右。

**关键词:**熔融结晶;稀硫酸;浓缩;模拟;耗能量

中图分类号:TQ09

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)11-0187-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.11.043

## Concentrating dilute sulfuric acid by melt crystallization

LI Ping-ping<sup>1</sup>, LI Shi-yu<sup>1\*</sup>, GU Xin<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. Sinochem Environmental Protection Chemicals (Taicang) Co., Ltd., Suzhou 215400, China)

**Abstract:** The novel melt crystallization process for concentrating and recycling dilute sulfuric acid from industrial wastewater is proposed. Taking the dilute sulfuric acid solution with an initial mass concentration of 5wt% as raw solution to carry out melt crystallization test, under proper operational conditions the concentration of raw solution is successfully concentrated to above 23wt%, which proves the feasibility of using melt crystallization method to concentrate dilute sulfuric acid. The mathematical model is established for simulating melt crystallization dynamic process, by which good fitting results are obtained. The effects of operational conditions in melt crystallization process on the concentration process are inspected and analyzed. Results show that low degree of superheat, proper feeding rate and higher cooling speed can help to increase crystal layer growth rate and concentrating efficiency. Furthermore, the energy consumption of the melt crystallization process and the evaporate concentration process that is often used in industry are calculated respectively. Results indicate that the energy consumption of the melt crystallization process is equivalent to about 60% that of the evaporate concentration process under the same concentrating degree of dilute sulfuric acid.

**Key words:** melt crystallization; dilute sulfuric acid; concentrating; simulation; energy consumption

硫酸是重要的基本化工原料,在化工、钢铁等行业应用广泛,而许多企业在生产过程中对硫酸的利用率却很低,大量的硫酸被稀释或污染而无法再次使用<sup>[1]</sup>,例如在涤纶生产中会产生大量质量分数约为5%的稀硫酸废液。

蒸发浓缩法是工业上最常用的稀硫酸浓缩方法,但因需要较大的能量投入,仅适用于中高浓度段硫酸的浓缩回收<sup>[2]</sup>;膜技术如扩散渗析、膜蒸馏等方法<sup>[3-4]</sup>虽然低耗能,但由于膜造价高昂并需定时清理,并不适用于工业扩大化生产。

熔融结晶法无需使用中间溶剂,高效节能等优点使其在有机物分离、高纯品制备方面备受重视<sup>[5]</sup>。在稀硫酸浓缩领域,熔融结晶法相较其他浓缩方法有着以下优势<sup>[6]</sup>。

(1) 节能,硫酸熔融热不到气化热的1/6,能耗明显低于蒸发浓缩法。

(2) 操作温度适宜,低温下硫酸的腐蚀性较小,对设备材质要求低,可以降低固定投资;同时低温下操作,设备与周围环境的温差及散热量都明显低于

高温下的蒸发浓缩操作。

目前关于采用熔融结晶法浓缩稀硫酸的相关文献和报道较少,本工作以实验室配置的稀硫酸溶液为原料,通过实验验证熔融结晶法浓缩稀硫酸的可行性,考察熔融结晶过程中操作条件对浓缩过程的影响,寻求最佳操作参数,为熔融结晶法浓缩稀硫酸的工业应用提供参考。

## 1 原理

硫酸-水体系相图如图1所示,硫酸-水体系为具有最低共熔点的二元物系,根据固液相平衡理论,通过降温至凝固点以下可以析出固体结晶。第一个最低共熔点 $[w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 37.6\%]$ 左侧的浓度区域内,降温至凝固点以下,理论上可以析出纯净的水结晶,从而达到水和硫酸分离、浓缩料液的目的。但在实际的结晶过程中,无法达到理想的固液平衡状态,实际得到的粗晶体中包藏有一定量的未结晶的液相溶液。在利用熔融结晶法制备高纯产品时,为了保证产品的纯度通常对粗晶体进行升温发汗和多级操

作,将部分粗晶体中的液相包藏物排出<sup>[7]</sup>。

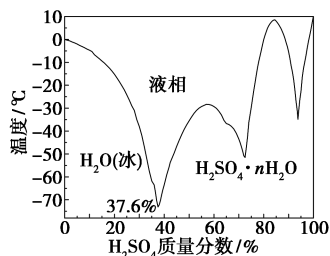


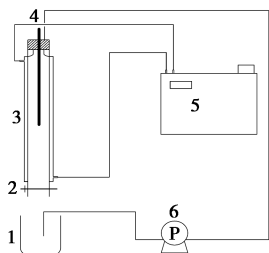
图 1 硫酸-水体系相图

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料及装置

98%硫酸(CR)和去离子水以一定配比配制稀硫酸溶液,代替工业产生的含酸废水。

实验装置如图 2 所示,结晶器为一个内管直径 20 mm,有效体积 200 mL 的夹套式换热器;载热系统包括 1 台 HC430 型超级恒温槽,选取乙二醇-水混合溶液作为冷却介质,结晶器内温度通过水银温度计(精度±0.1℃)读取;采用玻璃比重计测量稀硫酸料液比重,并换算为质量分数。



1—进料筒;2—阀门;3—熔融结晶器;4—温度计;  
5—恒温槽;6—蠕动泵

图 2 熔融结晶实验装置图

### 2.2 实验步骤

(1) 预冷。将恒温槽内的冷却介质降温至料液凝固点以下,泵送至结晶管夹套并循环,而后冷却介质按照既定的降温速率持续降温。

(2) 结晶。进料筒中的料液经由蠕动泵输送至结晶管顶部并沿内管壁面呈膜状流下,流动过程中被冷却的壁面降温至凝固点以下,析出结晶,当晶层生长到一定程度后停止料液循环。

(3) 升温发汗。对晶层进行升温发汗操作,升温至凝固点以下 1~2℃后停止发汗,并将结晶管壁面上的晶体融化回收。

(4) 测量记录。测量并记录料液初始质量分数、体积和浓缩后质量分数、体积;晶体融液的浓度、体积;定时测量并记录料液的进出口温度、冷却介质温度及降温速率等参数。

### 2.3 实验结果与讨论

利用上述的实验设备及方法对初始质量分数为 5% 的稀硫酸溶液进行浓缩,浓缩实验采用间歇操作模式,并记录各个批次的实验数据,经过总计约 5 000 min 的结晶实验,成功地将质量分数为 5% 的稀硫酸料液浓缩至 23.2%,验证了采用熔融结晶法浓缩稀硫酸在实践上是可行的。表 1 展示了其中 4 个批次的料液浓缩情况,其中结晶温度为开始结晶时监测的温度,发汗温度为发汗终止时温度;整个浓缩实验过程中稀硫酸料液的质量分数随结晶时间的变化情况如图 3 所示。

表 1 熔融结晶法浓缩稀硫酸实验数据

编号	初质量分数/%	终质量分数/%	结晶温度/℃	发汗温度/℃
A	5	6.1	-2.8	-4.0
B	8.4	8.9	-4.2	-6.0
C	8.9	9.1	-4.5	-6.5
D	9.3	9.8	-5.1	-7.0

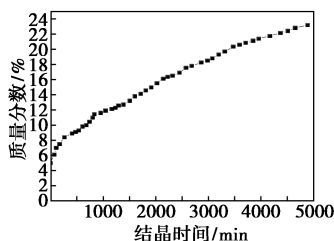


图 3 稀硫酸料液质量分数随时间的变化

## 3 熔融结晶过程模拟

### 3.1 数学模型建立

数学模型借鉴了江建军、姜晓滨等<sup>[8-12]</sup>所建立的液膜结晶数学模型,并结合稀硫酸体系的具体情况做了一些改进。

结晶器采用管内结晶管外冷却的操作方式,过热料液沿结晶管内壁呈膜状向下流动,在流动过程中被冷却并析出结晶,属于典型的液膜结晶过程。冷却介质在结晶管夹套内至下而上循环通过。结晶管的剖面示意图如图 4 所示,其中  $S$  为晶层厚度,

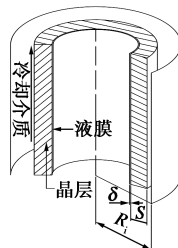


图 4 熔融结晶管剖面图示

$R_i$  为结晶管内径,  $\delta$  为液膜厚度。

以结晶管为研究对象, 夹套内的冷却介质所提供的冷量主要被用于①冷却内管壁面上的料液; ②带走结晶热。由此, 建立热量平衡方程, 并利用傅里叶传热方程进行求解。

晶层厚度  $S$  和晶层生长速率  $G$  可表示为:

$$S = G_0 \tau + \{ [k_s X (k_s X - j_l G_0)] / [2R_i \Delta H_s \rho_s (3k_s X - j_l G_0)] \} \tau^2 \quad (1)$$

$$G = G_0 + \{ [k_s X (k_s X - j_l G_0)] / [R_i \Delta H_s \rho_s (3k_s X - j_l G_0)] \} \tau \quad (2)$$

$$G_0 = (\sqrt{j_l^2 + 4\Delta H_s \rho_s k_s X} - j_l) / (2\Delta H_s \rho_s) \quad (3)$$

$$j_l = \alpha_l \Delta T_l \quad (4)$$

$$\Delta T_l = (\Delta T_{l0} - T_e) \exp(-\lambda \alpha_l / C_{pl} \Psi) \quad (5)$$

式中,  $G_0$  为初始晶层生长速率;  $X$  为冷却速率;  $\tau$  为结晶时间;  $k_s$ 、 $\rho_s$ 、 $\Delta H_s$  分别为晶层的导热系数、密度以及水的结晶热;  $\alpha_l$ 、 $\Psi$  分别为料液的对流传热系数和喷淋密度;  $j_l$  为过热液膜的热流密度;  $T_{l0}$  为进料温度;  $\Delta T_l$  为料液的过热度, 即料液温度和结晶温度  $T_e$  的差值。

### 3.2 模拟结果与讨论

将表 1 中 4 组结晶实验所记录的实验数据及操作参数, 如结晶时间、冷却速率、过热度等代入模型中求解, 所得模拟结果见图 5。

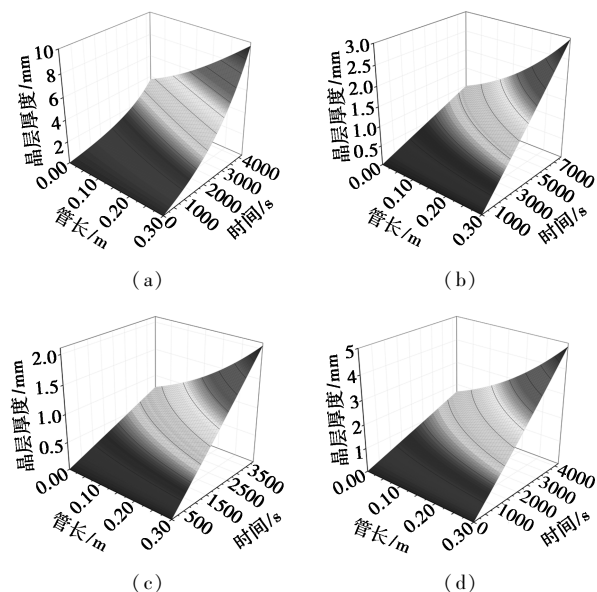
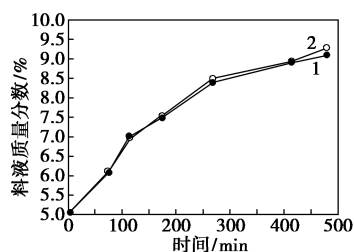


图 5 晶层厚度随时间和结晶管位置变化

图 5 展示了晶层厚度随结晶时间以及结晶管轴向位置的变化情况, 晶层厚度除了随着结晶时间的增加而增加, 结晶管不同轴向位置处的厚度也不相同。由图 6 可以看出模拟结果与实验结果吻合度很高。

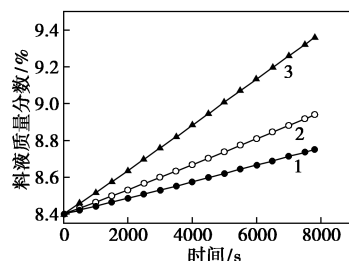


1—实验数据; 2—模拟数据

图 6 熔融结晶过程实验数据与模拟结果对比

### 3.3 参数优化

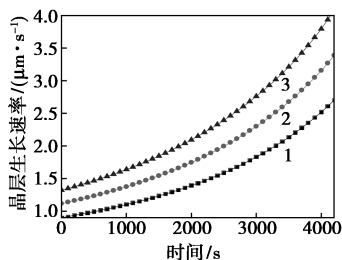
在其他操作条件不变的情况下, 改变过热度, 以探讨过热度对结晶过程的影响。由图 7 可以看出, 过热度越低, 在相同结晶时间内料液浓缩程度越高, 即晶层生长越快。所以降低料液的进料温度, 创造更低的过热度, 可以有效提高熔融结晶过程的浓缩效率。



1—16°C; 2—11°C; 3—6°C

图 7 过热度对浓缩效率的影响

在其他参数不变的情况下, 改变冷却介质的降温速率。由图 8 可以看出随着降温速率的升高, 晶层生长速率也随之增加, 但也要注意过高的晶层生长速率有可能使晶间包藏现象更加严重。



1—8°C/h; 2—10°C/h; 3—12°C/h

图 8 降温速率对晶层生长速率的影响

图 9 表明随着料液加料速率的增加, 晶层生长速率先是增加, 到达顶峰 (4.5 g/min) 后开始下降。这是由于前期随着加料速率的增加, 在一定时间内流过结晶管的料液体积增加, 如果冷却介质能够及时带走料液所带的热量及结晶热, 那么必然晶层生长速率和结晶量会增加; 但是当进料速率增大

到某一程度后,冷却介质不再能够将热量及时移出,料液降温、结晶速率变缓,反而会使得晶层生长速率下降。

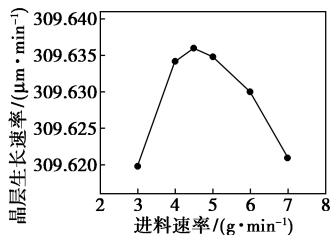


图 9 加料速率对晶层生长速率的影响

通过以上对液膜结晶各项操作参数的优化模拟,得出以下结论:①应尽可能地降低料液的进料温度以保证较低过热度;②冷却介质的降温速率越高晶层生长速率越快,但是由于过饱和度的增加晶间包藏现象可能会更严重,影响浓缩效果;③加料速率的增加会提高晶层生长速率,但达到某一顶峰值之后,晶层生长速率不升反降,所以加料速率不宜过高。

### 3.4 浓缩过程能量分析

蒸发浓缩是工业上最常用的稀硫酸浓缩方法,下面就蒸发浓缩过程和熔融结晶过程的耗能量进行比对分析,以评估熔融结晶过程在节能方面的优势如何。

以表 1 的 A 组熔融结晶浓缩实验数据为参考,在达到相同浓缩程度的基础上对熔融结晶过程和蒸发浓缩过程分别进行热量衡算,衡算结果汇总于表 2。 $Q_L$  代表熔融结晶过程冷却料液热量和蒸发浓缩过程加热料液热量; $Q_w$  代表熔融结晶过程结晶热和蒸发浓缩过程的蒸发热; $Q_{amb}$  代表浓缩过程与环境的换热量。

表 2 2 种浓缩过程能耗分布表

	$Q_L$	$Q_w$	$Q_{amb}$	总计
结晶	50.41	6.76	1.014	58.184
蒸发	47.90	46.48	—	94.380

由表 2 可以看出,在蒸发浓缩过程  $Q_{amb}$  项缺失的情况下(由于并没有进行蒸发浓缩实验,故装置的面积等参数缺失),液膜结晶过程的耗能量相较于蒸发过程降低了将近 40%。2 种浓缩过程热量相差最大的项为  $Q_w$  项,即熔融结晶的结晶热和料液蒸发热,由于假设浓缩程度相同所以结晶水和蒸发水的质量相同;造成热量相差很大的原因在于水的蒸发焓和结晶热的差别,已知在沸点下水的蒸发焓

为 40 499 J/mol,结晶温度下的结晶热仅为 5 990 J/mol,不到蒸发焓的 1/6。

## 4 结论

(1) 利用实验验证了熔融结晶法浓缩稀硫酸工艺的可行性,并应用实际算例,在相同浓缩程度下对熔融结晶工艺和蒸发浓缩工艺的耗能量进行了分析,结果显示,熔融结晶工艺耗能量只占蒸发浓缩耗能量的 60%,在能耗节约方面优势明显。

(2) 建立的熔融结晶数学模型较为准确地还原了实验过程。模型对熔融结晶过程操作参数,如过热度、进料速率、冷却速率的优化对熔融结晶过程的工业扩大化应用有很好的指导作用。

(3) 熔融结晶法浓缩稀硫酸工艺低耗能、装置简单易于放大等优点可以很好地解决目前工业上的低浓度废硫酸处理问题,工业应用前景广阔。

### 参考文献

- [1] 张西峰,钟耀荣.工厂稀硫酸浓缩工艺设计[J].化学工程与装备,2013,(2):34-35.
- [2] Zhou Zhiming, Liu Zhonghai. Concentrating dilute sulfuric acid by spray evaporator[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2007, 46(12): 1310-1316.
- [3] We Chang, Li Xingbin, Deng Zhigan, et al. Recovery of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from an acid leach solution by diffusion dialysis[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1/2/3): 226-230.
- [4] Li Xiaojun, Qin Yingjie, Liu Rongling, et al. Study on concentration of aqueous sulfuric acid solution by multiple-effect membrane distillation[J]. Desalination, 2012, 307: 34-41.
- [5] 贾春燕,尹秋响,张美景,等.利用熔融结晶法进行芴的提纯[J].化工学报,2007,58(9):2266-2269.
- [6] Ulrich J. Solid layer melt crystallization[J]. Separation and Purification Methods, 1996, 25(1): 1-45.
- [7] Kim Kwang-Joo, Ulrich J. An estimation of purity and yield in purification of crystalline layers by sweating operations[J]. Separation Science and Technology, 2002, 37(11): 2717-2737.
- [8] 姜晓滨. 熔融结晶法制备高纯磷酸过程研究[D]. 天津:天津大学,2012.
- [9] Jiang Xiaobin, Hou Baohong, He Gaohong, et al. Falling film melt crystallization (I): Model development, experimental validation of crystal layer growth and impurity distribution process[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 84(52): 120-133.
- [10] Jiang X, Hou B, Zhao Y, et al. Kinetics study on the liquid entrainment and melt transport of static and falling-film melt crystallization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(13): 5037-5044.
- [11] 江建军. 液膜结晶过程的研究[D]. 天津:天津大学,1988.
- [12] Jiang Xiaobin, Xiao Wu, He Gaohong. Falling film melt crystallization (III): Model development, separation effect compared to static melt crystallization and process optimization[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 117(1): 198-209. ■