



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.03.009

Aspen Plus 在无机盐工艺开发与设计中的应用 ——六水氯化镁生产过程的模拟

王红蕊, 沙作良, 王彦飞

(天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 应用 Aspen Plus 软件, 选择 ELECNRTL 物性方法和蒸发器、换热器模块对六水氯化镁生产的连续蒸发和冷却工艺进行了模拟和验证. 讨论了蒸发器的气相分率以及冷却结晶的冷却终温对产品产率的影响. 在综合考虑副反应、设备材质及公用工程等影响因素的基础上, 以单位产品能耗最小为目标进行了优化. 确定的合理操作参数为: 蒸发器的压力 70 kPa、气相分率 0.4、换热器的冷却温度 38 °C. 在此工艺条件下, 产品产率为 60.17%, 单位产品总热负荷为 990.75 kJ/kg. 通过流程模拟对不同的工艺条件进行分析获得物性数据及工艺参数, 可节省设计时间和优化现有生产工艺, 降低能耗.

关键词: Aspen Plus; 六水氯化镁; 模拟

中图分类号: P746

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2014)03-0044-05

Application of Aspen Plus in the Process Development and Design of Inorganic Salts: Process Simulation for Magnesium Chloride Hexahydrate

WANG Hongrui, SHA Zuoliang, WANG Yanfei

(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The process of continuous evaporation and cooling of magnesium chloride hexahydrate was simulated by using Aspen Plus software, ELECNRTL property method and the flash and heat exchanger module. The influence of the vapor fraction of the flash and the cooling temperature of cooling crystallization on the product yield was discussed. After considering the side effects, equipment materials and public work, the process was optimized aiming at minimum energy consumption per unit of product. The reasonable parameters of the process of magnesium chloride hexahydrate are that the pressure of the flash is 70 kPa, the vapor fraction of the flash is 0.4, and the cooling temperature of the heat exchanger is 38 °C. Under these conditions, the product yield of magnesium chloride hexahydrate is 60.17% and the duty per unit of the product is 990.75 kJ/kg. The process simulation can save designing time, optimize existing production processes, reduce energy consumption and help analyze different process conditions.

Key words: Aspen Plus; magnesium chloride hexahydrate; simulation;

Aspen Plus 是化工生产装置设计、稳态/动态模拟和优化的大型通用流程模拟系统. 该软件经过 30 多年来不断地改进、扩充和提高, 已先后推出了十多个版本, 成为举世公认的标准大型流程模拟软件, 可对

化工过程进行模拟、优化、灵敏度分析和经济评价. 它具有一套完整的单元操作模块和工业上比较完备的物性系统, 可用于各种操作过程的模拟以及从单个操作单元到整个工艺流程的模拟^[1]. 许多企业已

收稿日期: 2013-10-08; 修回日期: 2014-01-03

基金项目: 天津市自然科学基金资助项目(12JCZDJC28200)

作者简介: 王红蕊(1987—), 女, 河北人, 硕士研究生; 通信作者: 王彦飞, 副教授, wangyanfei@tust.edu.cn.

经用 Aspen Plus 模拟电解质过程,如酸水汽提^[2-3]、苛性盐水结晶与蒸发、硝酸生产^[4]、湿法冶金^[5]、胺净化气体和盐酸回收^[6]等。

Aspen Plus 软件可以研究某些设计问题或操作问题,进行参数灵敏度分析和流程优化。使用流程模拟不仅可以对不同的工艺条件进行分析,获得对实际生产具有指导意义的工艺数据,同时还可以节省时间和操作费用。本文应用 Aspen Plus 软件,以增加六水氯化镁的产率和降低单位产品能耗为目的,对六水氯化镁生产过程中的最重要的蒸发和冷却结晶工艺进行模拟和优化。

1 模型建立

1.1 单元操作的确定

根据生产六水氯化镁的工艺流程^[7-8],模拟的主要单元操作为蒸发和冷却,所以选用 Aspen Plus 软件中的基础模型中分离器 Flash2 模型和换热器 Heater 模型(或者使用 Flash2 模块来代替换热器模块)的组合来模拟 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的生产过程中的蒸发工艺和冷凝工艺。工业上生产六水氯化镁^[9-10]的原料一般为制溴后的废液,其组成中杂质很少,可以看作是 $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系,并且 MgCl_2 质量分数约为 30%。图 1 为生产六水氯化镁的流程模拟图。

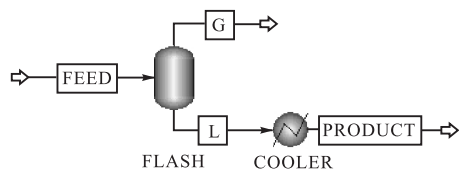


图 1 生产六水氯化镁的流程模拟图

Fig. 1 Process simulation of the production of magnesium chloride hexahydrate

1.2 组分的定义

由于 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 H_2O 都是以电解质溶液的形式存在,所以使用软件中的 Electrolyte Wizard 定义各个组分,结果见表 1。

在定义过程中,氢离子类型一项中默认的是 H_3O^+ ,但是 H^+ 也是存在的,选择 H_3O^+ 的原因是它能更好地代表几乎所有电解质体系的相平衡和化学平衡;物性方法选择 ELECRTL;模拟方法一项选择真实组分,它不仅表示在溶液化学中用离子或盐来进行计算并且也表示用真实组分来报告结果。这样就定义了各个组分,并且生成了 3 种反应类型:离子平衡、盐析出、完全溶解,这些反应可在 Reactions-

Chemistry 项中查到。

表 1 定义组分

Tab. 1 Defining components

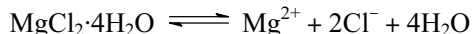
| 组分 ID | 类型 | 化学式 |
|-------|----|---|
| Water | 常规 | H_2O |
| MG++ | 常规 | Mg^{2+} |
| CL- | 常规 | Cl^- |
| SALT1 | 固体 | $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| SALT2 | 固体 | $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| MGCL2 | 常规 | MgCl_2 |
| H3O+ | 常规 | H_3O^+ |
| OH- | 常规 | OH^- |

1.3 物性方法的选择和改进

物性方法的可靠性是过程模拟的关键,对于 $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系,比较成熟和可靠的热力学模型为 ELECRTL 和 PITZER 电解质模型^[11]。对本体系,两种模型的精度相当,本模拟过程选择 ELECRTL 模型。由于氯化镁水溶液体系固液平衡相图比较复杂,在不同条件下,可能存在六水、四水、两水及无水氯化镁固相,并且在高温下还会存在固相的水解反应。根据本文以制备六水氯化镁晶体为目的,在工艺研究范围内,平衡固相只考虑六水氯化镁和四水氯化镁,忽略热解,对该体系的热力学模型进行适当简化。

软件 ELECRTL 模型中对于 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶解平衡常数进行了给定,通过相图数据进行回归溶解度参数和软件内嵌的溶解度参数是一致的。

但软件中无 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的溶解平衡常数,需要对热力学模型进行改进以适应过程模拟的实际情况。在一定温度下, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 在水中溶解达到饱和时,达到了溶解平衡,其溶解平衡可以表示为



$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的溶解平衡常数在一定温度下是一个常数,其形式为 $\ln K = A + B/T + C \ln T + D$ 。根据溶解度数据^[12],使用 Aspen Plus 软件中数据回归功能对模型方程中的参数 A、B、C、D 进行回归,结果为: $A = -3260.790$ 、 $B = 116217.111$ 、 $C = 537.109$ 、 $D = -0.631$ 。将这些参数在 Reaction-Chemistry 项中进行定义。

2 模型分析

两相分离器 Flash2 用于严格的气液平衡,把进

料物流分成两股出口物流. 用两相分离器 Flash2 进行计算时, 需要规定温度、压力、气相分率、热负荷这 4 个参数中的任意两个. 用换热器 Heater 计算时需要规定冷却温度. 所以在模拟六水氯化镁生产过程中需要确定的操作参数为蒸发器的压力(或温度)、气相分率以及换热器的冷却温度, 同时也是通过分析这些参数对模型进行优化. 计算之前, 需要对各个物流和单元操作进行规定. 各个物流及单元模块的初始输入值见表 2.

表 2 输入参数
Tab. 2 Input parameters

| 输入项 | 参数 |
|-----------|--|
| FEED 物流 | 25 °C, 100 kPa, 1 000 kg/h, MgCl ₂ 质量分数为 30% |
| FLASH 模块 | 压力 100 kPa, 气相分率 0.35 |
| COOLER 模块 | 冷却温度为 35 °C |

2.1 氯化镁水溶液沸点的确定

MgCl₂·6H₂O 的组成中 MgCl₂ 的质量分数为 46.84%, 该数值为理论上获得最大产量的蒸发终点, 若超过此值, 冷却后得到的是卤块(MgCl₂·6H₂O 和 MgCl₂·4H₂O 的混合物), 因此需要知道不同压力下 MgCl₂ 水溶液的沸点. 文献中大多给出常压下的氯化镁水溶液的沸点, 没有给出各个压力下氯化镁水溶液的沸点.

使用 Aspen Plus 软件的物性分析(Property Analysis)功能, 运行类型选择物性分析, 利用 Prop-Sets 定义要分析的物性参数——TBUB. 在 Analysis 项中创建物性分析, 分析在不同压力下沸点温度与 MgCl₂ 水溶液质量分数的关系, 结果见表 3.

表 3 不同压力下沸点温度与氯化镁水溶液质量分数的关系

Tab. 3 Relationship between boiling temperature and the mass fraction of magnesium chloride under different pressure

| 质量分数/% | 沸点温度/°C | | | | |
|--------|---------|--------|--------|---------|---------|
| | 70 kPa | 80 kPa | 90 kPa | 100 kPa | 110 kPa |
| 22 | 97 | 101 | 104 | 107 | 110 |
| 26 | 100 | 104 | 107 | 111 | 113 |
| 30 | 104 | 108 | 111 | 114 | 117 |
| 34 | 108 | 112 | 115 | 118 | 121 |
| 38 | 112 | 116 | 119 | 123 | 125 |
| 42 | 116 | 120 | 124 | 127 | 130 |
| 46 | 121 | 125 | 129 | 132 | 135 |

表 3 数据与文献[13-14]中常压、MgCl₂ 质量分数

小于36%的沸点比较, 结果非常接近. 对质量分数为 44.6%的 MgCl₂ 水溶液的沸点进行了测定, 值为 149 °C, 模拟值与测量值的误差为14%, 误差较大, 所以所选的物性方法对于计算低质量分数的 MgCl₂ 水溶液的沸点是适用的, 而对于高质量分数的 MgCl₂ 水溶液的沸点可参考文献[15]中数据.

溶液沸点升高与溶质组成、性质、压强都有关系. 对于一定溶质组成的混合溶液, 在同一压强条件下, 溶液质量分数越高, 溶液沸点也越高, 溶液质量分数与沸点升高存在一一对应关系. 其关系可通过吉辛科法来估算, 估算公式为

$$\Delta T = 0.016 2 T_0^2 \Delta T_0 / r \quad (1)$$

$$\Delta T = T - T_0 \quad (2)$$

$$\Delta T_0 = T' - 373.15 \quad (3)$$

式中: ΔT 表示操作压强下溶液沸点升高值, K; ΔT_0 表示常压下氯化镁水溶液沸点升高值, K; T 表示操作压强下氯化镁水溶液的沸点, K; T' 表示常压下氯化镁水溶液的沸点, K; T_0 表示操作压强下纯水的沸点, K; r 表示操作压强下纯水的蒸发潜热, kJ/kg.

用表 3 中数据回归出常压下氯化镁水溶液沸点 T 与氯化镁的质量分数 w 的线性方程为

$$T = 1.035 7 w + 356.79 \quad (4)$$

由文献[14]中数据回归出纯水蒸发潜热 r 与温度 T_0 的线性方程:

$$r = -2.5 T_0 + 3 195.5 \quad (5)$$

将上述式(1)一式(5)联立, 化简得到形如 $T = f(T_0, w)$ 的函数, 结果为

$$T = T_0 + (w - 15.8) T_0^2 / [149.2 (1 278.2 - T_0)] \quad (6)$$

因此, 只要测出常压下氯化镁水溶液的质量分数和任意压强下纯水的沸点 T_0 , 根据式(6)即可计算出氯化镁水溶液在任意压强条件下的沸点值.

2.2 蒸发器气相分率对产率的影响

使用 Aspen Plus 软件中灵敏度分析工具进行灵敏度分析. 可以通过改变其中一个变量(控制变量)来分析其他变量(采集变量)的变化.

在表 2 中其他输入条件不变, 通过改变 FLASH 模块的气相分率来分析 PRODUCT 物流中六水氯化镁的产率与 FLASH 蒸发器模块中的气相分率的关系, 计算结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出: 当气相分率小于 0.42 时, 随着气相分率的增大, 六水氯化镁的产率增大. 在气相分率为 0.42 时, 六水氯化镁的产

率最大,与通过物料衡算得到的结果一致,此时产品全部为六水氯化镁.当气相分率大于 0.42 时,蒸发后水量已不足以完全形成六水氯化镁,并且由软件模拟结果可知在蒸发过程中液相中已经有 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 析出,产品流中已不只是六水氯化镁,从而出现图 2 中的结果.模拟结果表明:若以六水氯化镁为产品,则最大气相分率为 0.42.超过该值,则产品不是纯六水氯化镁.

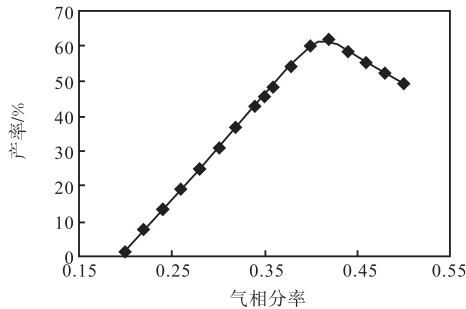


图 2 六水氯化镁的产率与气相分率的关系

Fig. 2 Relationship between the vapor fraction and the yield of magnesium chloride hexahydrate

2.3 冷却终温对产率的影响

在表 2 中其他输入条件不变的情况下,通过改变 COOLER 模块的冷却温度来分析 PRODUCT 物流中六水氯化镁的产率与冷却温度的关系,计算结果如图 3 所示.

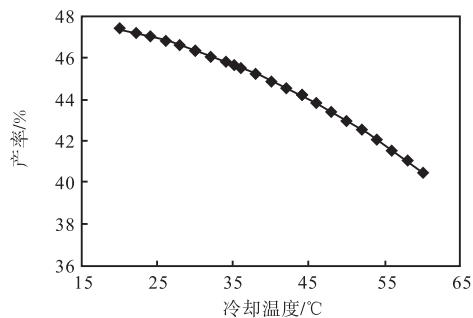


图 3 六水氯化镁的产率与冷却温度的关系

Fig. 3 Relationship between the cooling temperature and the yield of magnesium chloride hexahydrate

由图 3 可以看出:六水氯化镁的产率是随着冷却终温的降低而增大的.但是,冷却终温越低,冷却水的用量越大,这样就增大了投资费用,所以需要选择合适的冷却温度.冷却终温过高就会使产率降低,冷却终温过低就会有十二水氯化镁析出.由于工业上常见的循环冷却水水温平均为 30 °C,所以冷却终温选在 38 °C 为宜,在不同季节可根据冷却水温进行适当调整.

3 模型优化与结果

在保证产率的条件下,以降低单位产品能耗为目的进行优化.规定冷却温度为 38 °C 不变,分析不同压力下,单位产品热负荷随气相分率的变化,结果如图 4 所示.规定蒸发器压力为 70 kPa,分析不同冷却温度下,单位产品热负荷随气相分率的变化,结果如图 5 所示.

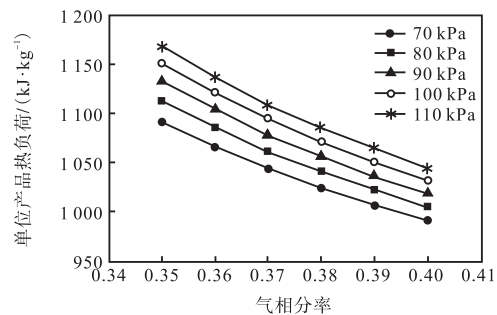


图 4 不同压力下,单位产品热负荷与气相分率的关系

Fig. 4 Relationship between the duty per unit of the product and the vapor fraction under different pressure

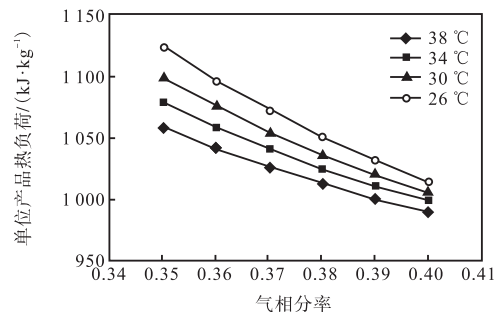


图 5 不同冷却温度下,单位产品热负荷与气相分率的关系

Fig. 5 Relationship between the duty per unit of the product and the vapor fraction under different cooling temperature

由图 4 可知:随着压力的增大,单位产品热负荷是逐渐增大的;压力为 70 kPa 时单位产品热负荷最小.由图 5 可知:随着冷却终温的升高,单位产品热负荷是逐渐减小的;冷却温度为 38 °C 时热负荷最小.两图中,单位产品热负荷都随着气相分率的增大而减小,所以蒸发过程中应尽可能多的蒸走多余的水分.

综上所述,在保证产率的条件下,为使单位产品能耗最小所确定的工艺条件为:蒸发器的压力 70 kPa、气相分率 0.4、换热器的冷却温度 38 °C.在

确定的合理的工艺条件下得到的模拟结果见表4.

表4 模拟结果

Tab. 4 Simulation results

| 输出项 | 结果 |
|------------|---|
| PRODUCT 物流 | SALT1 为 601.7 kg/h, 产率 60.17% |
| FLASH | 压力 70 kPa, 温度 121.2 °C, 热负荷为 538 030.16 kJ/h |
| COOLER | 冷却温度 38 °C, 热负荷为 58 104.42 kJ/h |

4 结 语

(1)用 Aspen Plus 软件建立了六水氯化镁生产过程的流程. 选用 Aspen Plus 软件中的基础模型的分离器 Flash2 模型和换热器 Heater 模型, 采用了 ELECNRTL 物性方法并进行了改进. 改进后的模型可以用来模拟该工艺过程.

(2)使用 Aspen Plus 的物性分析功能得到了不同压力下沸点与 $MgCl_2$ 质量分数的关系. 使用灵敏度分析功能, 讨论了影响产品产率的因素. 在保证产率的条件下以降低能耗为目标进行了优化. 确定了合理的工艺参数: 蒸发过程的操作压力 70 kPa、气相分率 0.4、冷却结晶的操作温度 38 °C. 在此工艺条件下, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 产率为 60.17%, 单位产品总的热负荷为 990.75 kJ/kg, 这些数据为六水氯化镁生产过程的模拟计算和现有工艺改进提供了理论依据和参考数据.

参考文献:

- [1] 孙兰义. 化工流程模拟实训: Aspen Plus 教程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 1-16.
- [2] 王正, 汪建华. 青岛炼化酸性水汽提装置流程模拟与优化[J]. 中外能源, 2011, 16(增刊1): 74-77.
- [3] 徐义明, 王佳兵. Aspen Plus 软件模拟及优化酸性水汽提塔[J]. 广东化工, 2012, 39(1): 125-126.
- [4] 王洪江. Aspen Plus 软件在浓硝酸制备工艺上的应用[J]. 石化技术, 2005, 12(1): 31-33.
- [5] 蓝德均. 化工流程模拟软件 Aspen Plus 在湿法冶金学教学中的应用[J]. 广东化工, 2011, 38(10): 185-186.
- [6] 马海龙, 贾小平, 项曙光. 用 Aspen Plus 软件模拟计算 HCl 回收[J]. 化学工业与工程技术, 2008, 29(5): 16-19.
- [7] 薛自义. 制盐工业手册[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1994: 1663-1668.
- [8] 王德智. 晶体氯化镁制备的工艺研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2003.
- [9] 王世忠. 白色氯化镁生产工艺的探讨[J]. 海湖盐与化工, 1997, 26(1): 11-14.
- [10] 刘立平. 制取高纯晶体氯化镁的研究[J]. 盐业与化工, 2007, 36(1): 18-20.
- [11] 李以圭, 陆九芳. 电解质溶液理论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 100-105.
- [12] 牛自得, 程芳琴. 水盐体系相图及应用[M]. 天津: 天津大学出版社, 2001: 53-56.
- [13] 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: 474.
- [14] 夏青, 陈常贵. 化工原理上册[M]. 天津: 天津大学出版社, 2005: 333-355.
- [15] 张罡, 何斌鸿, 沈晃宏. 氯化镁溶液质量分数与其沸点及二次蒸汽温度的关系[J]. 无机盐工业, 2006, 38(6): 57-59.

责任编辑: 周建军