

流化床中硫酸铵结晶生长特性实验研究

张建华, 叶世超*, 段兰娟, 王平

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:在流化床结晶实验装置中考察了温度、过饱和度及循环流量对硫酸铵结晶平均线性生长速率及粒度分布的影响。结果表明,此工艺能制备出主粒度占50%以上的大颗粒硫酸铵晶体;随结晶温度、过饱和度和循环流量的升高,晶体生长速率呈增大的趋势;过饱和浓度 3.21 kg/m^3 、结晶温度 78°C 、循环流量 572 mL/min 的条件下,硫酸铵结晶生长速率为 $6.59\times 10^{-8}\text{ m/s}$ 。运用对流传质模型拟合实验结果,相对偏差在 $\pm 10\%$ 以内。

关键词:流化床;结晶;硫酸铵;生长速率

中图分类号:TQ115

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)02-0170-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.040

Study on crystal growth characteristics of ammonium sulfate in fluidized bed

ZHANG Jian-hua, YE Shi-chao*, DUAN Lan-juan, WANG Ping

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The influences of temperature, supersaturated concentration and circulation flow rate on the average linear growth rate and the size distribution of ammonium sulfate crystal are studied in an experimental fluidized bed crystallizer. The results show that this process can prepare large particle ammonium sulfate crystals with main particle percentage exceeding 50%; the crystal growth rate increases with the increases of temperature, supersaturated concentration and circulation flow rate; the crystal growth rate is $6.59\times 10^{-8}\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ under the following conditions: supersaturated concentration of $3.21\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, temperature of 78°C and circulation flow rate of $572\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. When the convective mass transfer model is used to fit the experimental results, the relative deviation is within $\pm 10\%$.

Key words: fluidized bed; crystallization; ammonium sulfate; growth rate

硫酸铵是一种重要的氮肥^[1]。目前,硫酸铵生产过程中仍存在颗粒不均匀、形貌较差等问题^[2],尤其是氨法脱硫工艺流程中,副产硫酸铵晶体非常细小,给后续的分选和干燥带来诸多挑战^[3]。因此,生产粒度均匀的大颗粒硫酸铵具有非常重要的工业意义。殷萍^[4]对硫酸铵真空蒸发结晶工艺进行了研究和优化;徐欢欢等^[5]对硫酸铵蒸发-冷却耦合结晶工艺进行了研究;王忠良等^[6]研究了硫酸铵结晶热力学和动力学。但他们的研究均采用的是搅拌结晶器,由于机械搅拌方式导致晶体破碎程度高,二次成核速率较大,难以获得粒度均匀的硫酸铵^[7]。流化床结晶器是一种粒度分级型结晶器,晶体在循环母液中流化悬浮,二次成核速率较低,能获得大而均匀的晶体^[8]。李俊宏等^[9]、王平等^[10]在旋流流化床中分别对磷酸二氢钾、氯化钠的结晶特性进行研究,制得的晶体主粒度达到80%以上;Sattar等^[11]研究了流化床中氯化钠结晶的扩散和表面反

应的问题;Binev等^[12]在连续操作的流化床结晶器中考察了流量和晶种粒径对晶体产品粒径分布的影响。将流化床结晶技术应用于硫酸铵结晶过程将有效地解决其技术难题。

为给流化床结晶器的放大设计提供参考,实现硫酸铵结晶过程稳定控制,需在流化床中对结晶生长特性进行研究。本文中在自行设计的流化床结晶实验装置中,考察了过饱和度、温度和循环流量对硫酸铵生长速率和粒度分布的影响,用传质模型对实验结果进行拟合,给流化床在硫酸铵结晶过程中的工程应用提供实验依据。

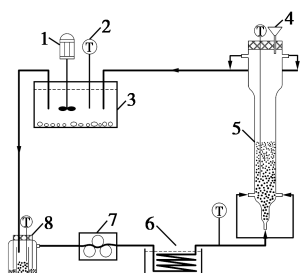
1 实验部分

1.1 实验流程与装置

流化床结晶实验装置流程如图1所示。流化床结晶器内径为36 mm,高400 mm,底部设置一个竖直进料口,2个对称的水平切向进料口。

收稿日期:2017-07-12

作者简介:张建华(1992-),男,硕士生;叶世超(1956-),男,教授,博士生导师,主要从事化工技术、多相流传质等领域研究,通讯联系人,shichaoye@sina.com。



1—电动搅拌器;2—精密温度计;3—循环槽;4—晶种加入口;
5—流化床结晶器;6—水浴冷却器;7—蠕动泵;8—饱和器

图1 流化床结晶实验流程图

在循环槽和饱和器中加入一定温度下的饱和溶液和一定量硫酸铵晶体,用蠕动泵将饱和器中温度为 t_1 的溶液送入水浴冷却器,降温后温度为 t_2 ,控制 t_1 和 t_2 的差值在介稳区范围内,降温后的过饱和溶液从流化床底部进入,使晶体在流化床中悬浮生长,穿过晶体床层的溶液消耗一定的过饱和度后,从流化床顶部流出再回到循环槽。实验过程中,固定蠕动泵转速,待系统温度达到设定值并稳定后,从流化床顶部加入一定质量的晶种,待其生长一定时间后取出过滤、干燥、称重和筛分。

1.2 实验试剂

硫酸铵,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;去离子水,实验室自制。

1.3 分析方法

结晶产品的平均粒径采用质量平均法计算:

$$d_p = \sum_i \{ [(d_i + d_{i-1})/2] \times x_i \} \quad (1)$$

式中, d_i 和 d_{i-1} 为第 i 号和第 $i-1$ 号筛的筛孔直径, m ; x_i 为第 i 号筛上晶体质量分数,%。

晶体的线性生长速率可表示为:

$$G = (L_1 - L_0)/t \quad (2)$$

式中, G 为平均线性生长速率, m/s ; L_1 为晶体产品的平均粒径, m ; L_0 为晶种平均粒径, m ; t 为结晶时间, s 。

2 结果与讨论

2.1 过饱和度对结晶的影响

硫酸铵生长速率及粒度分布随过饱和度的变化情况如图2所示。实验条件:结晶温度 70°C ,循环流量 572 mL/min ,结晶时间 30 min ,晶种质量 2 g 。从图2中可以看出,随过饱和度增大,晶体生长速率增大。这是因为随过饱和度增加,溶液主体与晶体表面间的传质推动力增加,加快了晶体生长过程。用经验公式拟合生长速率与过饱和度间的关系:

$$G = k_L \Delta C^r \quad (3)$$

式中, k_L 为总生长速率常数; r 为生长速率指数。

拟合得 $r=9.982$,可看作1阶关系,根据传递过程原理,在此条件下,硫酸铵结晶表面反应速率较快,结晶生长过程属扩散控制,晶体生长总系数约等于扩散传质系数^[13]。从粒度分布图中可以看出,晶体主粒度均大于 50% ,说明均匀性较好。控制好过饱和度是生产均匀整齐大颗粒晶体最重要的条件,高过饱和度下晶体生长速率较快,但是操作点进入不稳定区的风险较大,且获得的产品表面粗糙,透明性较差。本实验中,适宜的过饱和度约为 3.21 kg/m^3 ,此时硫酸铵晶体平均生长速率约为 $5.75 \times 10^{-8}\text{ m/s}$ 。

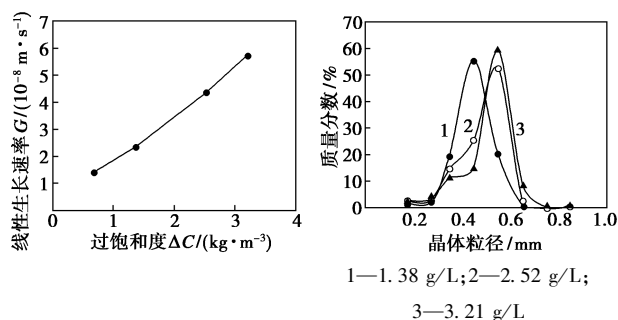


图2 过饱和度对线性生长速率
及晶体粒度分布的影响

2.2 温度对结晶的影响

硫酸铵线性生长速率及粒度分布随温度的变化情况如图3所示。实验条件:过饱和度 3.21 kg/m^3 ,循环流量 572 mL/min ,结晶时间 30 min ,晶种质量 2 g 。图形显示,生长速率随温度升高而升高。这是因为温度升高,溶液黏度降低,溶质分子扩散系数增大,传质速率增大。同时,溶质分子碰撞晶体表面的频率变大,表面反应速率增大,晶体生长总系数增大。晶体生长主要有2个步骤,扩散过程和表面反应过程,温度对这2个过程皆有较大影响,在较高温度下,晶体生长过程主要受扩散控制。本实验中,适宜的温度约为 78°C ,此时硫酸铵晶体的平均生长速

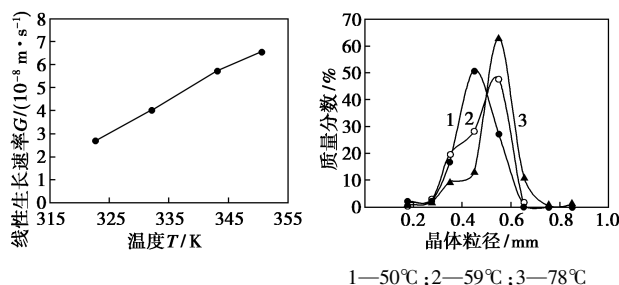


图3 结晶温度对线性生长速率
及晶体粒度分布的影响

率约为 6.59×10^{-8} m/s。

2.3 循环流量对结晶的影响

硫酸铵线性生长速率及粒度分布随循环流量的变化情况如图 4 所示。实验条件：过饱和度 3.21 kg/m^3 ，结晶温度 70°C ，结晶时间 30 min ，晶种质量 2 g 。由图 4 可知，随循环流量增大，生长速率呈增大的趋势。一方面是因为循环流量增大，过饱和和溶液在床层内的停留时间变短，假设从流化床底部进入的溶液过饱和度恒定，则床层内平均过饱和度升高，平均传质推动力增大；另一方面，流量增大，溶液湍动程度更剧烈，晶体表面传质边界层厚度变薄，溶质分子扩散速率变快。流化床结晶器间歇操作过程中，设置流量为定值，为保证晶种不被溶液带出，且结晶终了时，晶体悬浮状态较好，则流量可调节范围较窄。另外，流量较大，会加剧晶体与晶体之间以及晶体与结晶器壁间的碰撞，增加二次成核速率。为保证流化床在适宜操作范围内，并考虑二次成核的影响，循环流量不宜过大。本实验中，适宜的循环流量约为 572 mL/min 。

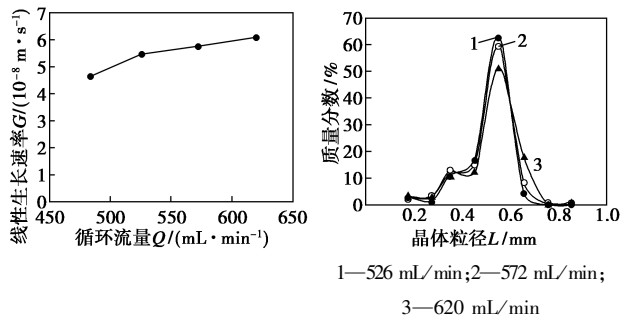


图 4 循环流量对线性生长速率及晶体粒度分布的影响

3 模型拟合

根据传递过程关于流体向平板壁面的对流传质过程的描述，晶体壁面在溶液中的平均对流传质系数可表示为^[14]：

$$k_L^0 = K(D_{AB}/L)Re^m Sc^n \quad (4)$$

式中，雷诺准数 $Re = Lu_0\rho/\mu$ ；施密特准数 $Sc = \mu/\rho D_{AB}$ ； K 为比例系数； D_{AB} 是硫酸铵分子在水中的扩散系数， m^2/s ； L 为晶体的特征尺寸， m ； u_0 为溶液在晶体间的实际流速， m/s ； ρ 是溶液密度， kg/m^3 ； μ 是溶液黏度， $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

根据实验结果，硫酸铵结晶受扩散控制，对流传质系数等于扩散传质系数，晶体生长总系数约等于扩散传质系数：

$$k_G \approx k_d = k_L^0 \quad (5)$$

$$G_M = k_G \Delta C \approx k_L^0 \Delta C \quad (6)$$

式中， ΔC 是作为总推动力的浓度差，即过饱和浓度， kg/m^3 ； G_M 是质量平均生长速率， $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

根据质量平均生长速率和线性平均生长速率的关系可得^[13]：

$$G_M = 3(k_v/k_a)\rho_p G = 1/2\rho_p G \quad (7)$$

式中， k_v 、 k_a 分别为硫酸铵晶体的体积形状系数和面积形状系数，把硫酸铵晶体看作立方体，取 $k_v = 1$ ， $k_a = 6$ ； ρ_p 为硫酸铵晶体的密度， $\rho_p = 1770 \text{ kg/m}^3$ 。

联立式(4)、(6)、(7)可得：

$$G = 2K(D_{AB}/L\rho_p)Re^m Sc^n \Delta C \quad (8)$$

D_{AB} 由 Scheibel 公式计算^[14]， ρ 用比重法测定， μ 用乌氏黏度计测定， L 取晶体产品的平均粒径和晶种粒径的平均值。

带入实验数据拟合参数 K 、 m 、 n 后可得流化床中硫酸铵结晶的线性生长速率经验关联式为：

$$G = 1.883(D_{AB}/L\rho_p)Re^{0.977} Sc^{-0.070} \Delta C \quad (9)$$

式(9)适用条件： $363.77 \leq Sc \leq 846.02$ ， $3.60 \leq Re \leq 5.52$ ， $0.69 \text{ kg/m}^3 \leq \Delta C \leq 3.2 \text{ kg/m}^3$ 。

将经验关联式计算结果与实验数据进行比较，如图 5 所示。可以看出，计算值与实验值吻合较好，相对偏差在 $\pm 10\%$ 以内，表明在实验条件下，此经验关联式是可靠的。

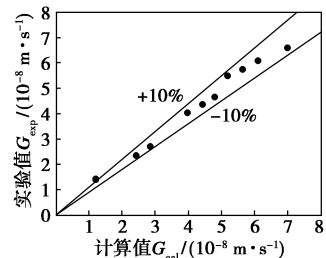


图 5 线性生长速率计算值与实验值比较

4 结论

在小型流化床结晶实验装置上测定了硫酸铵的平均线性生长速率，获得硫酸铵晶体产品的粒度分布数据。结果表明，硫酸铵结晶生长速率随过饱和度升高而升高，且呈 1 阶线性关系，实验条件下，其结晶过程属扩散控制。随温度上升，结晶线性生长速率升高。硫酸铵结晶生长速率随流量增加呈上升的趋势。优化工艺条件为：过饱和浓度 3.21 kg/m^3 ，结晶温度 78°C ，循环流量 572 mL/min 。采用对流传质模型拟合实验结果，相对偏差在 $\pm 10\%$ 以内，此经

(下转第 174 页)

中间介质气化器 (intermediate fluid vaporizer, IFV) 将 3 个管壳式热交换器组合, 利用沸点很低的丙烷作为中间介质来气化 LNG, 避免海水直接气化 LNG 时出现结冰的情况, 适用于海水条件较差的工况。具有海水适应性强、操作方便等优点^[2]。

2 种气化器的原理如图 1、图 2 所示^[3]。

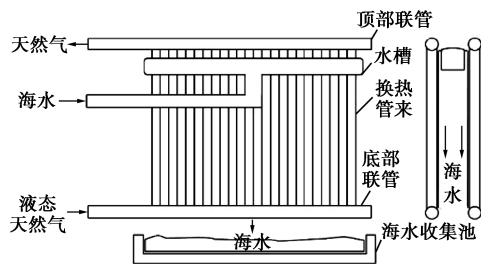


图 1 ORV 原理图

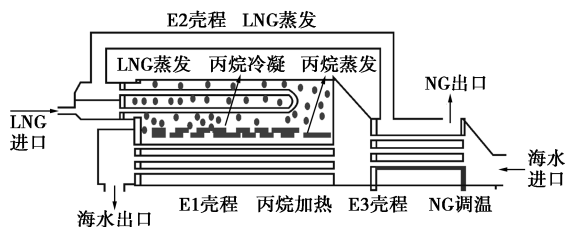


图 2 IFV 原理图

2 技术难点与攻关

国内 LNG 接收站项目的 ORV、IFV 设备主要依赖进口, 设计制造技术长期被日本企业垄断, 存在供货渠道单一、供货期长、采购受限等问题。2010 年

起, 气电集团与航天科工哈尔滨风华有限公司 (以下简称“航天科工”)、江苏中圣高科技产业有限公司 (以下简称“中圣集团”) 启动 LNG 气化器自主化联合攻关, 完成气化器传热模型设计和结构开发, 在高效换热管、介质分布系统、换热管焊接技术、海水防腐涂层技术取得重大突破, 成功研制 LNG 气化器, 彻底摆脱依赖进口的局面, 降低国内项目采购和维护成本。

2.1 开架式气化器核心技术开发

(1) 异型换热管结构设计

换热管是整个 LNG 气化器最主要的传热元件, 也是 LNG 气化器中的核心部分^[4]。对于开架式气化器而言, 换热管结构形式与常规换热管不同, 设计上需要综合考虑传热效率、承压能力、强度、换热面积、防结冰、翅片结构、水膜均匀分布、管内流体流动等因素。因此, 换热管内部结构设计分为气化段和加热段 2 个阶段。在气化段内, 换热管内部设置有内插件和扰流子。在加热段内, 换热管内部设有扰流子, 作用是强化管内流体的湍流程度, 提高传热系数。换热管外表面采用星型分布结构, 有效增大换热面积, 使海水水膜均匀流动, 保证换热性能。

经过反复建模与模拟计算, 成功开发性能优于常规进口 ORV 设备的高效异型换热管, 换热管的外周设有多个直翅片, 呈中心对称的波纹状凸起, 换热管同一截面上的翅片高度不相同, 外翅片不仅增大了换热面积并且有利于海水的分布, 强化了海水侧

(上接第 172 页)

验关联式对流化床中硫酸铵结晶工艺放大设计具有一定的参考价值。

参考文献

[1] 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.
 [2] 王荣荣. 硫酸铵间歇冷却结晶过程研究及晶体粒度与形态调控[D]. 上海: 华东理工大学, 2016.
 [3] 张建华, 叶世超, 曾贯虹, 等. 氨法脱硫中硫酸铵结晶过程影响因素的研究[J]. 广东化工, 2016, 43(11): 3-5.
 [4] 殷萍. 硫酸铵蒸发结晶过程研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
 [5] 徐欢欢, 刘宝树, 孙华, 等. 硫酸铵蒸发-冷却结晶工艺研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(6): 14-16.
 [6] 王忠良, 万雅曼, 齐鸣斋. 硫酸铵结晶热力学与动力学的实验研究[J]. 石油化工技术与经济, 2014, 30(3): 11-14.
 [7] Chianese A, Diberardino F, Jones A G. On the effect of secondary

nucleation on the crystal size distribution from a seeded batch crystallizer[J]. Chemical Engineering Science, 1993, 48(3): 551-560.
 [8] 章怡, 李军, 王盼. 流化床中磷酸二氢钾结晶成核动力学研究[J]. 无机盐工业, 2010, 42(5): 29-31.
 [9] 李俊宏, 叶世超, 程郡. 等. 旋流流化床结晶特性实验研究[J]. 现代化工, 2015, 35(3): 139-142.
 [10] 王平, 彭芹, 叶世超, 等. 旋流流化床中氯化钠蒸发结晶特性研究[J]. 现代化工, 2016, 36(5): 151-155.
 [11] Sattar Al-Jibbouri, Joachim Ulrich. The growth and dissolution of sodium chloride in a fluidized bed crystallizer[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 234(1): 237-246.
 [12] Binev D, Seidel-Morgenstern A, Lorenz H. Study of crystal size distributions in a fluidized bed crystallizer[J]. Chemical Engineering Science, 2014, 133: 116-124.
 [13] 丁绪淮, 谈遵. 工业结晶[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
 [14] 陈涛, 张国亮. 化工传递过程基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009. ■