

旋流流化床中氯化钠蒸发结晶特性研究

王平, 彭芹, 叶世超*, 夏婷

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要:以新型旋流流化床为结晶装置,考察了蒸发温度、蒸发时间、晶种量、晶种粒径、母液循环流量对氯化钠蒸发结晶速率、平均粒径和粒径分布的影响。结果表明,随着蒸发温度、蒸发时间、母液循环流量增大,氯化钠结晶速率增加,产品平均粒径增大;晶种量增加,结晶速率降低,产品平均粒径减小;晶种粒径对结晶速率影响呈微降趋势。在蒸发温度为60℃,晶种质量分数为1%,时间为2 h,母液循环流量为39.72 L/h的条件下,晶种粒径为525 μm时,产品平均粒径为752 μm。

关键词:氯化钠;旋流流化床;结晶;平均粒径

中图分类号:TQ115

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0151-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.038

Characteristics research of sodium chloride evaporation crystallization process in swirling fluidized bed

WANG Ping, PENG Qin, YE Shi-chao*, XIA Ting

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

Abstract: With a new swirling fluidized bed as the crystallization device, the impacts of evaporation temperature, evaporation time, circulation flow rate, the amount of crystal seeds and the sizes of crystal seed on evaporation crystallization rate of sodium chloride, average size and average size distribution of crystallization product are studied. The results show that increasing the evaporation temperature, crystallization time and circulation flow rate leads to the increase in crystallization rate and average size of crystallization product. The crystallization rate and average size of crystallization product decrease with the increase of the amount of crystal seeds. At the same time, the increase of the size of crystal seed results in the slight decrease of crystallization rate. The average particle diameter of crystallization product is 772 μm under the following conditions: 60℃ of the evaporation temperature, 39.72 L/h of the circulation flow rate, 2 hours of the evaporation time, 1% mass fraction of crystal seed, 525 μm of an average seed particle size.

Key words: sodium chloride; swirling fluidized bed; crystallization; average size

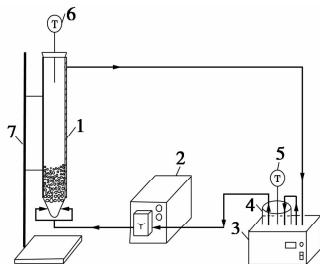
氯化钠是人类生活所必需的化学品,工业应用范围广泛,是重要的无机盐产品^[1]。结晶作为一种重要的分离提纯技术^[2],已经广泛应用于大颗粒盐的制备。工业上氯化钠结晶常采用搅拌釜式结晶器,搅拌桨叶对晶体的强烈破碎作用^[3],使得现有氯化钠产品粒径小、分布宽,致使其易吸潮结块,给储存、运输和使用带来诸多不便。而大颗粒氯化钠不仅具有一般精制盐特性,而且具有不易结块、生物利用度高等优点。因此,制备大颗粒盐已成为制盐工业研究发展的重要课题。流化床结晶器是一种将流态化技术应用于结晶的粒度分级型结晶器^[4],在其内部晶体颗粒呈流体状态,传质传热均匀,使得晶体能够生长成为大而均匀的颗粒。因此,多年来氯化钠在流化床中结晶的理论研究已经有文献报道, Sattar等^[5]研究了流化床中杂质对氯化钠结晶动力学的影响;张宏^[6]研究了流化床中氯化钠结晶动力学,初步建立了氯化钠结晶生长动力学模型;张建伟^[7]研究了氯化钠在奥斯陆结晶器中的生长机理。他们都偏重于研究流化床中氯化钠的结晶动力学,

而考察多因素对在流化床中氯化钠结晶特性影响的文献报道较少。因此,笔者以新型旋流流化床为结晶器,考察蒸发温度、蒸发时间、晶种量、母液循环流量、晶种粒径对氯化钠结晶速率、平均粒径和粒径分布的影响,为工业生产提供参考。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置如图1所示。



1—旋流流化床;2—循环泵;3—恒温水浴锅;
4—烧杯;5,6—精密温度计;7—铁架台

图1 旋流流化床氯化钠结晶装置

收稿日期:2015-10-13

作者简介:王平(1991-),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,shich-aoye@sina.com。

1.2 实验流程

配制氯化钠饱和溶液,将饱和溶液置于烧杯中,放入恒温水浴槽。开启蠕动泵,将饱和溶液从流化床底部倒锥体侧壁的水平切线进料口输入流化床,饱和溶液在流化床内旋转上升,从流化床顶部流出再回到烧杯中。观察流化床顶部和烧杯中温度计,待系统运行稳定后,加入一定量的氯化钠晶种,晶种在溶液中悬浮生长,恒温蒸发一段时间后取出、过滤、干燥、称重和筛析。

1.3 晶种的准备

用标准筛筛分氯化钠原料,分别取 12 ~ 20、20 ~ 30、30 ~ 40、40 ~ 60 目间的氯化钠作为晶种,其平均粒径分别为 1 250、750、525、375 μm 。

1.4 实验试剂与仪器

试剂:氯化钠,乐山和邦化工有限公司;去离子水,自制。

仪器:蠕动泵,恒温水浴锅,电动搅拌器,标准分样筛,分析天平,精密温度计,真空干燥箱,抽滤瓶,真空泵。

1.5 实验分析方法

旋流流化床中氯化钠结晶效果由单位质量晶种氯化钠的结晶速率和产品平均粒径、粒径分布来表征^[8]。

其中单位质量晶种结晶速率计算公式为:

$$G_M = (M_1 - M_0) / M_0 t \quad (1)$$

式中, G_M 是单位质量晶种结晶速率, $\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})$; M_1 是结晶后晶体质量, g ; M_0 是结晶前晶种的质量, g ; t 是蒸发时间, h 。

结晶产品平均粒径由质量平均法表示,其计算公式为:

$$D_A = \sum_i \{ [(d_{\min} + d_{\max}) / 2] \times x_i \} \quad (2)$$

式中, D_A 是结晶产品平均粒径, μm ; d_{\min} 、 d_{\max} 分别是第 i 号筛子上晶体的最小粒径和最大粒径, μm ; x_i 是第 i 号筛子上晶体所占质量分数,%。

2 实验结果与讨论

2.1 蒸发温度对结晶的影响

母液循环流量为 39.72 L/h,加入平均粒径为 525 μm 晶种,晶种量为 1%,时间为 2 h,蒸发温度对结晶速率的影响如图 2 所示,不同蒸发温度下产品的粒度分布和平均粒径见表 1。从图 2 及表 1 可以看出,随着蒸发温度的升高,结晶速率明显增加,产品平均粒径变大,粒度分布变宽。分析其原因可能是随着料液蒸发温度升高,溶剂蒸发速率增大,单

位时间内溶液形成过饱和度速率加快,致使溶质扩散传质速率和表面反应速率加快,所得产品的粒度分布变宽,主粒度质量分数变小,平均粒径增大。

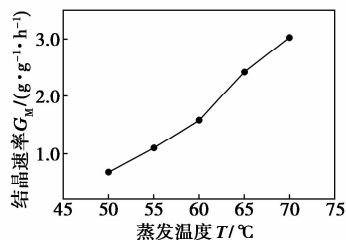


图 2 蒸发温度对结晶速率的影响

表 1 蒸发温度对产品粒径分布和平均粒径的影响

蒸发温度 $T/^\circ\text{C}$	粒度分布/%				平均粒径 $D_A/\mu\text{m}$
	> 0.90 mm	0.60 ~ 0.90 mm	0.45 ~ 0.60 mm	< 0.45 mm	
50	1.41	87.32	7.04	4.23	724
55	2.08	94.79	2.08	1.04	745
60	5.60	92.00	1.60	0.80	752
65	20.00	75.43	1.71	2.86	768
70	26.54	68.72	2.37	2.37	777

2.2 蒸发对结晶的影响

图 3 是在流量为 39.72 L/h,蒸发温度为 60 $^\circ\text{C}$,加入平均粒径为 525 μm 晶种,晶种质量分数为 1%,蒸发时间对氯化钠结晶速率的影响关系图,表 2 是不同蒸发时间产品粒径分布和平均粒径表。由图 3 可知,氯化钠结晶速率与蒸发时间呈正相关,时间由 1 h 到 2 h 时,结晶速率增加较为明显。原因可能是在 1 h 内溶液蒸发形成的过饱和度较小,传质推动力较小,而当时间为 2 h 时,母液形成和累积的过饱和度逐渐增大,传质推动力变大,导致结晶速率显著增加。表 2 表明,随着蒸发时间变长,过饱和度不断增加,结晶传质速率增加,致使产品粒径分布变宽,主粒度质量分数变小。由此可见,在氯化钠结晶过程中,时间越长,晶体产品粒径越大,而产品主粒度质量分数变小。

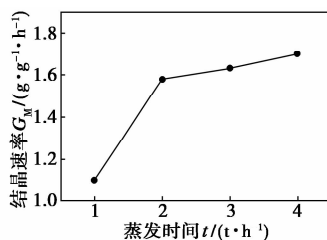


图 3 蒸发时间对结晶速率的影响

表2 蒸发时间对产品粒径分布和平均粒径的影响

蒸发时间/ (t·h ⁻¹)	粒度分布/%				平均粒径 D_A / μm
	>0.90 mm	0.60 ~ 0.90 mm	0.45 ~ 0.60 mm	<0.45 mm	
1	5.60	92.00	1.60	0.80	720
2	4.88	89.63	3.66	1.83	752
3	3.72	88.83	5.85	1.60	771
4	2.35	85.45	8.45	3.76	803

2.3 晶种量对结晶的影响

母液循环流量为 39.72 L/h, 蒸发温度为 60℃, 加入平均粒径为 525 μm 晶种, 时间为 2 h, 不同晶种量对氯化钠结晶速率的影响如图 4 所示。不同晶种量下产品的粒度分布和平均粒径见表 3。由图 4 可知, 氯化钠结晶速率与晶种量呈负相关; 表 3 表明, 当晶种量增大时, 产品粒度分布变宽, 主粒度质量分数变小, 平均粒径变小。原因可能是当晶种量增加时, 在形成相同过饱和度的情况下, 单位质量晶种所能消耗的过饱和度变小, 导致单位质量晶种的结晶速率减小, 产品的平均粒径变小。此外, 由于晶种量增加, 晶体间接触和碰撞概率加大, 二次成核概率提升, 导致结晶产品主粒度质量分数变小, 平均粒度变小。

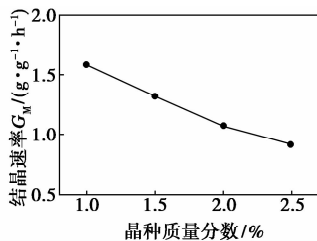


图4 晶种量对结晶速率的影响

表3 晶种量对产品粒径分布和平均粒径的影响

晶种质量分数/ %	粒度分布/%				平均粒径 D_A / μm
	>0.90 mm	0.60 ~ 0.90 mm	0.45 ~ 0.60 mm	<0.45 mm	
1.0	5.60	92.00	1.60	0.80	752
1.5	4.88	89.63	3.66	1.83	744
2.0	3.72	88.83	5.85	1.60	738
2.5	2.35	85.45	8.45	3.76	723

2.4 母液循环流量对结晶的影响

图 5 是蒸发温度为 60℃, 加入平均粒径为 525 μm 晶种, 晶种质量分数为 1%, 时间为 2 h, 结晶速率随流量的变化关系图, 不同母液循环流量下产品的粒度分布和平均粒径见表 4。由图 5、表 4 可知,

结晶速率、平均粒径与母液循环流量呈正相关性。究其原因当流量增大时, 单位时间内母液循环次数增加, 流体湍流程度增强, 溶质扩散加快, 传质速率增加, 产品平均粒径增大。但是当流量继续增大时, 母液对晶体表面剪切作用导致易形成细晶, 产品主粒度质量分数减小。因此, 实验中母液循环流量不宜过高。

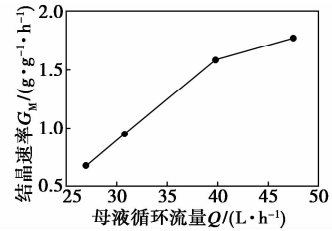


图5 母液循环流量对结晶速率的影响

表4 母液循环流量对产品粒径分布和平均粒径的影响

流量 Q / (L·h ⁻¹)	粒度分布/%				平均粒径 D_A / μm
	>0.90 mm	0.60 ~ 0.90 mm	0.45 ~ 0.60 mm	<0.45 mm	
26.97	2.82	74.65	11.27	11.27	695
30.78	1.15	81.61	12.64	4.60	709
39.72	5.60	92.00	1.60	0.80	752
47.52	8.82	88.24	2.21	0.74	756

2.5 晶种粒径对结晶的影响

图 6 是流量为 39.72 L/h, 蒸发温度为 60℃, 晶种质量分数为 1%, 时间为 2 h, 结晶速率与晶种粒径的关系图。表 5 是不同晶种大小结晶产品平均

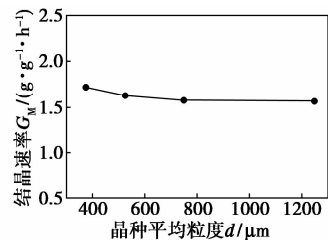


图6 晶种粒径对结晶速率的影响

表5 晶种粒径对产品粒径分布和平均粒径的影响

晶种大小/ 目	粒度分布/%				平均粒径 D_A / μm
	>1.60 mm	0.90 ~ 1.60 mm	0.60 ~ 0.90 mm	0.45 ~ 0.60 mm	
40 ~ 60	0	1.56	91.41	4.69	2.34
30 ~ 40	0	5.60	92.00	1.60	0.80
20 ~ 30	0	86.29	6.45	4.03	3.23
12 ~ 20	79.70	12.03	6.77	0.75	0.75

(下转第 155 页)

醇被加热后进入二甲醚(DME)反应器生成DME, DME在MTP反应器中进一步转化生成包括丙烯在内的烃类物质,之后产物进入压缩和干燥单元。

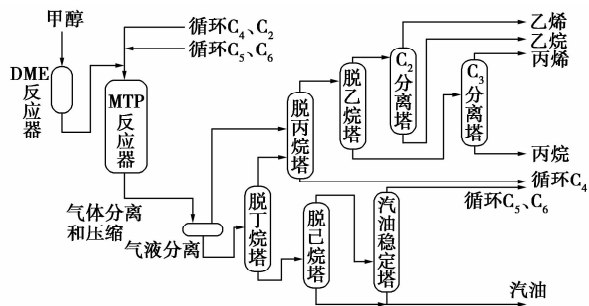


图1 气体分离单元流程简图

压缩干燥后的烃类物质分为气液两相,液烃进入脱丁烷塔,气烃则送至脱丙烷塔。液烃在脱丁烷塔中分离出残余的低沸点组分 C_4 、DME和少量的 C_3 ,然后从塔底进入脱己烷塔。脱己烷塔的塔顶产物 C_5/C_6 大部分返回MTP反应器进一步转化为烯烃,少部分送至汽油稳定塔。在汽油稳定塔中,进一步分离出 C_5 和 C_6 间的轻组分,塔底产物与脱己烷塔塔底汽油产品混合后送往罐区贮存。压缩干燥后的气烃和脱丁烷塔的气相 C_3 /DME一起进入脱丙烷塔。 C_3 和 C_4 在该塔中分离,塔底排出物送至抽提系统,而 C_3 及以下组分则从塔顶进入脱乙烷塔。脱乙烷塔的塔顶产物为 C_2 (包括乙烷和少量的轻馏

分,之后分别进入脱甲烷塔和 C_2 分离塔实施进一步分离;塔底产物 C_3 送至 C_3 分离塔。 C_3 分离塔顶部分离出聚合级丙烯(质量分数99.6%),塔底产品丙烷与LPG副产品混合后送出界区。

产品丙烯送往压力罐区储存;副产品乙烯、汽油和LPG分别送往罐区相应的压力罐和常压罐储存。

2 实验

2.1 样品馏程的测定

将100 mL(20℃下)油品放入标准的蒸馏瓶中按照规定速度馏出,依次记下馏出液达5、10、15、20直至100 mL时的气相温度,对应记为5%、10%、15%、20%和100%的馏出温度。做馏出温度和馏出体积的恩氏蒸馏曲线及馏出液体积和质量曲线。

用蒸馏曲线10%~90%之间的斜率 S ($^{\circ}C/\%$)来表示该油品沸程的宽窄,蒸馏曲线斜率的计算公式如下:

$$\text{斜率 } S = (90\% \text{ 馏出温度} - 10\% \text{ 馏出温度}) / (90 - 10)$$

2.2 样品组分分析

采用安捷伦气相色谱7890A测定其主要组成成分,使用PONA毛细管色谱柱(长50 m,内径0.2 mm)对各组分进行分离,使用氢火焰离子检测器(FID)及中石油石油化学科学研究所PONA软件对其进行定性和定量(以质量分数计)分析,以下为色谱分析详细参数。

(上接第153页)

粒度。由图6可知,晶种粒度对结晶速率的影响呈下降趋势,但下降幅度并不显著。分析其原因可能是在流化床中,相同母液循环流量下晶种粒径不同,其所流化程度不尽相同,流化程度对结晶速率有着一定的影响。除此之外,在晶种质量一定的情况下,晶种粒径增大,晶种粒数减小,总传质面积减小,从而导致结晶速率减小。

3 结论

(1)随着蒸发温度、蒸发时间、母液循环流量的增大,氯化钠结晶速率增加,产品平均粒径增大。晶种量增加,单位质量晶种的结晶速率呈缓慢降低;晶种粒度对结晶速率的影响总体呈微弱下降趋势。

(2)在蒸发温度为60℃,晶种质量分数为1%,时间为2 h,母液循环流量为39.72 L/h的条件下,晶种粒径为525 μm 时,产品平均粒径为752 μm 。

参考文献

- [1] 翁贤芬. 大颗粒氯化钠的制备研究[J]. 盐业与化工, 2009, 38(5): 18-19, 28.
- [2] 丁绪淮, 谈遵. 工业结晶[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- [3] Chianese A, Di Bernardino 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 张宏. 流化床中氯化钠结晶动力学实验研究[J]. 青海大学学报, 2006, 24(5): 9-13.
- [7] 张建伟. 氯化钠晶体在奥斯陆结晶器中的生长机理[J]. 中国井矿盐, 2000, 32(1): 14-18.
- [8] 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. ■