

РАЗДЕЛЕНИЕ ЭВТЕКТИКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ ПУТЕМ СОЧЕТАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ОДНОКРАТНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕПЛООВОГО НАСОСА ОТКРЫТОГО ТИПА

Г.А. Носов*, профессор, А.В. Таран, главный специалист,
В.С. Жильцов, аспирант

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Автор для переписки, e-mail: nosovga@mail.ru

Рассмотрен ряд вариантов разделения бинарных эвтектикообразующих смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и непрерывной дистиляции с использованием компрессионных тепловых насосов открытого типа. Проанализировано влияние различных технологических параметров на их энергетическую эффективность.

Ключевые слова: непрерывная дистиляция, фракционная кристаллизация, тепловые насосы, рекуперация тепла, сопряженные процессы.

Сочетание различных массообменных процессов позволяет существенно расширить возможные диапазоны разделения [1–3]. Так, например, при использовании сочетания процессов фракционной кристаллизации и непрерывной дистиляции появляется возможность перехода через эвтектические точки на диаграммах равновесия «жидкость – кристаллическая фаза», что позволяет получить продукты разделения на стадиях кристаллизации практически в чистом виде [2–5]. Однако использование сопряженных методов разделения часто связано со значительными энергетическими затратами, что обусловлено необходимостью нагрева и охлаждения потоков разделяемых смесей при их передаче с одной стадии разделения на другую. Частично снизить затраты тепловой энергии можно организовав рекуперативный теплообмен между подводимыми и отводимыми потоками разделяемых смесей, а также потоками рециркулирующих фракций. Известно, что эффективность рекуперативного теплообмена сильно зависит от разности температур потоков. Поэтому для изменения температурных потенциалов потоков можно использовать различные тепловые насосы [6], что часто позволяет существенно снизить затраты тепловой энергии при проведении технологических процессов.

Ранее нами в работе [7] был рассмотрен процесс разделения бинарных эвтектикообразующих смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и непрерывной дистиляции с использованием теплового насоса закрытого типа, в замкнутом контуре которого циркулировал промежуточный теплоноситель. Целью данных исследований является разработка возможных вариантов разделения рассматриваемых бинарных смесей с применением теплового насоса открытого типа.

В результате анализа рассматриваемых процессов разделения было выявлено семь

основных вариантов их проведения. Принципиальная схема одного из них показана на рис. 1.

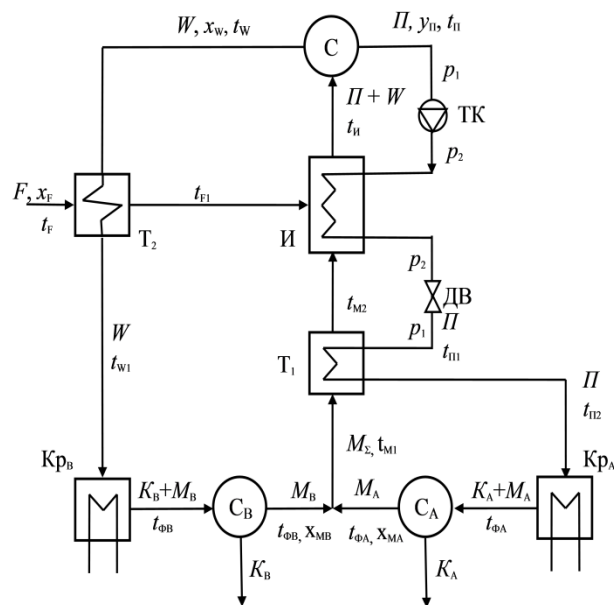


Рис. 1. Принципиальная схема разделения путем сочетания дистиляции с двумя стадиями кристаллизации с подачей исходной смеси на стадию дистиляции.

В представленном варианте исходная смесь F с концентрацией x_F легколетучего компонента A первоначально подается на стадию дистиляции $И$, где она нагревается до температуры $t_{И1}$. В результате происходит ее частичное испарение. При этом образуется пар $П$ с концентрацией y_P и жидкая фаза (кубовый остаток) W с концентрацией x_W . После сепарации $С$ паровая фаза $П$ направляется на стадию кристаллизации $Кр_A$, а кубовый остаток W подается на стадию кристаллизации $Кр_B$, где они охлаждаются до температур $t_{Ф_A}$ и $t_{Ф_B}$ соответственно. На стадии кристаллизации $Кр_A$ образуется кристаллическая фаза K_A (практически чистый компонента A) и маточник M_A .

Кристаллическая фаза K_A отбирается в качестве одного из целевых продуктов, а маточник M_A возвращается на стадию дистилляции И. Аналогично, на стадии K_B получают кристаллическую фазу K_B , которая представляет собой практически чистый компонент B , и маточник M_B . Кристаллическая фаза K_B отбирается в качестве второго целевого продукта, а маточник M_B вместе с маточником M_A в виде объединенного потока $M_\Sigma = M_A + M_B$ возвращается на стадию дистилляции.

Паровая фаза Π после стадии сепарации C подается в компрессор теплового насоса ТК, где сжимается от давления p_1 до давления p_2 . Далее она поступает в испаритель И, где конденсируется, нагревая тем самым объединенный маточник M_Σ и исходную смесь F до температуры кипения t_M . Сконденсированный дистиллят Π пропускается через дроссельный вентиль ДВ, в результате чего давление потока Π снижается от p_2 до p_1 , и направляется в теплообменник T_1 . Там, в результате конвективного теплообмена с объединенным маточником M_Σ , поступающим со стадий кристаллизации K_A и K_B , дистиллят охлаждается от температуры $t_{\Pi 1}$ до температуры $t_{\Pi 2}$. При этом маточник M_Σ нагревается от температуры t_{M1} до температуры t_{M2} . Охлаждение кубового остатка W перед его подачей на стадию кристаллизации K_B осуществляется в теплообменнике T_2 за счет конвективного теплообмена с исходной смесью F . При этом поток W охлаждается от t_W до t_{W1} , а поток F нагревается от t_F до t_{F1} .

На рис. 2 приведена принципиальная схема процесса разделения, при осуществлении которого исходная смесь F с концентрацией x_F больше эвтектической x_E первоначально подается на стадию кристаллизации K_A , где она охлаждается до температуры кристаллизации $t_{\Phi A}$. В результате образуется кристаллическая суспензия $K_A + M_A$, которая на стадии сепарации C_A разделяется на кристаллы K_A , обогащенные компонентом A , и маточник M_A , содержащий x_{MA} легколетучего компонента. Кристаллическая фаза K_A отбирается в качестве первого целевого продукта, а маточник M_A объединяется с маточником M_B , получаемым со стадии кристаллизации K_B , и в виде объединенного потока M_Σ направляется в теплообменник T_1 , где за счет рекуперативного теплообмена с потоком дистиллята Π нагревается от температуры t_{M1} до температуры t_{M2} . Далее объединенный маточник M_Σ пропускается через теплообменник T_2 , где нагревается от температуры t_{M2} до температуры t_{M3} , за счет теплообмена с кубовым остатком W .

После этого маточник M_Σ подается на процесс дистилляции И, где нагревается до температуры t_M , в результате чего происходит его частичное испарение. Получаемая в резуль-

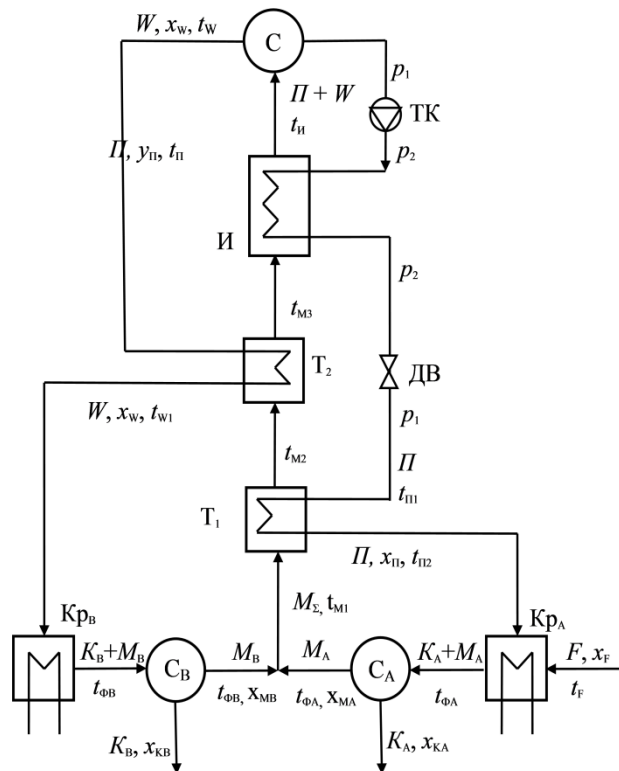


Рис. 2. Принципиальная схема разделения путем сочетания дистилляции с двумя стадиями кристаллизации с подачей исходной смеси на стадию кристаллизации K_A .

тате этого смесь $\Pi+W$ направляется на стадию сепарации C , где она разделяется на кубовый остаток W и дистиллят Π . Далее паровая фаза Π компрессором ТК сжимается от давления p_1 до давления p_2 , и подается в дистиллятор И, где она конденсируется, нагревая при этом маточник M_Σ . Сконденсированный дистиллят Π проходит через дроссельный вентиль ДВ, в результате чего его давление снижается с p_2 до p_1 , и пропускается через теплообменник T_1 . После этого поток дистиллята Π подается на стадию кристаллизации K_A . Кубовый остаток W , охлажденный в теплообменнике T_2 , соответственно подается на стадию кристаллизации K_B , где он охлаждается до температуры кристаллизации $t_{\Phi B}$, в результате чего образуется кристаллическая суспензия $K_B + M_B$. После разделения данной суспензии на стадии сепарации C_B получается маточник M_B и кристаллическая фаза. Последняя отбирается в качестве второго целевого продукта.

Если концентрация исходной смеси x_F меньше эвтектической x_E , то для разделения можно использовать схему, в которой исходная смесь F первоначально подается на стадию кристаллизации K_B .

Если требования к продуктам разделения не велики, то для разделения бинарных смесей можно использовать одну стадию дистилляции и одну стадию кристаллизации. Одна из схем такого разделения представлена на рис. 3.

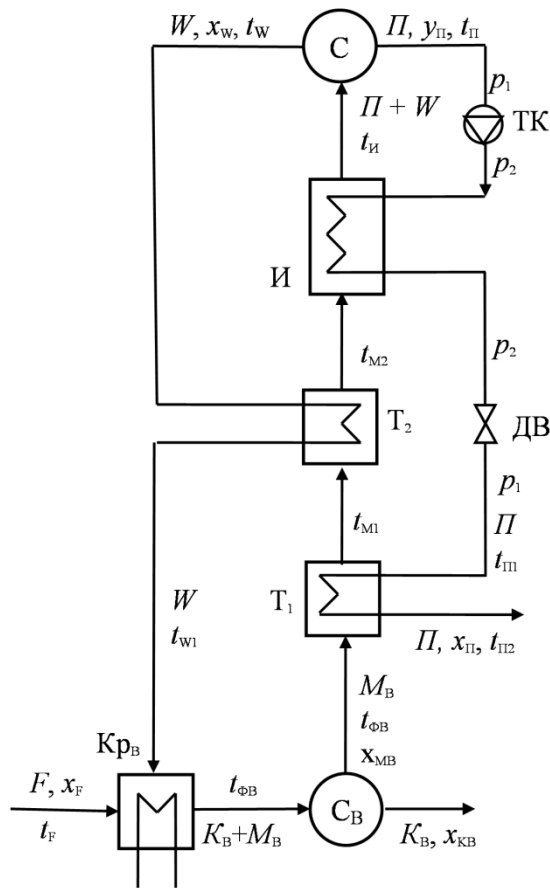


Рис. 3. Принципиальная схема разделения путем сочетания дистилляции с одной стадией кристаллизации с подачей исходной смеси на стадию кристаллизации Kp_B .

В ней исходная смесь F с концентрацией $x_F < x_E$ первоначально подается на стадию кристаллизации Kp_B , где она охлаждается до температуры $t_{\Phi B}$. В результате образуется кристаллическая суспензия $K_B + M_B$, которая на стадии сепарации C_B разделяется на кристаллическую фазу K_B и маточник M_B . Кристаллы K_B отбираются в качестве одного из целевых продуктов, а маточник M_B направляется в теплообменник T_1 , где нагревается за счет рекуперативного теплообмена с дистиллятом Π . При этом дистиллят охлаждается от температуры $t_{\Pi 1}$ до температуры $t_{\Pi 2}$. Далее маточник M_B направляется в теплообменник T_2 , где нагревается от температуры t_{M2} до температуры t_{M3} , за счет теплообмена с кубовым остатком W и подается на стадию дистилляции $И$. Там он нагревается до температуры $t_{И}$, в результате чего происходит его частичное испарение. После сепарации парожидкостной смеси $\Pi + W$, кубовый остаток W пропускается через теплообменник T_2 и направляется на стадию кристаллизации Kp_B , а дистиллят Π сжимается компрессором и подается в дистиллятор $И$, где они конденсируются. Далее сконденсированные пары дистиллята Π пропускаются через

теплообменник T_1 и отбираются в качестве второго целевого продукта.

На рис. 4 приведен вариант сопряженного процесса разделения, в котором продукт, обогащенный компонентом A , получается на стадии кристаллизации Kp_A , а второй продукт, обогащенный компонентом B , отбирается в виде кубового остатка W .

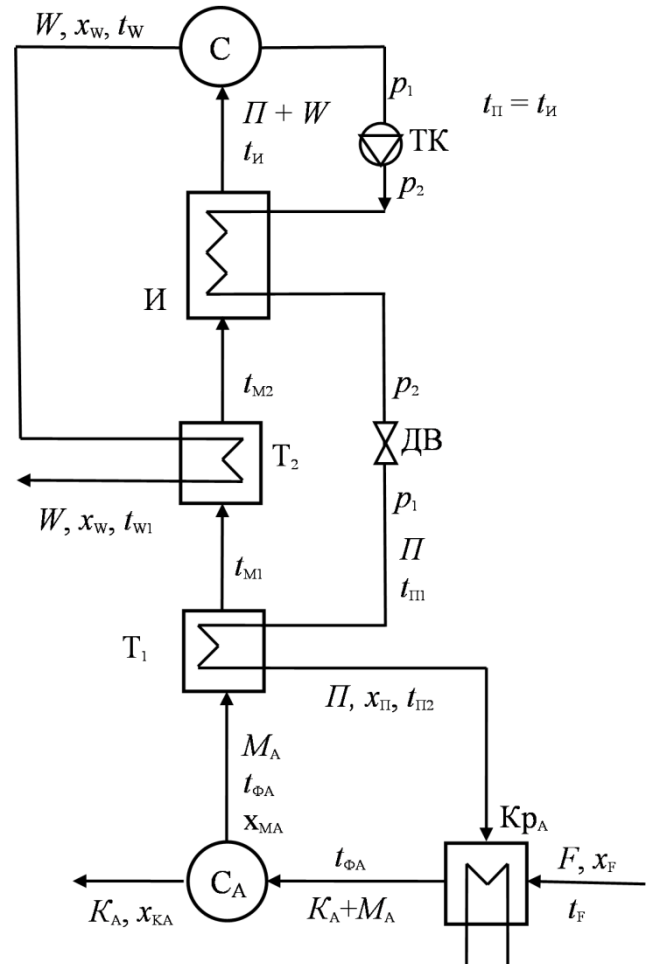


Рис. 4. Принципиальная схема разделения путем сочетания дистилляции с одной стадией кристаллизации с подачей исходной смеси на стадию кристаллизации Kp_A .

При этом исходная смесь F с концентрацией $x_F > x_E$ подается на стадию кристаллизации Kp_A .

Для разделения эвтектикообразующих смесей можно также использовать схемы разделения, в которых исходная смесь первоначально подается на стадию дистилляции. При этом один продукт получается в кристаллическом виде, а другой в виде дистиллята или кубового остатка.

Анализ рассмотренных выше вариантов сопряженного разделения был выполнен нами с использованием зависимостей, полученных при рассмотрении уравнений материального и теплового балансов всех стадий разделения.

Так, для варианта разделения, показанного на рис. 1, количество тепла Q_{KA} и Q_{KB} , отводимых со стадий кристаллизации Kp_A и

$K_{рВ}$, можно определить из тепловых балансов данных стадий:

$$Q_{КА} = \Pi c_{\Pi} t_{\Pi 2} + K_A(r_{КА} - c_{КА} t_{\Phi A}) - M_{AC} c_{MA} t_{\Phi A}, \quad (1)$$

$$Q_{KB} = W c_W t_{W1} + K_B(r_{KB} - c_{KB} t_{\Phi B}) - M_{BC} c_{MB} t_{\Phi B}, \quad (2)$$

где $t_{\Pi 2}$ – температура потока Π после теплообменника T_2 ; t_{W1} – температура потока W после теплообменника T_1 ; c_{Π} , c_W , $c_{КА}$, c_{KB} , c_{MB} – теплоемкости дистиллята Π , кубового остатка W , кристаллических фаз K_A и K_B , маточников M_A и M_B ; $r_{КА}$, r_{KB} – теплоты кристаллизации компонентов A и B .

Расход тепла для нагрева маточника в испарителе $Q_{И}$ составляет

$$Q_{И} = \Pi h_{\Pi} + W c_W t_{И} - F c_F t_{F1} - M_{\Sigma} c_{M\Sigma} t_{M2}, \quad (3)$$

где t_{F1} – температура потока F после теплообменника T_2 ; t_{M2} – температура потока M_{Σ} после теплообменника T_2 ; c_F и $c_{M\Sigma}$ – теплоемкости исходной смеси F и объединенного маточника $M_{\Sigma} = M_A + M_B$; h_{Π} – энтальпия паров Π .

Мощность компрессора теплового насоса определяется используя зависимость [6]

$$N_D = \frac{\Pi(i_2 - i_1)}{\eta_{AD} \eta_M}, \quad (4)$$

где i_1 и i_2 – энтальпии насыщенных паров дистиллята Π при давлении p_1 и перегретых (сжатых) паров при давлении p_2 ; η_{AD} и η_M – адиабатический и механический КПД компрессора.

Для оценки энергетической эффективности тепловых насосов часто используется коэффициент преобразования энергии [6], который в нашем случае имеет вид

$$\varepsilon_{\Pi} = \frac{Q_{И}}{N_D} = \frac{i_2 - i_3}{i_2 - i_1} \eta_{AD} \eta_M. \quad (5)$$

При оценке энергетической эффективности нами также был использован удельный расход условного топлива, необходимый для проведения рассматриваемого варианта разделения [6]

$$n_T = \frac{b_{\Sigma} N_D}{b_T Q_{И}} = \frac{b_{\Sigma} (i_2 - i_1)}{b_T (i_2 - i_3) \eta_{AD} \eta_M}, \quad (6)$$

где b_{Σ} и b_T – затраты условного топлива на производство одного киловатта электрической и тепловой энергии.

Состав фаз определяли, используя диаграммы равновесия фаз «жидкость – пар» и «жидкость – кристаллическая фаза» при соответствующих температурах разделения. Теплоемкости смесей и энтальпии паров рассчитывали, используя правило аддитивности.

Анализ вариантов разделения с двумя стадиями кристаллизации нами был проведен применительно к разделению бинарной смеси нафталин – дифенил, для которой $x_E = 42\%$ нафталина, температура кристаллизации эвтектики $t_E = 38^\circ\text{C}$. Проведенные расчеты показали, что для данных вариантов при постоянной

исходной концентрации x_F и постоянной температуре нагрева разделяемой смеси на стадии дистилляции $t_{И}$ выход продуктов разделения K_A и K_B не зависит от изменения температур охлаждения смесей на стадиях кристаллизации $t_{\Phi A}$ и $t_{\Phi B}$. В то же время изменение этих температур оказывает довольно сильное влияние на рециркулирующие потоки маточников M_A и M_B , кубового остатка W и дистиллята Π . При приближении данных температур к температурам ликвидуса $t_{ЛW}$ и $t_{Л\Pi}$, потоков W и Π , количество маточников M_A и M_B , поступающих со стадий кристаллизации резко возрастает (рис. 5).

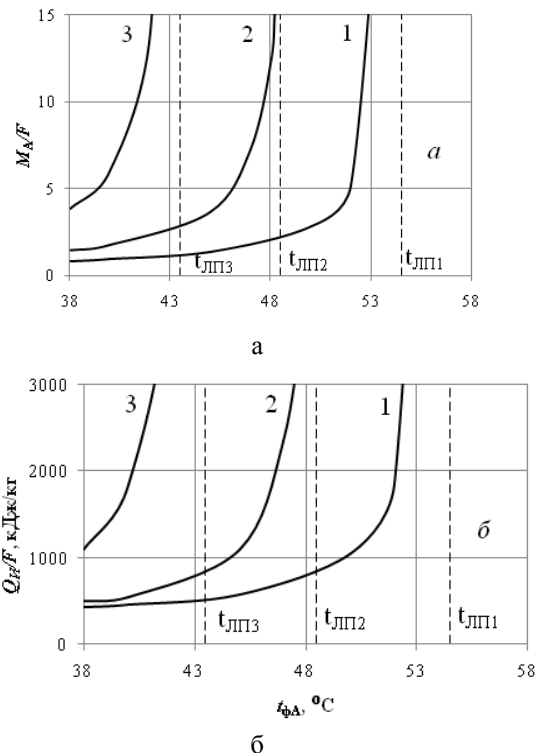


Рис. 5. Зависимости выхода маточника (а) и количества тепла (б), подводимого на стадию дистилляции, от температуры охлаждения на стадии кристаллизации $K_{рA}$ ($x_F = 40\%$ нафталина, $t_F = 65^\circ\text{C}$, $t_{\Phi B} = 38^\circ\text{C}$): 1 – $t_{И} = 239^\circ\text{C}$; 2 – $t_{И} = 240^\circ\text{C}$; 3 – $t_{И} = 242.5^\circ\text{C}$.

Увеличение расходов рециркулирующих маточников приводит к соответствующему повышению количества тепла $Q_{И}$, затрачиваемого на процесс дистилляции. Это в свою очередь приводит к увеличению мощности компрессора теплового насоса N_D и росту относительного расхода условного топлива n_T на проведение процесса разделения.

На рассматриваемый процесс оказывает также значительное влияние изменение температуры нагрева смесей на стадии дистилляции $t_{И}$. Так, увеличение $t_{И}$ приводит к сокращению интервала изменения температуры кристаллизации $t_{\Phi B}$. Это связано с тем, что с увеличением температуры $t_{И}$ также уменьшается содержание

легколетучего компонента A в дистилляте II , что приводит к уменьшению интервала между концентрациями x_{MA} и x_{II} . При этом происходит увеличение расхода рециркулирующих потоков маточника M_A и дистиллята II , что в свою очередь приводит к увеличению количества тепла Q_{II} , затрачиваемого на процесс дистилляции, и мощности компрессора теплового насоса N_D .

Нами были также проанализированы варианты разделения с применением одной стадии кристаллизации, представленные на рис. 3 и 4. Этот анализ проводился нами для бинарных смесей бензол – нафталин ($x_E = 91\%$, $t_E = -3.5^\circ\text{C}$) и вода – изомаляновая кислота ($x_E = 12.5\%$, $t_E = -13.5^\circ\text{C}$). Так, было установлено, что при использовании варианта разделения, показанного на рис. 4, изменение температуры охлаждения смеси на стадии кристаллизации не оказывает влияния на выход кристаллов K_A и кубового остатка W . Однако с приближением температур кристаллизации t_{FA} к температуре ликвидуса дистиллята t_{LP} , также как и для схем с двумя стадиями кристаллизации, увеличиваются выходы рециркулирующих маточника M_A и дистиллята II , что приводит к увеличению количества тепла Q_{KA} , отводимого со стадии кристаллизации K_A , и росту мощности компрессора теплового

насоса N_D и относительному расходу условного топлива n_T . Увеличение температуры нагрева смеси на стадии дистилляции t_{II} при постоянном значении x_F приводит к уменьшению выхода маточника M_A и дистиллята II , что объясняется постепенным уменьшением доли дистиллята II в парожиткозной смеси $II+W$, получаемой на стадии дистилляции.

Проведенные исследования показали, что использование тепловых насосов открытого типа для подвода тепла на стадию дистилляции позволяет практически полностью обеспечить проведение данного процесса за счет тепла, выделяющегося при конденсации паров дистиллята II . Это позволяет существенно снизить затраты на проведение процесса разделения бинарных смесей. Сопоставление энергетических затрат на проведение рассматриваемых сопряженных процессов разделение с применением тепловых насосов открытого типа с аналогичными показателями процессов с использованием тепловых насосов закрытого типа показало, что они практически сопоставимы. Однако они позволяют несколько упростить аппаратное оформление.

Данные результаты были получены в рамках Государственного задания Минобрнауки Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костянян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2-х кн. / Под ред. В.Г. Айнштейна. М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 912 с. Кн. 2. 872 с.
2. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Разделение смесей путем сочетания некоторых массообменных процессов // Хим. промышленность. 1979. № 11. С. 677–681.
3. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. М.: Химия, 1986. 304 с.
4. Серафимов Л.А., Фролкова А.К. Фундаментальный принцип перераспределения полей концентраций между областями разделения как основа создания технологических комплексов // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 2. С. 184–192.
5. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Павленко Т.Г. Влияние структуры диаграмм фазового равновесия и состава исходной смеси на работоспособность комплексов разделения с рециклами // Теор. основы хим. технологии. 1992. Т. 26. № 3. С. 425–428.
6. Носов Г.А., Мясоеденков В.М., Конде Ш.М. Разделение бинарных смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и однократной дистилляции // Депонировано в НИИТЭХИМ. 13.11.1991. № 475-ХП 91. 13 с.
7. Носов Г.А., Бельская В.И., Жильцов В.С. Разделение смесей путем сочетания процессов кристаллизации и непрерывной дистилляции с использованием тепловых насосов // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 31–35.

SEPARATION OF EUTECTIC MIXTURES BY A COMBINATION OF FRACTIONAL CRYSTALLIZATION AND SINGLE DISTILLATION PROCESSES USING OPEN TYPE HEAT PUMPS

G.A. Nosov[@], A.V. Taran, V.S. Zhiltsov

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: nosovga@mail.ru

Some variants of separation of binary eutectic mixtures by combining of fractional crystallization and single distillation with using compression heat pumps open type are considered. Influence of different technological parameters on the energy efficiency are analyzed.

Keywords: continuous distillation, fractional crystallization, heat pumps, heat recovery, associated processes.