

# 硝酸钙溶液自然循环低温预浓缩实验研究

余林春<sup>a</sup>, 杜怀明<sup>a</sup>, 张峰榛<sup>a</sup>, 罗容珍<sup>b</sup>, 周刚<sup>a</sup>

(四川理工学院 a. 材料与化学工程学院; b. 化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

**摘要:**针对我国磷矿品位下降给硝酸磷肥的生产带来的困难,磷矿酸解液的结晶除钙面临巨大的挑战,采用低温热源实现酸解液的预浓缩是冷冻法结晶除钙应对磷矿品位不断下降并实现低位热能利用的有效举措。将自然循环系统应用于硝酸钙溶液的预浓缩,采用低温余热作为热源,维持进料在 20℃~25℃ 之间蒸发浓缩,浓度在 45%~55% 之间变化,蒸发管内传热 *Nusselt* 数仍然可以保持在 28.4~36.7,易于实现低温浓缩操作的连续化,适用于低温热源的利用,具有较大的工业开发价值。

**关键词:**硝酸磷肥;硝酸钙;自然循环;低温预浓缩;*Nusselt* 数

**中图分类号:**TQ026.5

**文献标志码:**A

## 引言

硝酸分解磷矿石制备硝酸磷肥的工艺过程中,由于酸解液中过多的钙离子存在,极大地影响了产品中的  $P_2O_5$  含量。因此,为了实现酸解液中钙质的最大化去除,目前国际上采用了冷冻法、混酸法和碳化法等多种工艺<sup>[1]</sup>。冷冻法是最常用的方法,即低温下,溶液中的硝酸钙以四水物结晶的形式析出,从而保证产品中有较高的水溶性  $P_2O_5$ ,但此法所需磷矿资源的品位较高<sup>[2]</sup>。我国磷矿资源储量巨大,但质量波动,随着磷矿资源的不断开采,品位也在不断下降, $P_2O_5$  含量低,其它杂质含量增加,钙含量也偏高,这就给流程复杂的冷冻硝酸磷肥生产带来了困难。所以如何应对磷矿贫化以实现冷冻法硝酸磷肥的生产成为迫在眉睫的问题,有资料<sup>[3]</sup>显示可以从改变目标产品的种类来应对磷矿贫化的问题。如果能采用某种方式浓缩酸解液以提高冷冻条件下的四水硝酸钙析出量,从而增加目标产品中的  $P_2O_5$  含量。有资料<sup>[4]</sup>显示,自然循环系统可以用于磷酸的低温蒸发,其热虹吸推动力大,循环启动快,稳定性好,安全裕度大,具有较大的工业开发价值。针对此,本文采用自然循环系统对硝酸钙溶液进行预浓缩,并对预浓缩过程

中的主要影响参数进行了深入研究,结果表明对后继工序运行和产品质量的提高有极大的帮助。

## 1 硝酸钙溶液预浓缩实验

### 1.1 实验装置及流程

采用硝酸钙水溶液作为研究对象,实验装置如图 1 所示。低品位热源由恒温系统提供,在上升管中将硝酸钙水溶液加热到沸腾状态,使溶液中的水发生汽化,气泡经过上升管到达蒸发室,蒸汽经蒸发室上端出口被外部换热冷凝系统所冷凝收集并计量(冷凝介质温度为 5℃);蒸发浓缩后的溶液经溢流管进入下降管回路循环系统,进入上升管下端进行下一次循环。如果单靠外加热源提供的热量使溶液沸腾,形成密度差产生循环推动力,则需要较高的外热供给。但是,改变系统内部的饱和蒸汽压将促进溶剂在低温下发生汽化,促使循环在低温差情况下实现,即通过在系统中添加真空装置,在蒸发面足够的情况下,此溶液势必闪急蒸发而冷却到与容器内压力相对应的平衡温度,从而降低操作温度,使系统在较低的操作参数下实现循环。随着试验的进行,溶液被逐渐浓缩,在上升管底端由加料计量装置通过节流阀控制系统进料,初始不凝气由真空泵排出,产生的蒸汽被迅速冷凝至液态,只需要维持真空泵的很小开度

收稿日期:2013-01-08

基金项目:四川理工学院人才引进项目(2009XJKR1012);四川省教育厅人文社科重点研究基地科研项目(SCKCZY2011-YB002)

作者简介:余林春(1985-),男,四川乐山人,硕士生,主要从事化工传质与分离方面的研究,(E-mail)ylc\_world@163.com

即可保证实验正常进行,实现硝酸钙溶液预浓缩。

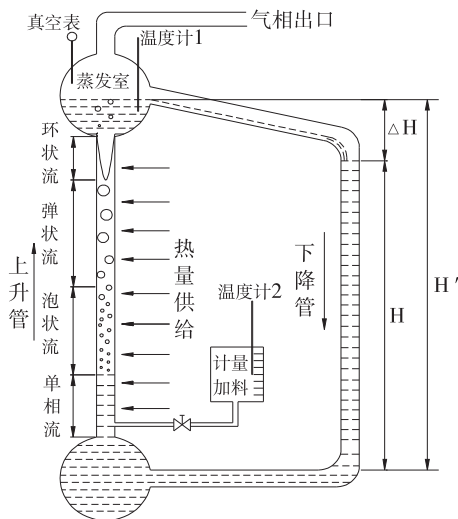


图1 硝酸钙溶液预浓缩实验装置

试验在设定的循环工况参数下进行操作,保持操作条件不变,定时测量蒸发室硝酸钙水溶液的温度  $T_1$ , 进料温度  $T_2$ , 低温加热介质的流量  $V$  和进出口温度  $T_{in}$  和  $T_{out}$ , 以及蒸发室内的气相压力  $P_e$  和冷凝水产生量  $m_e$ , 可以通过  $m_e$  与时间的关系计算出冷凝水产生速率  $q_e$  等参数。

## 1.2 实验过程分析

硝酸钙溶液自然循环预浓缩过程的主要影响因素有提升高度和管外热流密度。已有研究表明<sup>[5]</sup>, 因浮升力引起蒸发管内同向混合对流使流动层流化导致传热能力下降, 主要表现在蒸发管内对流给热系数在某提升高度范围内出现极大值。本实验主要在一定提升高度(下降段和上升段内硝酸钙水溶液的运行高度差)条件下研究不同溶液过热度、不同溶液浓度以及不同热流密度对管内传热性能的影响。

系统热量衡算式:

$$Q = m_e(r - c_p \Delta T_{sup}) + Q' \quad (1)$$

其中,  $Q$  为系统供热量;  $Q'$  为热损失;  $m_e$  为溶液中水(溶剂)的蒸发量;  $r$  为饱和温度  $T_e$  条件下对应的汽化潜热;  $c_p$  为溶液的定压比热;  $\Delta T_{sup}$  为溶液过热度。

$$\Delta T_{sup} = T_2 - T_e \quad (2)$$

其中,  $T_2$  为硝酸钙溶液进口温度,  $T_e$  为系统操作压力下溶液的饱和温度。

系统保温良好, 装置的热损失可忽略不计, 由式(1)、式(2)可知, 提高溶液进口温度或降低系统操作压力皆可减小系统的供热量, 有利于在低温下实现溶液的循环浓缩。

系统基于管外表面的总传热系数  $K_0$  表达式为:

$$K_0 = \frac{Q}{\pi d_0 L \Delta T_m} \quad (3)$$

其中,  $d_0$  为蒸发(加热)管外径;  $L$  为有效蒸发管段长度;

$\Delta T_m$  为对数平均传热温差。

管内对流给热系数  $h_i$  可计算为:

$$\frac{1}{K_0} = \frac{1}{h_0} + \frac{bd_0}{kd_m} + \frac{d_0}{h_i d_i} \quad (4)$$

其中,  $d_i$  为蒸发管内径;  $d_0$  为蒸发管外径;  $d_m$  为对数平均管径;  $b$  为管壁厚;  $k$  为管壁导热系数;  $h_0$  为管外对给热系数;  $h_i$  为管内对流给热系数。可以根据手册<sup>[6]</sup>中圆形直管过渡流传热系数的经验公式计算得出  $h_0$ 。

蒸发管内传热 *Nusselt* 数为:

$$Nu = \frac{h_i d_0}{k_1} \quad (5)$$

其中,  $k_1$  为硝酸钙溶液导热系数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶液过热度的影响

实验过程中, 将 10 °C 的饱和硝酸钙水溶液(浓度约为 53.5%) 分别预热到 30 °C、35 °C、40 °C 和 45 °C, 按实验要求分别加入循环系统内部, 采用一定温度和流量下的低温余热作为上升管的外加热介质, 硝酸钙浓溶液其密度随温度的变化很小, 在工程试验中可以忽略不计, 即循环推动力完全由多相流引起的密度差提供。根据手册<sup>[7]</sup>可知, 硝酸钙溶液的导热系数  $k_1$  约为 0.2 W/(m·K), 同时依据以上理论推导, 可以计算出在不同的循环温度下蒸发管内的对流给热系数  $h_i$ , 代入式(5)求得各工况下的蒸发管内传热 *Nusselt* 数, 其变化趋势如图 2 所示。由于硝酸钙溶液导热系数  $k_1$  基本不变, 所以蒸发管内传热 *Nusselt* 数随  $h_i$  的升高而增大, 说明溶液的过热度越大, 所需要的外加热量越小, 即  $Q$  值越小。但是过热度过大不利于低温余热的利用, 所以应该选择与余热相适宜的预热温度进行操作。

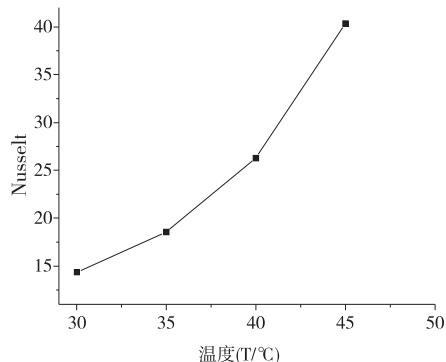


图2 *Nusselt* 数值随溶液过热度的变化

### 2.2 溶液浓度的影响

将不同浓度的硝酸钙溶液预热到 40 °C, 采用一定温度下的低温余热作为上升管的外加热源进行试验。蒸发管内传热 *Nusselt* 数与溶液浓度的变化如图 3 所示。硝酸钙溶液密度与对应浓度变化如图 4 所示<sup>[7]</sup>。

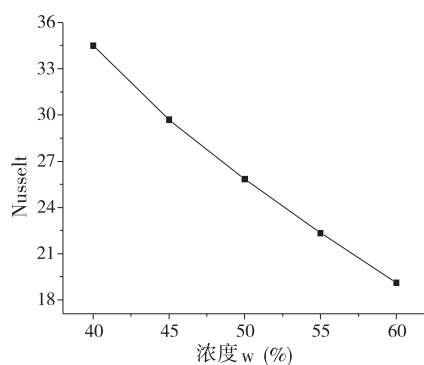


图 3 Nusselt 数 - 浓度变化关系

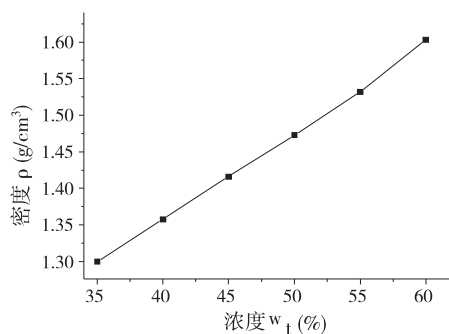


图 4 密度 - 浓度变化关系

对比变化趋势可以看出,溶液的浓度变化对传热系数有控制性的影响,因为在给定的过热度情况下,浓度上升势必造成溶液密度显著增大,黏度随之增加,从而影响运行过程中的传热系数。当溶液从( $w_t$ %)40%增加到55%时,蒸发管内传热 *Nusselt* 数随浓度的变大而显著变小,但是硝酸钙溶液的导热系数  $k_1$  的变化可以忽略,所以对比 *Nusselt* 数值与密度随浓度的变化趋势,可

以看出在硝酸钙浓度为 45% 增大到 50% 时的蒸发管内传热 *Nusselt* 数值最大。

### 3 结 论

(1) 以 10 °C 的饱和硝酸钙水溶液为实验介质,采用一定温度的低温余热作为热源的情况下,比较理想的进料预热温度为 40 °C ~ 45 °C,此时的外供热量可以近视看作完全为溶液蒸发浓缩所利用;

(2) 利用自然循环对硝酸钙溶液进行浓缩,随浓度在 45% ~ 55% 之间变化,蒸发管内传热 *Nusselt* 数值保持在 28.4 ~ 36.7,达到了工业化利用的水平,易于实现浓缩操作的连续化,具有较大的工业开发价值。

### 参 考 文 献:

- [1] 张允湘.磷肥及复合肥料工艺学[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [2] 潘沛华,张鹏,时忠慧.硝酸磷肥生产的回顾与展望[J].化肥工业,2000,27(4):3-8.
- [3] 岳雅男.冷冻法硝酸磷肥工艺应对磷矿贫化的方法探讨[J].河南化工,2010,27(5):79-80.
- [4] 陈建利,王魁,刘德春,等.磷酸自然循环低温蒸发实验研究[J].磷肥与复肥,2011,26(5):26-28.
- [5] 王魁,陈建利,朱家骅,等.磷酸溶液在垂直自然循环热虹吸管中沸腾给热系数和提升高度的研究[J].磷肥与复肥,2012,27(5):16-18.
- [6] 邝生鲁.化学工程师技术全书(上)[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [7] 刘光启,马连湘,刘杰.化学化工物性数据手册(无机卷)[M].北京:化学工业出版社,2002.

## Experimental Study on the Preconcentration of Calcium Nitrate Solution in Natural Circulation Under Low Temperature

YU Lin-chun<sup>a</sup>, DU Huai-ming<sup>a</sup>, ZHANG Feng-zhen<sup>a</sup>, LUO Rong-zhen<sup>b</sup>, ZHOU Gan<sup>a</sup>

(a. School of Material and Chemical Engineering; b. School of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

**Abstract:** With the continuous decline in phosphate rock grade, the production of nitric-acid phosphate becomes difficult and the removal of calcium from nitric acid hydrolysis solution is faced with huge challenges. In response to the above and in order to make good use of low temperature heat energy, the pre-concentration of solution through low temperature heat source is an effective way to remove calcium. Applying the natural circulation system to the pre-concentration of calcium nitrate solution, using the low temperature waste heat as heat source, with the evaporation concentration of the feed being conducted under the temperature of 20 °C ~ 25 °C and the concentration being 45% ~ 55% (wt %) the inside tube's *Nusselt* number for evaporation can keep from 28.4 to 36.7. In this way, the continuous operation could be obtained and the low temperature waste heat can be made full use of, therefore it is of great value in industrial development.

**Key words:** nitro-phosphates(NP); calcium nitrate; natural circulation; pre-concentration under low temperature; *Nusselt* number