

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛООТДАЧИ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МЕТОДА ПРОТИВОТОЧНОЙ ФРАКЦИОННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В.М. Мясоеденков, доцент, Г.А. Носов, профессор, Е.М. Хайбулина, аспирант
кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: myasoedenkov39@mail.ru

Выполнен анализ влияния теплоотдачи на эффективность разделения в процессе противоточной фракционной кристаллизации. Показано, что, учет влияния теплоотдачи на разделение приводит к сокращению расчетной протяженности высоты зоны массообмена аппаратов для противоточной кристаллизации.

The analysis of heat transfer influence on the efficiency of separation in the countercurrent fractional crystallization process was performed. Using a binary mixture as an example, it has been demonstrated that considering the influence of heat transfer on the separation results in decrease of the height of zone of the mass transfer in the countercurrent crystallization apparatus.

Ключевые слова: теплоотдача, массоотдача, перекристаллизация, поток маточника, поток кристаллов.

Key words: heat transfer, mass transfer, recrystallization, mixture current, current of crystals.

Противоточная фракционная кристаллизация – один из перспективных методов разделения и очистки веществ [1]. Этот метод позволяет достигать высоких степеней разделения при большой удельной производительности кристаллизационных установок.

Так же как для колонных абсорбционных и ректификационных аппаратов, существует два вида противоточных кристаллизаторов: со ступенчатым изменением состава фаз и с непрерывным массообменом

В противоточных кристаллизаторах с непрерывным массообменом исходный расплав подают либо в центральную, либо в торцевую часть аппарата [1]. Аппараты с подачей питания в торцевую часть обычно состоят из четырех характерных зон: массообмена 1, охлаждения 2, плавления 3 и фильтрования 4 (рис. 1). Исходная смесь F в таких кристаллизаторах первоначально подается в зону охлаждения, где она частично кристаллизуется. Образовавшаяся суспензия направляется в зону фильтрования, где смешивается с маточником, поступающим из зоны массообмена (противоточного контактирования). В зоне фильтрования происходит отделение кристаллической фазы от жидкой, выводимой из аппарата в качестве низкоплавкого продукта W . Из зоны фильтрования кристаллическая фаза направляется в зону массообмена, где в противотоке с жидкой фазой обогащается высокоплавким компонентом. Далее кристаллы попадают в зону плавления, где полностью расплавляются. Часть образующегося расплава выводится из аппарата в виде высокоплавкого продукта $П$, а часть возвращается в зону массообмена в качестве флегмы.

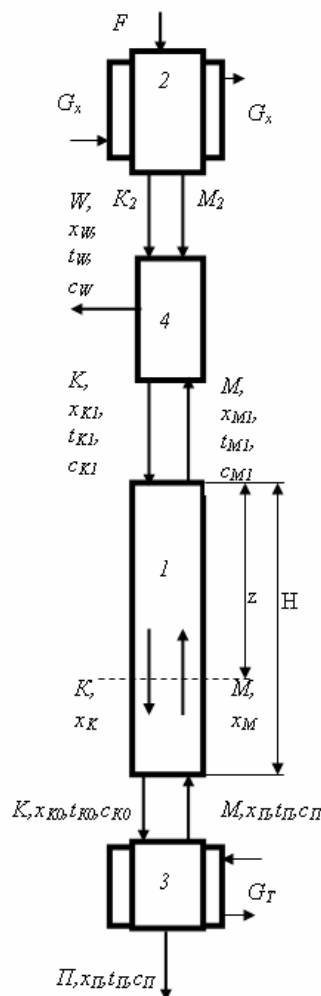


Рис. 1. Схема противоточной кристаллизации: 1 – зона противоточного контактирования; 2 – зона охлаждения; 3 – зона плавления; 4 – зона фильтрования.

Процесс разделения в противоточных кристаллизаторах состоит из двух последовательных стадий: обычной фракционной кристаллизации исходного расплава в зоне охлаждения и противоточного массообмена [1]. В зоне охлаждения протекают преимущественно процессы образования пересыщенного раствора, возникновение зародышей и роста кристаллов. Рост кристаллов происходит как за счет увеличения размеров соответствующих зародышей, так и за счет срастания отдельных кристаллов. Параллельно с ростом кристаллов может наблюдаться процесс разрушения части их в результате взаимного столкновения или механического воздействия на них деталей кристаллизатора [2].

В зоне противоточного массообмена наблюдается преимущественно процесс перекристаллизации [1, 3, 4]. Сущность процесса перекристаллизации заключается в сочетании процессов растворения и кристаллизации [2]. Часть кристаллов или кристаллических слоев отдельных кристаллов растворяется, а вместо них из раствора образуется новая кристаллическая фаза. Процесс перекристаллизации усиливается благодаря всегда существующей разности температур фаз в любом поперечном сечении противоточной зоны кристаллизатора, т. е. в силу теплоотдачи от жидкой фазы к кристаллической [3, 4]. Процесс перекристаллизации обеспечивает переход высокоплавкого компонента из потока маточника во встречный поток кристаллов и перенос низкоплавкого компонента из кристаллического потока в поток маточника. Поэтому в теоретических моделях дифференциально-противоточного контактирования предполагается, что кристаллическая и жидкая фазы, двигаясь противотоком друг к другу, находятся в тесном контакте, и состав их непрерывно изменяется по высоте или длине аппарата [1]. При этом интенсивность межфазного массообмена часто зависит от типа диаграммы фазового равновесия по двум причинам. Первая причина заключается в том, что равновесие фаз определяет разность температур в любом сечении противоточной зоны аппарата. Зная сопряженные концентрации в рассматриваемом поперечном сечении противоточной зоны кристаллизатора, можно определить температуры маточника и кристаллов по диаграмме фазового равновесия. Вторая причина обусловлена явлением замещения окклюзированной (захваченной) кристаллической фазой жидкости встречным потоком маточника [1]. В случае образования твердых растворов при перекристаллизации слои окклюзированной жидкости легко замещаются потоком маточника по причине неустойчивости кристаллов к изменению температуры и тогда состав внешних слоев жидкости вокруг кристаллов значительно приближается к составу потока маточника. В

случае эвтектикообразующих смесей, напротив, кристаллы довольно устойчивы к изменению температуры и поэтому замещение окклюзированной жидкости затруднено.

Предложено несколько моделей процесса перекристаллизации в аппаратах с дифференциально-противоточным контактированием. Это, прежде всего, так называемая модель внешнего массопереноса, согласно которой изменение концентрации жидкой фазы на элементарном участке колонны определяется продольной диффузией в жидкой фазе и передачей массы от кристаллической фазы к жидкости главным образом в результате перекристаллизации. При этом для расчета процесса используется обычное уравнение массоотдачи, в которое подставляют разность текущей и равновесной концентраций высокоплавкого компонента в жидкой фазе [1]. Эта модель не учитывает разность температур сопряженных потоков маточника и кристаллов, а также явление окклюдирования жидкости кристаллической фазой.

Согласно модели смешанного массопереноса [3], рассматривается диффузионный массоперенос в твердой фазе и ее частичная рекристаллизация в результате изменения температуры по высоте колонны. Явления продольной диффузии жидкой фазы и окклюдирования этой моделью не рассматриваются.

По модели, представленной в работе [4], интенсивность межфазного переноса вещества определяется поперечным градиентом температур потоков маточника и кристаллов и коэффициентом теплопередачи (на самом деле в этом случае можно говорить только о коэффициенте теплоотдачи). Согласно этой модели профиль концентраций по высоте аппарата определяется с помощью диаграммы фазового равновесия по известному профилю температур. Задача решена для безотборного режима работы колонны. Экспериментально подтверждена картина постепенного увеличения общей эффективности разделения по мере возрастания градиентов температур потоков.

Каждая из рассмотренных выше моделей обладает определенными достоинствами и недостатками. Несомненным достоинством первой модели является учет ее продольной диффузии в жидкой фазе. В то же время, необходимо отметить, что игнорирование влияния поперечного градиента температур на диффузионный поток каждого из компонентов разделяемой смеси, допустимо лишь в диапазоне небольших концентраций одного из компонентов смеси [5]. Преимуществом второй модели [3] является попытка рассмотрения явления перекристаллизации в наиболее общем виде: частичная перекристаллизация требует учета диффузии переносимого вещества внутри крис-

таллов. Однако трудно согласится с предлагаемым методом оценки суммарного коэффициента массоотдачи путем простого сложения частных коэффициентов массоотдачи. В основе третьей модели лежит одна из основных причин явления перекристаллизации: поперечная температурная неоднородность потоков маточника и кристаллов, что положительно характеризует полученные в работе [4] теоретические и экспериментальные результаты. К сожалению, и эта модель страдает односторонностью подхода, так как в ней не учитывается влияние поперечного градиента концентраций на эффект разделения.

Здесь следует отметить, что ни в одной из рассмотренных моделей не затронут процесс окклюдирования жидкости. Учитывая сложность этого явления трудно надеяться на появления теоретического описания его в ближайшее время.

Основной целью настоящей работы является оценка влияния на эффективность разделения теплоотдачи от маточника к кристал-

лам в противоточной зоне кристаллизатора для систем с разными значениями коэффициента распределения компонентов.

Рассмотрим теоретическую модель процесса перекристаллизации в противоточной зоне аппарата, в которой учитывалось бы влияние явление теплоотдачи на массоперенос высокоплавкого компонента от жидкой фазы к кристаллической. При этом приняты допущения: при перекристаллизации стадия внешней диффузии является лимитирующей [4, 6]; поверхность контакта фаз является равнодоступной как для массоотдачи, так и для теплоотдачи; каждая из фаз перемещается в аппарате в режиме идеального вытеснения; массовые расходы жидкой и кристаллической фаз неизменны по высоте противоточной зоны кристаллизатора в силу близости теплофизических свойств компонентов разделяемой смеси.

На рис. 2 представлен элементарный участок зоны массообмена на расстоянии z от входа кристаллической фазы с обозначением потоков массы и тепла.

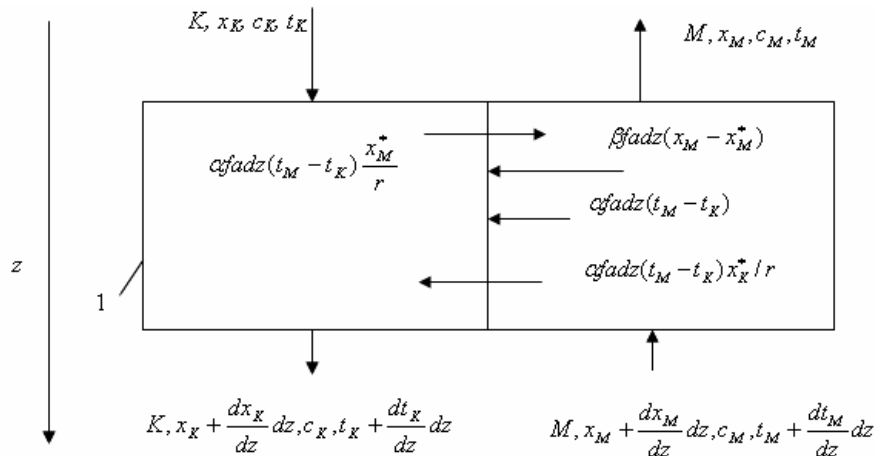


Рис. 2. Элементарный фрагмент зоны массообмена на расстоянии z от входа кристаллической фазы.

Материальный баланс для контура 1 элементарного участка противоточной зоны кристаллизатора по высокоплавкому компоненту (ВПК) можно описать уравнением

$$K \frac{dx_K}{dz} = \beta fa(x_M - x_M^*) + \frac{\alpha fa(t_M - t_K)}{r}(x_K^* - x_M^*), \quad (1)$$

где K — массовый расход кристаллической фазы; x_K и x_M — массовые доли ВПК, соответственно, в кристаллической и в жидкой фазах; x_K^* и x_M^* — равновесные концентрации ВПК в кристаллической и в жидкой фазах; β — коэффициент массоотдачи от жидкой к кристаллической фазе; f — площадь поперечного сечения противоточной зоны колонны; a — удельная

межфазная поверхность; α — коэффициент теплоотдачи от жидкой к кристаллической фазе; t_M и t_K — температура, соответственно, жидкой и кристаллической фаз; r — скрытая теплота кристаллизации (плавления).

Уравнение (1) можно представить также в виде

$$\frac{dx_K}{dZ} = \beta fa(x_M - x_M^*) \frac{H}{K} + \frac{\alpha faH(t_M - t_K)}{rK}(x_K^* - x_M^*), \quad (2)$$

где $Z = z/H$ — приведенная высота противоточной зоны кристаллизатора; H — высота противоточной зоны кристаллизатора

Проведем некоторые преобразования уравнения (2). Для оценки интенсивности процессов тепло- и массообмена, как известно

[6], используются диффузионный и тепловой критерии Стантона:

$$St_D = \frac{\beta}{w\rho_M}, \quad St_T = \frac{\alpha}{wc\rho_M},$$

где w – линейная скорость движения маточника; ρ_M – плотность маточника; c – теплоемкость маточника.

В свою очередь, скорость движения маточника можно представить как $w = \frac{M}{\rho_M f \varepsilon}$,

где M – массовый расход маточника; ε – объемная доля жидкой фазы.

Критерии Стантона с учетом последней зависимости имеют вид

$$St_D = \frac{\beta f \varepsilon}{M}, \quad St_T = \frac{\alpha f \varepsilon}{M c_M}.$$

После подстановки преобразованных критериев Стантона в уравнение (2) получим

$$\frac{dx_K}{dZ} = St_D HB(x_M - x_M^*) + St_T HA(t_M - t_K)(x_K^* - x_M^*), \quad (3)$$

$$\text{где } A = \frac{a M c_M}{\varepsilon K r}; \quad B = \frac{a M}{\varepsilon K}.$$

Первый и второй члены правой части уравнения (3) характеризуют изменение концентрации ВПК в кристаллической фазе, соответственно в результате массоотдачи и теплоотдачи от маточника к кристаллам.

Полагая, что границы аналогии в переносе вещества и теплоты в рассматриваемом нами случае не нарушаются [6], можно принять

$$St_D = St_T = St.$$

С учетом последнего уравнение (3) перепишем в виде

$$\frac{dx_K}{dZ} = St HB(x_M - x_M^*) + St HA(t_M - t_K)(x_K^* - x_M^*) \quad (4)$$

Уравнение рабочей линии процесса противоточной кристаллизации с учетом указанных выше допущений имеет вид [7]

$$x_M = \frac{K}{M} x_K + x_{II} \left(1 - \frac{K}{M}\right) \quad (5)$$

Воспользовавшись понятием флегмового числа R , представим уравнение (5) в виде

$$x_K = \frac{R}{R+1} x_M + \frac{x_{II}}{R+1}, \quad (6)$$

где $R = R_{\min} \sigma$; $R_{\min} = \frac{x_{II} - x_{K1}}{x_{K1} - x_{M1}^*}$; σ – коэффициент избытка флегмы.

Отношение потоков маточника и кристаллов определяется по величине действительного флегмового числа

$$\frac{M}{K} = \frac{R}{R+1} \quad (7)$$

Сопоставление полученных результатов по предлагаемой нами модели (уравнение 4) будем производить с результатами расчетов по модели внешнего массопереноса [1]. Модель внешнего массопереноса после адаптирования ее к допущениям предлагаемой модели будет описываться уравнением

$$\frac{dx_K}{dZ} = St H_M B(x_M - x_M^*), \quad (8)$$

где H_M – высота противоточной зоны кристаллизатора по модели внешнего массопереноса.

Для решения уравнений (4) и (8) (относительно комплексов StH, StH_M) они должны быть дополнены уравнениями линий ликвидус, солидус и рассмотрены выше уравнением рабочей линии процесса: $x_M = f(t_M)$,

$x_K = \varphi(t_K)$, $x_K = \psi(x_M, \frac{M}{K})$; а также краевыми

условиями: при $Z = 0, x_K = x_{K1}$; при $Z = 1, x_K = x_{K0}$. Последние называют краевыми условиями первого рода, а крайняя задача называется первой краевой задачей [8]. Заметим, что решение уравнения (4) может быть выполнено одним из численных методов. Так, например, методом стрельбы, суть которого заключается в сведении этой задачи к многократному решению задачи Коши до получения результатов, удовлетворяющих краевые условия на правом конце отрезка ($Z=1$) [8].

Решение уравнений (4) и (8) производили применительно к системе с неограниченной взаимной растворимостью компонентов флуорен – 2-метилнафталин [9], значения основных теплофизических свойств которых были приняты равными: теплота плавления флуорена – 122 кДж/кг; теплота плавления 2-метилнафталина – 142.8 кДж/кг; теплоемкость флуорена в жидком состоянии – 1.998 кДж/(кг град); теплоемкость 2-метилнафталина в жидком состоянии – 2.174 кДж/(кг град).

Анализ равновесных данных показал, что линии ликвидус и солидус могут быть описаны с достаточной точностью линейными зависимостями в диапазоне температур 50 ÷ 114°C. Для линии ликвидус это

$$x_M = 0.01134 t_M - 0.294, \quad (9)$$

для линии солидус

$$x_K = 0.003986 t_K + 0.546. \quad (10)$$

Совместное решение уравнений (9) и (10) позволяет получить равновесную зависимость в виде

$$x_K^* = 0.3514x_M + 0.6493, \quad (11)$$

Удельную поверхность кристаллов находили по формуле [6]

$$a = \frac{6(1-\varepsilon)}{h}, \quad (12)$$

где ε – порозность суспензии; h – линейный размер кристаллов.

Задавая температуру кристаллов, поступающих в противоточную зону, равной 50°C, температурой в зоне плавления равной 110°C, порозностью суспензии равной 0.4, линейным размером кристаллов 1.5 мм, рассчитали параметры для определения сомножителей величин A и B , а так же содержимого скобок правой части уравнений (4) и (8). При этом для всей серии расчетов: $x_{II} = 0.9537$, M/K варьировали от 0.4 до 1. Результаты численного эксперимента представлены на рис. 3.

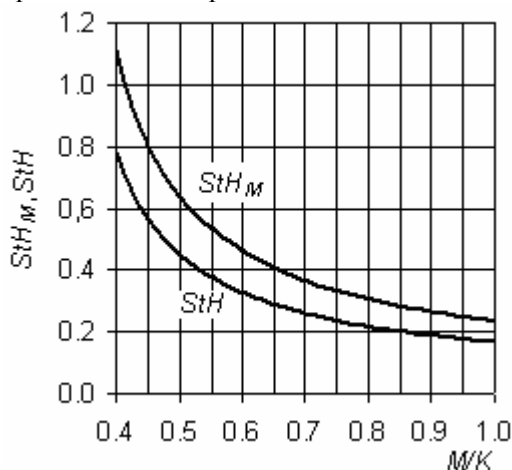


Рис. 3. Зависимость комплексов StH , StH_M от соотношения между потоками маточника и кристаллов при исследовании системы флуорен – 2-метилнафталин.

Принимая значения критерия Стантона неизменными при одинаковом отношении потоков для разных моделей процесса, находим, что необходимая высота противоточной зоны кристаллизатора по модели внешнего массопереноса выше соответствующей высоты по предлагаемой модели всегда на одну величину: $H_M / H = 1.41$. Иначе говоря, соотношение потоков маточника и кристаллов не оказывает влияния на выбранный критерий сравнения моделей процесса кристаллизации. Это вовсе не означает, что соотношение потоков не влияет на эффективность разделения по рассматриваемым моделям. Это можно толковать как одинаковое воздействие фактора соотношения потоков на результат разделения по той и другой модели для исследуемой системы флуорен – 2-метилнафталин.

Проведенный расчетный эксперимент базировался на данных по равновесию представленных уравнениями линий ликвидус и солидус (см. уравнения 9 и 10). Реальные процессы кристаллизации обычно сопровождаются захватом жидкой фазы кристаллами за счет образованием трещин в кристаллах и по причине срастания отдельных кристаллов в агрегаты. Явление захвата жидкой фазы кристаллами может существенно снизить концентрацию ВПК в кристаллической фазе по сравнению с концентрацией, предсказываемой по уравнению линии солидус.

Следующую серию расчетных экспериментов проведем на базе той же системы флуорен – 2-метилнафталин, но с учетом захвата жидкой фазы кристаллами. Линия ликвидус описывается тем же уравнением (9), в то время как линия солидус с учетом захвата жидкой фазы кристаллами будет представлена уравнением

$$x_K = 0.005263t_K + 0.4. \quad (13)$$

Совместное решение уравнений (9) и (13) позволяет получить равновесную зависимость в виде

$$x_K^* = 0.464x_M + 0.53642. \quad (14)$$

Условия проведения численного эксперимента остаются теми же, что и для предшествующей серии опытов, кроме диапазона варьирования отношения потоков маточника и кристаллов – теперь это $0.5 \div 1$. Результаты численного эксперимента представлены на рис. 4.

Потребная величина комплекса StH_M для данной степени разделения закономерно превышает потребную величину комплекса StH при той же степени разделения для любого значения отношения M/K .

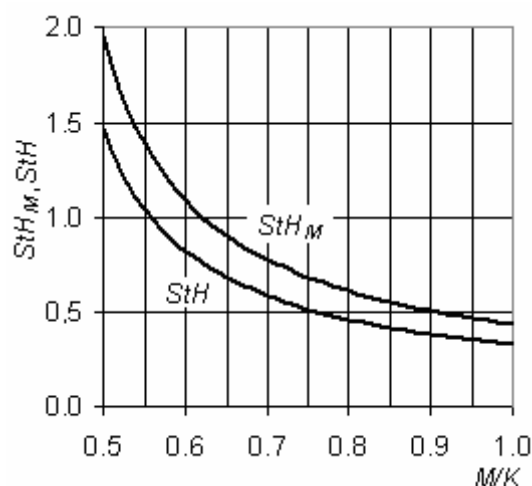


Рис. 4. Зависимость комплексов StH , StH_M от соотношения между потоками маточника и кристаллов при исследовании системы флуорен – 2-метилнафталин с учетом захвата маточника кристаллами.

Принимая значения критерия Стантона неизменными при одинаковом отношении по-

токов для разных моделей процесса, находим, что необходимая высота противоточной зоны кристаллизатора по модели внешнего массопереноса всегда выше соответствующей высоты по предлагаемой модели на одну и ту же величину: $H_M / H = 1.33$. Однако значение параметра сравнения в этой серии опытов меньше предыдущего в связи с коррекцией линии солидус на наличие захвата маточника кристаллами.

Последнюю серию расчетного эксперимента проведем на примере искусственной системы, компоненты которой имеют те же теплофизические свойства, что и компоненты ранее рассмотренной системы флуорен – 2-метилнафталин. Пусть линия ликвидус описывается уравнением (9). Линия солидус наиболее удалена от линии ликвидус по сравнению с предыдущими системами и описывается уравнением

$$x_K = 0.0028357t_K + 0.6765. \quad (15)$$

Совместное решение уравнений (9) и (15) позволяет получить равновесную зависимость в виде

$$x_K^* = 0.25x_M + 0.75. \quad (16)$$

Условия проведения этой серии численного эксперимента повторяют предшествующие, кроме диапазона варьирования отношения потоков маточника и кристаллов – теперь это $0.3 \div 1$. Результаты численного эксперимента представлены на рис. 5.

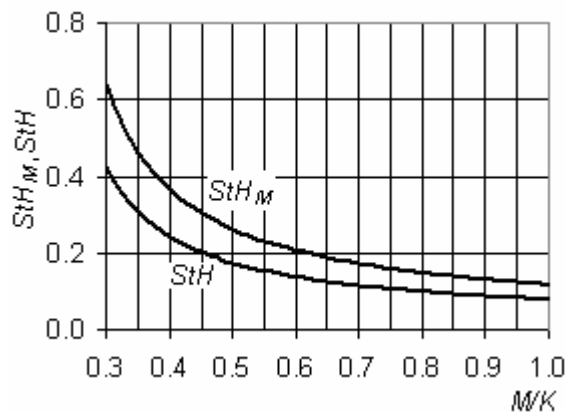


Рис. 5. Зависимость комплексов StH , StH_M от соотношения между потоками маточника и кристаллов при исследовании искусственной системы на базе флуорен – 2-метилнафталин.

Характер зависимостей комплексов StH , StH_M от соотношения потоков маточника и кристаллов тот же, что и в ранее рассмотренных случаях. Значение же параметра сравнения в этой серии расчетного эксперимента составляет 1.5 на всем диапазоне изменения M / K .

Обобщенный график зависимости комплексов StH , StH_M для всего расчетного эксперимента представлен на рис. 6.

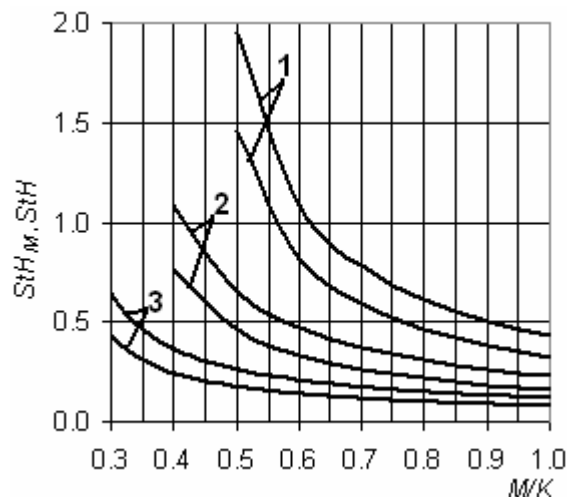


Рис. 6. Зависимость комплексов StH , StH_M от соотношения между потоками маточника и кристаллов при исследовании: 1 – системы флуорен – 2-метилнафталин с учетом захвата маточника кристаллами; 2 – системы флуорен – 2-метилнафталин; 3 – искусственной системы на базе флуорен – 2-метилнафталин.

Как видно из рис. 6, необходимые значения комплексов StH , StH_M для выполнения одной и той же задачи разделения методом противоточной кристаллизации закономерно уменьшаются с уменьшением тангенса угла наклона линии равновесия изучаемых систем (см. уравнения 11, 14, 16).

Фактор угла наклона линии равновесия оказался существенным и при рассмотрении поведения параметра сравнения моделей процесса кристаллизации H_M/H . По мере удаления линий ликвидус и солидус друг от друга, или не что иное как, – по мере уменьшения тангенса угла наклона линии равновесия системы, вклад теплоотдачи в массоперенос существенно возрастает (рис. 7).

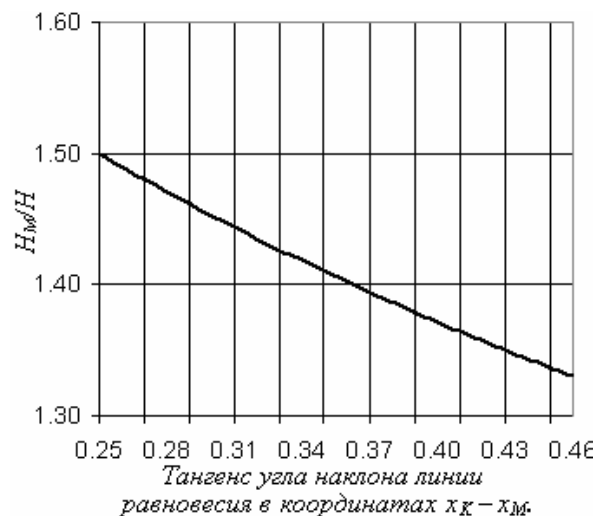


Рис. 7 Влияние равновесных данных на вклад теплоотдачи в процесс массопереноса противоточной зоны кристаллизатора.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гельперин, Н. И. Основы техники фракционной кристаллизации / Н. И. Гельперин, Г. А. Носов. – М. : Химия, 1986. – 304 с.
2. Хамский, Е. В. Кристаллизация из растворов / Е. В. Хамский. – Л. : Наука, 1967. – 150 с.
3. Мержанов, И. А. О коэффициенте массообмена в процессе противоточной кристаллизации / И. А. Мержанов // Вестник МГУ. Сер. Химия. – 1978. – Т. 19, № 2. – С. 218.
4. Тепло- и массообмен в противоточной кристаллизационной колонне и повышение ее эффективности / Ю. Л. Кузьменко [и др.] // Теор. основы хим. технологии. – 1989. – Т. 23, № 1. – С. 19–27.
5. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1967. – 491 с.
6. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии / под общ. ред. В. Г. Айнштейна. – М. : Химия, 1999. – 1759 с.
7. Противоточная кристаллизация с тепловым насосом / В. М. Мясоedenков, Г. А. Носов, Е. М. Хайбулина, М. Е. Уваров // Вестник МИТХТ. – 2007. – Т. II, № 6. – С. 75–83.
8. Киреев, В. И. Численные методы в примерах и задачах / В. И. Киреев, А. В. Пантелеев. – М. : Высшая школа, 2006. – 480 с.
9. Кравченко, В. М. Двойные системы флуорена / В. М. Кравченко // Журн. прикладной химии. – 1952. – Т. 25, № 9. – С. 943–954.