

# 浓海水提钾蒸发过程的工艺设计及优化

刘 燕<sup>1\*</sup>, 王建达<sup>2</sup>, 张继军<sup>2</sup>, 梁学飞<sup>1</sup>, 杜亚威<sup>2</sup>

(1. 河北工业大学化工学院, 天津 300130; 2. 河北工业大学海洋科学与工程学院, 天津 300130)

**摘要:**结合氯化钾结晶工序对蒸发工序氯化钾溶液出料温度的要求及多效蒸发最佳效数的确定原则,建立了以 NaCl-KCl 为溶质的浓海水提钾蒸发过程的四效错流蒸发模型。根据 NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O 的水盐体系相图溶解度呈线性变化的特点,拟合出不同浓度范围的 NaCl-KCl 溶液的溶解度方程;通过实验测得常压下不同浓度 NaCl-KCl 溶液的沸点数据,并拟合出沸点随浓度变化的经验公式。对 6 种带有固相析出的四效错流蒸发过程进行模拟计算,并对计算结果进行经济性评价,得出最优蒸发工艺方案为 IV-III-I-II;在此最优工艺方案基础上得出本设计条件下的加热蒸汽压力在 260~270 kPa 为最佳。

**关键词:**浓海水;氯化钾;多效错流蒸发;相平衡;优化设计

中图分类号:TQ062.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)12-0218-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.12.050

## Process design and optimization on evaporation process of potassium extraction from concentrated seawater

LIU Yan<sup>1\*</sup>, WANG Jian-da<sup>2</sup>, ZHANG Ji-jun<sup>2</sup>, LIANG Xue-fei<sup>1</sup>, DU Ya-wei<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

2. School of Marine Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

**Abstract:** Based on the requirement of the potassium chloride crystallization process on the discharging temperature of potassium chloride solution in the evaporation process and the confirming principle for the best number of multi-effect evaporation, a four-effect crossflow evaporation model is established for the evaporation process of potassium extraction from concentrated seawater with NaCl-KCl as solute. According to the characteristics of linear change on solubility curve of the phase diagram of NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O system, the equations of the liquid-solid phase equilibrium curves are obtained by mathematical fitting method. The boiling point data of the solution at different concentrations of NaCl-KCl are obtained by fitting experimental data at atmospheric pressure. Six kinds of four-effect crossflow feed evaporation process with solid precipitation are simulated and the simulation results are evaluated in economy, from which the IV-III-II process scheme is selected as the optimal evaporation process. The most suitable heating steam pressure is in the range of 260-270 kPa based on the optimal process.

**Key words:** concentrated seawater; potassium chloride; multi-effect crossflow evaporation; phase equilibrium; optimization design

氯化钾是重要的钾肥产品和化工原料,我国作为全球钾盐需求量最大的市场,目前氯化钾还需长期依靠进口来满足需求<sup>[1-2]</sup>。我国可溶性固体钾盐矿相对短缺,海水中含有丰富的钾资源,研究海洋钾资源的高效分离提取技术仍是钾盐资源开发利用的一个方向。海水提取分离钾盐的方法主要有化学沉淀法、溶剂萃取法和沸石法,无论采用哪种方法提取氯化钾,最终都会涉及到含氯化钾的无机盐体系的蒸发结晶过程,该过程在整个氯化钾生产工艺中所占比例较大,能耗严重<sup>[3-4]</sup>。因此,本文中针对海水淡化后浓海水中 NaCl、KCl 的分离过程从节能降耗的角度进行模型优化,探讨浓海水提钾技术方案的选择及能源情况对技术方案的影响还是

很有意义的。

从制盐工业上来说,主要集中在生产单盐的蒸发过程研究,而对于需分盐的蒸发系统,目前的研究还相对较少。另外,一些学者对多效蒸发过程模拟进行了较多研究<sup>[5-7]</sup>,但也主要集中在对计算方法改进的方面,且都没有考虑溶液沸点升的问题。但对于含有固相析出的无机盐类溶液多效错流蒸发过程来说,不仅流程更加复杂,同时还涉及到固液平衡关系以及沸点升的问题,使得求解更加复杂。

本文中以 NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O 相图为依据,在分析得出氯化钠、氯化钾的分离过程的基础上,提出浓海水提钾过程的错流蒸发工艺,并对 6 种错流蒸发工艺模拟计算的结果进行经济性评价,得出较优的蒸

收稿日期:2018-05-04;修回日期:2018-10-15

基金项目:河北省高等学校青年拔尖人才计划项目(BJ2016016)

作者简介:刘燕(1970-),女,博士,副教授,研究方向为过程强化与优化,通讯联系人,1998033@hebut.edu.cn。

发工艺方案,然后对该工艺方案的操作参数进行优化,以期对浓海水提钾蒸发工艺过程的工程化提供数据参考。

### 1 系统设计及模型

#### 1.1 蒸发方案设计

氯化钠、氯化钾在浓海水中的浓度一般不高,且为高钠低钾溶液。若浓海水进料组成为氯化钠质量分数 21.67%,氯化钾质量分数 2.2%,温度范围在 313.15~373.15 K,设计的蒸发过程如图 1 所示。

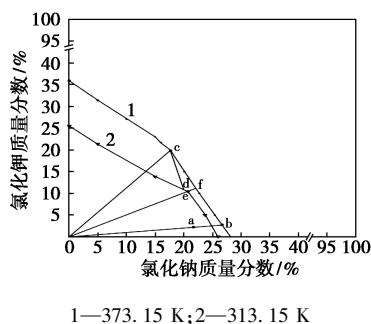


图 1 NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O 蒸发过程

首先,蒸发一定水量,氯化钠、氯化钾均未析出,溶液组成沿溶液的初始浓度 a 点到 b 点变化;然后继续蒸发,氯化钠结晶析出,氯化钾未析出,溶液组成沿 b 点到 c 点变化;最后降温补加氯化钠,析出氯化钾,溶液组成沿 c 点到 d 点变化。这样就实现了氯化钾、氯化钠的分离。

多效蒸发中随着效数的增加,加热蒸汽的利用率提高,操作费用降低;但降低了生产强度,同时装置的投资费用也增加。针对浓海水提钾过程,蒸发结晶工艺可选择四效蒸发结晶<sup>[8]</sup>。而多效真空蒸发受限于首效加热蒸汽的压力和末效真空度,根据氯化钠和氯化钾溶液特性,生蒸汽压力一般为 200~400 kPa,末效真空度 85~90 kPa。同时为了满足饱和氯化钾溶液的冷却结晶效果,近饱和氯化钾的出料温度一般控制在 95~105℃。因此,浓海水提钾的蒸发工艺应按二效出氯化钾近饱和溶液的四效错流蒸发进行设计,这样会有 6 种错流蒸发方案,以 IV-III-I-II 蒸发工艺方案的工艺流程为例,流程如图 2 所示。

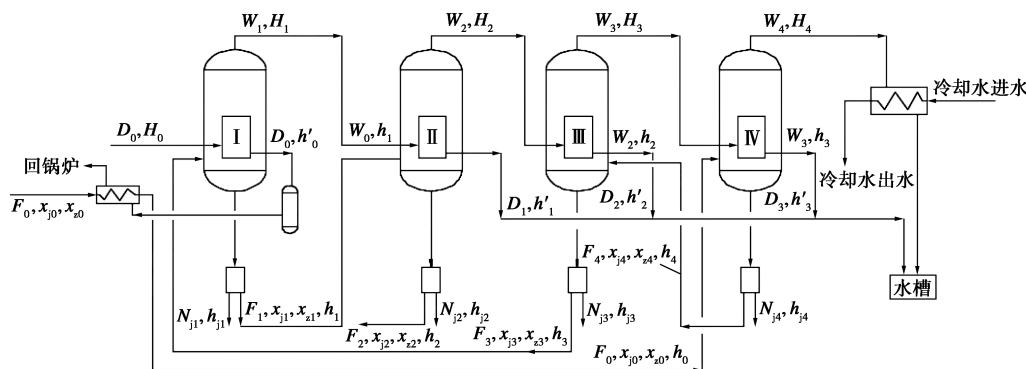


图 2 浓海水提钾蒸发过程的工艺流程

#### 1.2 数学模型

考虑到蒸发器的制造、安装和操作管理的方便,按各效加热面积相等的原则进行蒸发设计。

##### 1.2.1 物料衡算

由 NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O 的三相平衡图可知,蒸发器中析出的晶体为氯化钠。假定溶质不挥发,对图 2 中所示流程中任一效(第 i 效)蒸发溶液中的结晶溶质(氯化钠) j 和不结晶溶质(氯化钾) z 进行衡算,有<sup>[5-6]</sup>:

$$F_0 x_{j0} = F_i x_{ji} + \sum_{i=1}^i N_{ji} \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (1)$$

$$F_0 x_{z0} = F_i x_{zi} \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (2)$$

$$F_i = F_{i-1} - W_i =$$

$$F_0 - \sum_{i=1}^i W_i - \sum_{i=1}^i \sum_{j=1}^m N_{ji} \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (3)$$

式中,  $F_0$  为初始进料流量, kg/h;  $F_i$  为第 i 效完成液流量, kg/h;  $x_{j0}$  为氯化钠的进料质量分数;  $x_{z0}$  为氯化钾的进料质量分数;  $N_{ji}$  为第 i 效 j 组分的固相析出量, kg/h;  $W_i$  为第 i 效蒸发水量, kg/h。

##### 1.2.2 热量衡算

若各效加热蒸汽的冷凝液在相应饱和温度下排出,析出固相在相应效内溶液的沸点温度下排出,不考虑热损失及浓缩热,对图 2 流程中的各效蒸发系统进行热量衡算,可得:

$$F_{i-1} h_{i-1} + D_i H_{i-1} = W_i H_i + D_i h_i' + F_i h_i +$$

$$\sum_{j=1}^m N_{ji} h_{ji} + \sum_{j=1}^m N_{ji} Q_{ji} \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (4)$$

式中,  $D_0$  为生蒸汽流率, kg/h;  $H_i$  为第 i 效二次汽的焓, J/kg;  $h_i'$  为第 i 效冷凝液的焓, J/kg;  $h_{ji}$  为第 i 效

析出物  $j$  的焓,  $J/kg$ ;  $Q_{ij}$  为第  $i$  效析出物  $j$  的结晶焓,  $J/kg$ 。

### 1.2.3 固液平衡关系

对于含有固相析出的复杂多效蒸发过程,除了物料平衡、能量平衡、气液平衡和传质传热等方程外,还有固液平衡关系式。由  $NaCl-KCl-H_2O$  的水盐体系的相图<sup>[9]</sup>可以看出,同一温度下  $NaCl-KCl-H_2O$  固液平衡关系满足 2 个线性关系,且不同温度下也都有此趋势,因此,本文中在物料衡算过程中,将高钠低钾区域的 313.15、373.15 K 温度下的固液平衡关系数据拟合合成公式(5)和公式(6)。

温度为 313.15 K 时:

$$y = -1.89523x + 50.36845 \quad (19.6 \leq x \leq 26.6) \quad (5)$$

温度为 373.15 K 时:

$$y = -1.88585x + 52.99744 \quad (16 \leq x \leq 28.2) \quad (6)$$

操作性方程:

$$y = 0.238x \quad (7)$$

式中,  $y$  为氯化钾质量分数,%;  $x$  为氯化钠质量分数,%。

### 1.2.4 溶液沸点

无机盐溶液的蒸发过程需要考虑溶液沸点升的问题,溶液的沸点主要与溶液的类型、浓度及操作压强有关,一般通过实验测定或在数据手册查溶液在常压下不同浓度的沸点,而本文中研究的双盐体系的沸点升是通过实验测定,同时为了 Matlab 计算程序方便计算,将实验测定的沸点升拟合为如下公式。

$$t = (1.428x_m^2 + 156.3x_m + 39400)/(394.4 + x_m) \quad (0 \leq x_m < 16) \quad (8)$$

$$t = (0.9228x_m^2 + 150.8x_m + 26820)/(394.4 + x_m) \quad (16 \leq x_m < 63) \quad (9)$$

$$t = (218.1x_m + 34700)/(352.3 + x_m) \quad (63 \leq x_m \leq 100) \quad (10)$$

式中,  $t$  为常压下溶液沸点,℃;  $x_m$  为溶液中氯化钠质量/(溶液中氯化钠质量+氯化钾质量)。

## 2 工艺方案评定

根据蒸发方案设计的四效蒸发系统的生产任务及主要参数见表 1。

采用 MATLAB 编程的方法,以表 1 的数据,在不考虑任何节能措施的情况下,对 6 种不同的错流蒸发结晶方案进行工艺计算,计算结果如表 2 所示。除方案 1 和方案 4 需要 1 台泵以为,其余方案所需

泵的个数为 2 台。

表 1 多效蒸发系统生产任务及主要参数

| 物理量   | 数值    | 物理量  | 数值     |
|---|-------|--|--------|
| $T_0/^\circ C$                              | 133.3 | $K_1/(W \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1})$ | 1500   |
| $T_k/^\circ C$                              | 60.1  | $K_2/(W \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1})$ | 1200   |
| $F_0/(kg \cdot h^{-1})$                     | 1000  | $K_3/(W \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1})$ | 1000   |
| $t_0/^\circ C$                              | 40    | $K_4/(W \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1})$ | 800    |
| $t_{th}/^\circ C$                           | 100   | $x_{a0}$                                   | 0.022  |
| $C_a/(J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1})$ | 704.1 | $x_{b0}$                                   | 0.2167 |
| $C_b/(J \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1})$ | 879   |  |        |

表 2 不同蒸发方案的工艺计算结果

| 物理量                     | 方案 1  | 方案 2  | 方案 3  | 方案 4  | 方案 5  | 方案 6  |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $D/(kg \cdot h^{-1})$   | 230.6 | 240.1 | 233.5 | 221.4 | 230.6 | 183.3 |
| $W_1/(kg \cdot h^{-1})$ | 167.1 | 177.4 | 180.2 | 165.1 | 157.9 | 148.6 |
| $W_2/(kg \cdot h^{-1})$ | 142.2 | 161.2 | 154.6 | 170.4 | 143.9 | 153.6 |
| $W_3/(kg \cdot h^{-1})$ | 182.5 | 143.3 | 153.5 | 168.2 | 181.7 | 181.6 |
| $W_4/(kg \cdot h^{-1})$ | 196.4 | 206.3 | 199.9 | 184.7 | 204.7 | 204.4 |
| $N_1/(kg \cdot h^{-1})$ | 7.06  | 11.08 | 12.17 | 6.28  | 3.47  | 0     |
| $N_2/(kg \cdot h^{-1})$ | 55.47 | 62.91 | 60.30 | 65.07 | 56.13 | 29.91 |
| $N_3/(kg \cdot h^{-1})$ | 71.19 | 55.80 | 59.87 | 65.6  | 70.87 | 70.84 |
| $N_4/(kg \cdot h^{-1})$ | 76.63 | 79.30 | 77.95 | 72.04 | 79.83 | 79.75 |
| $A/m^2$                 | 35.2  | 34.4  | 34.4  | 35.6  | 35    | 33.6  |

注:方案 1 I-III-IV-II;方案 2 I-IV-III-II;方案 3 III-I-IV-II;方案 4 III-IV-I-II;方案 5 IV-I-III-II;方案 6 IV-III-I-II。

按每年工作 7 200 h,循环冷却水价格 0.16 元/t,低压蒸汽价格 120 元/t,电费按 0.5 元/kWh,设备折旧(按 15 年计)考虑,在表 2 数据的基础上对 6 种方案进行经济性分析,不同方案多效蒸发结晶工艺的经济分析如表 3 所示。

表 3 不同方案多效蒸发结晶工艺的经济分析表

| 名称                           | 方案 1  | 方案 2  | 方案 3  | 方案 4  | 方案 5  | 方案 6  |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 蒸发器的换热面积/ $m^2$              | 35.2  | 34.4  | 34.4  | 35.6  | 35    | 33.6  |
| 固定投资费/(万元· $a^{-1}$ )        | 13.55 | 18.46 | 18.46 | 13.63 | 18.53 | 18.38 |
| 水蒸气消耗量/( $kg \cdot h^{-1}$ ) | 230.6 | 240.1 | 233.5 | 221.4 | 230.6 | 183.3 |
| 水蒸气费用/(万元· $a^{-1}$ )        | 19.92 | 20.74 | 20.17 | 19.13 | 19.92 | 15.84 |
| 冷却水用量/( $kg \cdot h^{-1}$ )  | 5648  | 5927  | 5458  | 5012  | 5432  | 5423  |
| 冷却水费用/(元· $a^{-1}$ )         | 4067  | 4268  | 3930  | 3608  | 3911  | 3905  |

对比表3中6个方案可以看出,在给定生产任务的条件下,6套方案的固定投资费用和冷却水费用差别不大,主要的差别是在蒸汽费用上,因此,可以通过每年的蒸汽费用对6套方案进行经济性评价,由表3可以看出,方案6的经济性最好,综合比较浓海水提钾蒸发工艺结晶的方案IV-III-I-II为最优。

### 3 工艺参数优化

为满足蒸发后结晶工序的稳定操作,以二效出料温度为 $100^{\circ}\text{C}$ 、末效真空度 $80\sim 90\text{ kPa}$ 为依据,考察工艺方案6中加热蒸汽压强对生蒸汽及冷凝水用量的影响。

#### 3.1 加热蒸汽压强对生蒸汽及冷却水用量的影响

加热蒸汽压强对生蒸汽用量及末效冷凝水量的影响如图3所示。由图3可以看出,随着加热蒸汽压强的增加生蒸汽用量变化不大,这主要是因为蒸发过程主要是利用加热蒸汽的相变加热,而饱和蒸汽压强从 $200\text{ kPa}$ 变化到 $300\text{ kPa}$ 对应的气化热从 $2\ 204.6\text{ kJ/kg}$ 变化到 $2\ 168.1\text{ kJ/kg}$ ,气化潜热变化不大。由图还可以看出,加热蒸汽压强的变化对末效二次汽量的影响不大,这也就意味着加热蒸汽压强对总的冷却水用量影响不大。

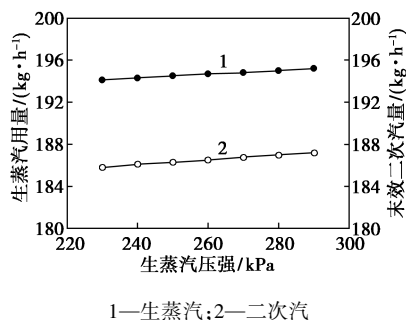


图3 加热蒸汽压强对生蒸汽用量及末效冷凝水量的影响

#### 3.2 加热蒸汽压强对二效溶液出料温度的影响

因加热蒸汽压强对末效二次汽量的影响不大,综合考虑真空系统和冷却水循环系统的投资,末效真空度为 $85\text{ kPa}$ 左右更合理。加热蒸汽压强对二效溶液出料温度的影响如图4所示。

由图4可以看出,随着加热蒸汽压强的增加二效溶液出料温度增加比较明显,若想保证二效出料温度在 $100^{\circ}\text{C}$ 左右,对应的加热蒸汽压强应该控制在 $260\sim 270\text{ kPa}$ 。

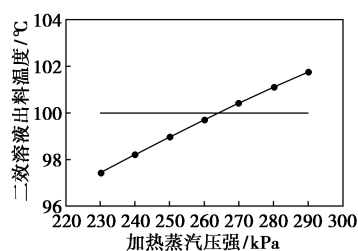


图4 加热蒸汽压强对二效溶液出料温度的影响

## 4 结论

(1)根据 $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ 的水盐体系相图溶解度呈线性变化的特点,拟合出不同浓度范围的 $\text{NaCl-KCl}$ 溶液的溶解度方程;并通过实验得出常压下 $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$ 不同浓度下的沸点,实现了计算机编程对蒸发过程的模拟计算。

(2)编写Matlab程序对带有固相析出二效出料的6种四效错流蒸发工艺方案进行计算,并对计算结果进行经济分析,得出最优工艺方案为IV-III-I-II。

(3)在保证后续工序稳定操作的前提下,得出本设计条件下的最优操作参数为二效出料温度 $100^{\circ}\text{C}$ 左右、末效真空度 $80\sim 90\text{ kPa}$ 、加热蒸汽压力为 $260\sim 270\text{ kPa}$ 。

## 参考文献

- [1] 李刚.中国钾盐产业现状及发展机遇与挑战[J].无机盐工业,2012,44(5):1-3.
- [2] 黄高强,元昭英,武良.我国钾肥产业发展形势与建议[J].现代化工,2013,33(12):1-4.
- [3] 李萌,刘正阳,王建平.我国钾盐资源现状分析及可持续发展建议[J].中国矿业,2016,25(9):1-7.
- [4] 李长红,李海民.盐湖卤水、海水中钾盐的提取方法、研究现状及发展趋势[J].盐湖研究,2010,18(1):64-69.
- [5] 詹光,郭占成.从 $\text{KCl-NaCl}$ 浸出液中分离提纯氯化钾的多效蒸发结晶能耗分析研究[J].计算机与应用化学,2015,31(5):555-561.
- [6] 刘进荣.有固相析出的多效错流蒸发过程的热量衡算方法[J].内蒙古工业大学学报,1995,14(2):48-58.
- [7] 梁虎,王黎,朱平.多效蒸发系统优化设计研究[J].化学工程,1997,25(6):48-51.
- [8] 胡柏松,杨玉梅,赵景利.多效蒸发工程中最佳效数的计算[J].无机盐工业,2012,44(11):55-56.
- [9] 陈侠,徐险朕,伍联营,等.同阴离子双盐体系分离过程图解法综合[J].化工学报,2017,68(4):1452-1458. ■