

多级连续闪蒸结晶过程的模拟与分析

龙秉文¹ 周海鸽² 杨祖荣¹ 王利生³

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 中国纺织工业设计院, 北京 100037;

3. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要: 基于物料衡算方程、热量衡算方程、粒数衡算方程、溶解度方程和结晶动力学方程建立了多级连续闪蒸结晶器的数学模型。对于模型中非线性方程组的求解, 提出了以结晶内浓度为迭代变量的新迭代算法, 该算法初值易确定并具有良好的稳健性和收敛速度, 计算结果与文献报道值符合良好。在此基础上以一个 KNO_3 三级连续闪蒸结晶过程为例考察了首级结晶器的温度和停留时间以及进料浓度对结晶产品粒度分布的影响。

关键词: 多级连续闪蒸结晶; 模型; 算法; 收敛; 粒度分布

中图分类号: TQ0411.6

多级连续结晶过程在化工生产中有着广泛的应用, 其主要优点在于可以将整个过程的温度降通过多级结晶器的串连操作分成不同的梯度级, 从而能有效的控制每级结晶器内的平均过饱和度以避免局部过度过饱和度的产生, 因而可以使粒度分布 (Crystal Size Distribution, CSD) 变窄同时能提高产量^[1]。前人对此过程的研究已有报道, Robinson 和 Roberts^[2]首先对结晶器的串级操作进行了研究, 建立了此过程结晶器的数学模型, 但他们的模型假定成核只发生在第一级结晶器中, 而这显然不符合工业实际。随后在 Nyvlt^[3]的研究中成核在每级结晶器中都会发生, 但又假定各级成核速率相等。Larson 和 Wolff^[4]曾给出了一个理想化的模型, 并给出了三级结晶器的分析解和优化过程。Tavare 和 Chivate^[5]也采用模型化的方法对一 5 级 MSMPR 结晶器的粒度分布情况进行了分析。Sheikh 和 Jones^[11]运用优化目标法 (Targeting method) 对一 5 级结晶器网络进行了模拟和优化, 提出了物料在各级结晶器的优化分配方案。而 Liu^[6]等人通过实验结果对一 12 级结晶器模型进行了动力学参数回归。但是目前对于带有溶剂闪蒸情况下的多级结晶过程却很少报道, 本文在这些研究的基础上基于物料衡算方程、热量衡算方程、粒数衡算方程、结晶动力学

方程和溶解度方程建立了多级连续闪蒸结晶器的数学模型, 并对此模型提出了新的求解方法。在此基础上以一个 KNO_3 三级连续闪蒸结晶过程为例研究了几种操作条件的变化对产品粒度分布的影响, 其结果对于实际工业结晶工艺的设计和优化具有参考意义。

1 数学模型

1.1 模型建立

多级结晶器通常采用图 1 所示的串联操作方式, 在每级结晶器内溶剂由于其高能值而迅速绝热

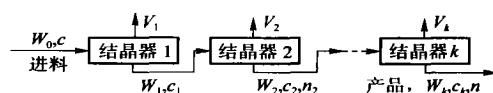


图 1 多级连续闪蒸结晶器操作流程示意图

Fig. 1 Flow diagram for the multistage flash crystallization process

闪蒸从而导致结晶器内溶剂的减少和温度的降低, 结晶过程得以进行。浆料逐级流过每级结晶器, 上一级的流出浆料就是下一级的进料。对于此过程的描述, 需通过联立物料衡算、热量衡算、粒数衡算以及结晶动力学方程和溶解度方程来实现。对于第 k 级结晶器溶剂和溶质的衡算方程如下:

$$W_{k-1} = W_k + e_k \cdot W_{k-1} \quad (1)$$

$$(W \cdot c)_{k-1} + S_k = (W \cdot c)_k + S_{k-1} \quad (2)$$

每级结晶器内溶剂的蒸发依靠溶液自身放出的热量, 忽略热量散失, 热量衡算式如下^[7]:

收稿日期: 2005-10-19

基金项目: 国家部委预研项目 (202036)

第一作者: 男, 1978 年生, 讲师

E-mail: bingwen.long@163.com

$$W_{k-1} \cdot e_k \cdot Q_v = (W + W \cdot c)_{k-1} \cdot \frac{T_k}{T_{k-1}} C_p dT + Q_c (S_k - S_{k-1}) + S_{k-1} C_{ps} (T_k - T_{k-1}) \quad (3)$$

式(3)左边为溶剂蒸发热,右边第一项为溶液冷却显热,第二项为结晶热,第三项为晶体的冷却显热。将(1)、(2)式带入(3)可以得到:

$$e_k = \frac{Q_c (c_{k-1} \cdot c_k) + (1 + c_{k-1}) \frac{T_k}{T_{k-1}} C_p dT + S_{k-1} (T_k - T_{k-1}) C_{ps} / W_{k-1}}{Q_v \cdot Q_c c_k} \quad (4)$$

假定每级结晶器都是连续稳态操作的 MSMPR 结晶器,忽略结晶过程中的晶体磨损、破裂、聚集和生长散布现象,并假定生长速率满足 McCab's L 定律,则粒数衡算式简化如下^[8]:

$$G_k V_k \frac{dn_k}{dL} = (q_v n)_{k-1} - (q_v n)_k \quad (5)$$

边界条件:

$$n_k(0) = \frac{B_k}{G_k} \quad (6)$$

动力学方程:

$$B_k = K_b \exp \left\{ - \frac{E_b}{R T_k} \right\} G_k^i M_{t,k}^j \quad (7)$$

$$G_k = K_g \exp \left\{ - \frac{E_g}{R T_k} \right\} c_k^r \quad (8)$$

$$c_k = c_k - c_k^{eq} \quad (9)$$

从(5)式求解出不同粒径 L 对应的粒数密度 n 后,就可以采用基于质量的平均粒径 L_{mean} 和变异因数 cv 来表征粒度分布。它们可由如下的矩量方程求出^[9]:

$$L_{mean} = \frac{M_4}{M_3} \quad (10)$$

$$cv = \frac{\sqrt{\frac{M_5}{M_3} - L_{mean}^2}}{L_{mean}} \times 100\% \quad (11)$$

其中 M 为粒度分布的矩量,定义式为:

$$M_j = \int_0^\infty n L^j dL \quad (12)$$

则第 k 级结晶器的浆料密度 $M_{t,k}$ 可由粒度分布的三阶矩量方程给出:

$$M_{t,k} = s k_v M_3 \quad (13)$$

1.2 模型求解

对于绝大多数工业结晶器,结晶是在较低的过饱和度下进行的,因而进行物料衡算时通常直接利

用溶解度来近似母液浓度进行物料衡算^[9-10]。所以求解上述序贯模型可先求解(4)式,得到各级结晶器的气化分率 e_k ,再通过(1)、(2)式求得各级结晶器的物料流率和晶体析出量,继而可得各级停留时间和浆料密度。而粒数衡算式(5)则需先知道动力学速率(7)、(8)式才能求解,因而必须采用迭代算法。Randolph^[11]提出了一种以生长速率 G 为迭代变量的迭代算法。给定 G 的初值,采用 Runge-Kutta 算法求解(5)式,得到粒数密度,然后计算二阶矩,通过以下质量衡算(14)作为约束条件,可以求得新的生长速率 G ,直至二者差值满足收敛条件。

$$(q_v hc)_{k-1} - (q_v hc)_k = V_k s k_A \frac{G_k}{2} \int_0^\infty n L^2 dL \quad (14)$$

h 表示单位体积晶浆中纯溶剂的质量, kg/m^3 。但 Tavaré^[15]的计算表明 G 的初始值对最终的收敛情况影响很大,较差的初值可能会产生解振荡从而导致不收敛。注意到结晶器内晶浆的质量守恒式可表示为^[11]:

$$(q_v M_T)_{k-1} + V_k s k_A \frac{G_k}{2} \int_0^\infty n L^2 dL = (q_v M_T)_k \quad (15)$$

联立(14)(15)式可得:

$$(q_v hc)_{k-1} + (q_v M_T)_{k-1} = (q_v hc)_k + (q_v M_T)_k \quad (16)$$

$$M_{T,k} = \frac{(q_v hc)_{k-1} + (q_v M_T)_{k-1} - (q_v hc)_k}{q_{v,k}} \quad (17)$$

对比式(16)和式(2)可以看到,它们实际上是等价的。因而本文提出采用 c 为迭代变量。由前所述,结晶器中溶液浓度介于进料浓度和溶解度之间而更接近于溶解度,因而 c 初值很容易确定,实际计算中设定溶解度 1.05 倍即可。通过设定 c 的初值,带入(17)式计算浆料密度。由(7)~(9)式得到动力学速率,采用 Runge-Kutta 算法求解(5)式,得到粒数密度,然后由(13)式得到新的浆料密度,以(13)式和(17)式计算的浆料密度差值作为收敛条件。对于 c 的收敛算法,采用常规的非线性方程算法如正割法仅需几次迭代即可收敛。

利用建立的多级连续结晶器的粒数衡算模型和求解算法对 Randolph^[11]报道的一个二级连续结晶的实例进行了验算,动力学参数和进料条件见文献[11],计算结果的比较列于表 1。

表 1 二级连续结晶器模型计算结果与文献值的比较

Table 1 Calculated results and literature data for a continuous two-stage crystallizer

	$G_1/$ $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	$G_2/$ $\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	$M_{T1}/$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$M_{T2}/$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$L_{\text{mean}1}/$ μm	$L_{\text{mean}2}/$ μm	$cv1/$ %	$cv2/$ %
Randolph ^[11]	4.417	1.580	0.1115	0.1683	819.80	822.10	49.85	49.21
本文算法	4.415	1.544	0.1117	0.1691	819.96	828.03	50.00	49.19

2 过程模拟与分析

应用上述模型对一 KNO_3 三级连续闪蒸结晶过程进行模拟计算。设定该过程计算的基准条件为:进料为 80 的澄清 KNO_3 水溶液,流量为 600 kg/h(以溶剂水计,下同),质量浓度为 1.55 kg/kg,三个串级结晶器均为负压操作,有效体积均为 0.2 m^3 ,操作温度依次为 55、40、5。计算过程用到的物性常数及关联式均取自文献[12], KNO_3 在水中的溶解度数据取自文献[9],结晶动力学方程取

自文献[13]。

表 2 列出了在设定操作条件下各级结晶器的物料衡算和粒度分布情况。计算结果表明,随着闪蒸结晶过程的进行,各级结晶器的液相流量不断减少,固相流量和浆料密度逐渐增大,级与级之间的温差大则过饱和度也大,这与迈尔斯(Miers)结晶原理^[14]所揭示的规律相吻合。从粒度分布来看,各级结晶器中晶体的平均粒径是逐渐减少的,而变异系数逐渐增大的。

多级结晶过程中对最终产品粒度及其分布的影

表 2 $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系三级连续闪蒸结晶计算结果Table 2 Calculated results for a KNO_3 three-stage crystallizer

	$/$ s	$e \cdot W/$ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	$W/$ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	$S/$ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$	$L_{\text{mean}}/$ μm	$cv/$ %	$c/$ $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$c \times 10^3/$ $\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$MT/$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
1	1003.81	101.85	498.15	447.13	1072.88	49.98	0.9741	4.790	623.38
2	947.00	46.41	451.74	643.57	1044.05	52.39	0.6365	2.436	846.47
3	912.54	73.27	378.47	866.22	1011.21	54.82	0.1774	8.917	1097.86

响因素比较多,各影响因素之间的相互关系也比单级结晶器复杂得多,但在实际操作中的主要影响因素是结晶器操作温度、停留时间、进料浓度和搅拌强度,其中又以物料在首级结晶器的温度和停留时间最为重要^[11,14]。

首级结晶器温度是决定晶体粒度分布的主要变数,应尽量使晶核在首级结晶器中生成,然后在后续结晶器中生长。图 2 给出了其条件与设定条件一致而首级结晶器温度不同时,最终产品的粒度分布情况。图中结果表明,当首级结晶器温度降低时拉大了过饱和度,固体的析出量也增加,从而使晶核的生成量也增多。但比较图中 3、4、5 三条曲线的数值计算结果发现晶体产品的变异系数仅从 54.82% 降至 50% 左右,而平均粒径却下降了 300 μm ,因而首级结晶器的温度不宜过低。而将首级结晶器温度提高后,晶核的生成速度有所降低,平均粒度有所提高,但进一步提高温度,结果拉大了首级与第二级结晶

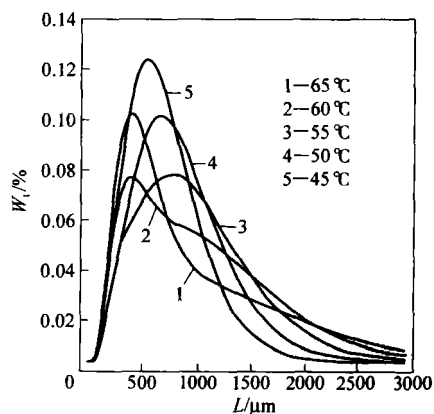


图 2 首级温度不同时产品粒度分布

Fig. 2 CSD of products obtained with different first crystallizer temperature

器之间的过饱和度,晶体的平均粒度有所减小,变异系数也变大。因此,首级结晶器的温度存在一个适宜值,即不宜过高也不宜过低。本案例计算结果表明 55 是一个较适宜的温度。

停留时间对晶体的影响也比较明显,停留时间长,晶核成长的时间多,产品晶体的粒度也较大。而实际生产中往往通过调节结晶器的液位,即结晶器的有效体积来改变晶浆的停留时间^[14]。图3给出

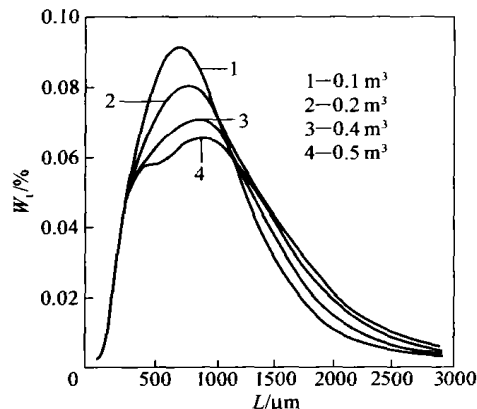


图3 首级结晶器体积不同时产品粒度分布

Fig. 3 CSD of products obtained with different effective first crystallizer volume

了在其条件与设定条件一致,仅改变首级结晶器有效体积的粒度分布情况。计算结果表明,改变首级结晶器的体积能显著的影响粒度分布,随着有效体积的增加,产品的平均粒径有着明显的增大,而变异系数却增加的非常缓慢(有效体积增加了5倍,变异系数仅增加4%)。因此,欲得到平均粒径大而分布较均匀的产品,适当地增加首级结晶器体积是比较好的方法。

图4给出了在其条件与设定条件一致,而仅改变进料浓度的粒度分布情况。计算结果表明,进料浓度越高,产品的平均粒度越大,而且变异系数变小。因而提高进料浓度有利于得到粒度大,而分布

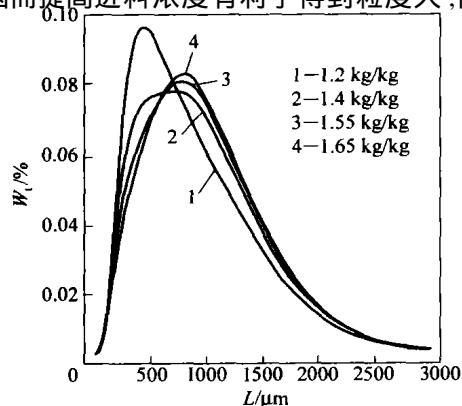


图4 进料浓度不同时产品粒度分布

Fig. 4 CSD of products obtained with different feed concentrations

均匀的晶体。同时,进料浓度与进料温度下的饱和溶解度相差越大,这种调节的效果越明显,而当进料浓度比较接近进料温度下的饱和溶解度时,再提高进料浓度值,粒度分布质量的提高就很有有限了。

3 结论

(1)建立了多级连续闪蒸结晶器的数学模型,该模型通过联立物料衡算方程、热量衡算方程、粒数衡算过程、溶解度方程和结晶动力学方程可以计算得到各级结晶器的出料物流组成、浓度、过饱和度、粒度分布等信息。

(2)对于模型中非线性方程组的求解,本文提出了以溶液浓度 c 为迭代变量的迭代算法,该算法克服了传统的以生长速率 G 为迭代变量因初值不佳易产生解振荡的缺点并具有良好的稳健性和收敛速度。模拟计算结果与一个二级连续结晶器的文献报道值符合良好,两级生长速率的相对偏差为0.05%和2.28%,两级浆料密度的相对偏差为0.18%和0.48%,两级平均粒径的相对偏差为0.02%和0.72%,变异系数的相对偏差为0.3%和0.04%。

(3)以一个3级 $\text{KNO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 多级连续闪蒸结晶体系为例考察了首级结晶温度、停留时间、进料浓度对结晶产品粒度分布的影响。计算结果表明,适当地增加首级结晶器体积,提高进料浓度有利于得到平均粒径大而分布较均匀的产品;而首级结晶器的温度存在一个适宜值,不宜过高或过低。这些结果对于实际工业多级闪蒸结晶工艺的设计和优化具有参考意义。

符号说明

- B_0 ——晶体成核速率, $(\mu\text{m} \cdot \text{m}^3)^{-1}$
- c ——质量浓度,单位质量溶剂所溶解的溶质的质量, kg/kg
- c ——过饱和度, kg/kg
- C_P ——溶液的比热容, $\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$
- C_{ps} ——溶质的比热容, $\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{K}$
- E ——活化能, kJ/mol
- e ——基于溶剂质量的气化分数
- G ——晶体生长速率, $\mu\text{m}/\text{min}$
- K ——结晶动力学常数
- k_v ——晶体的体积形状因子
- k_A ——晶体的表面积形状因子
- L ——晶体粒径, μm
- M_t ——粒数衡算求得的晶浆密度, kg/m^3
- M_T ——物料衡算求得的到晶浆密度, kg/m^3

n ——粒数密度, $(\mu\text{m} \cdot \text{m}^3)^{-1}$
 Q_v ——溶剂的蒸发潜热, kJ/kg
 Q_c ——结晶热, kJ/kg
 q_v ——晶浆的体积流量, m^3/h
 S ——溶质结晶量, kg/h
 T ——温度, K
 V ——结晶器有效体积, m^3
 W ——溶剂质量流量, kg/h
 W_t ——粒径为 L 粒子的质量分数, %
 ρ_s ——晶体的密度, kg/m^3
 τ ——停留时间, s
 上下标
 eq ——平衡
 b ——成核
 g ——生长
 i, j ——成核动力学指数, 矩量阶数
 r ——生长动力学指数

参 考 文 献

- [1] Sheikh A, Jones A G. Optimal synthesis of stagewise continuous crystallization process network [J]. *AIChE J*, 1998, 44(7): 1637 - 1645.
- [2] Robinson J N, Roberts J E. Mathematical study of crystal growth in a cascade of agitators [J]. *Can J Chem Eng*, 1957, 35: 105 - 107.
- [3] Nyvlt J. Design of crystallizers [M]. Florida: CRC Press, 1992.
- [4] Larson M A, Wolff P R. Crystal size distribution from multistage crystallizer [J]. *Chem Eng Prog Symp Ser*, 1971, 67: 97 - 100.
- [5] Tavaré N S, Chivate M R. CSD analysis from a single stage and two stage cascade of MSCPR crystallizers [J]. *Can J Chem Eng*, 1978, 56: 758 - 761.
- [6] Liu C H, Zhang D H, Sun C G, *et al.* The modeling and simulation of a multistage crystallizer [J]. *Chem Eng J*, 1991, 46: 9 - 14.
- [7] Prausnitz J M, Lichtenthaler R N, Azevedo E G. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibrium* [M]. 2nd ed. New York: Prentice-Hall Englewood Cliffs, 1986.
- [8] Randolph A D, Larson M A. *Theory of Particulate Processes* [M]. 2nd ed. New York: Academic Press, 1988.
- [9] Jancic S J, Grootsholten P A M. *Industrial crystallization* [M]. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1984.
- [10] Perry R H, Green D W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook* [M]. Singapore: McGraw-Hill Book Co., 1999.
- [11] Randolph A D, Tan C S. Numerical design techniques for staged classified recycle crystallizer: Examples of continuous alumina and sucrose crystallizer [J]. *Ind Eng Chem Des Dev*, 1978, 17(2): 189 - 200.
- [12] Yaws C L. *Chemical Properties Handbook* [M]. Beijing: McGraw-Hill, 1999.
- [13] Helt J E, Larson M A. Effect of Temperature on the crystallization of potassium nitrate by direct measurement of supersaturation [J]. *AIChE J*, 1977, 23(6): 823 - 830.
- [14] 孙静岷. 聚酯工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.

Simulation and analysis of multistage flash crystallization process

LONG Bing-wen¹ ZHOU Hai-ge² YANG Zu-rong¹ WANG Li-sheng³

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. China Textile Industrial Engineering Institute, Beijing, 100037, China;

3. School of Chemical and Environment Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In this work a mathematical model of a continuous multistage evaporation crystallizer is established, involving equations of mass balance, heat balance, population balance, solubility and crystallization kinetics. A new iteration algorithm for solution of the nonlinear equations is proposed and it was found that the new algorithm has fairly good stability and convergence. The simulation results show good agreement with the literature data. The influence of temperature, effective volume distribution of crystallizers and the feed concentration on the CSD of the products was investigated by taking a three-stage KNO_3 flash crystallization process as a case study.

Key words: multistage flash crystallization; model; algorithm; convergence; crystal size distribution (CSD)