

ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТВОРОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕПЛОВОГО НАСОСА

Г.А. Носов, профессор, М.Е. Уваров, ассистент,

В.М. Мясоеденков, доцент

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: uvamikhail@yandex.ru

Выполнен анализ эффективности использования теплового насоса с замкнутым циклом по рабочему телу в процессе перекристаллизации веществ из растворов. Показано, что применение теплового насоса позволяет снизить энергетические затраты на проведение данного процесса.

Feasibility study of the crystallization of substances from admixtures process by the means of a calorific pump with a closed cycle on the working substance is provided in this article. It is shown that the usage of the calorific pump allows decreasing significantly power inputs for realization of this process.

Ключевые слова: очистка веществ, перекристаллизация, тепловые насосы, энергетические затраты.

Key words: purification of substances, crystallization, calorific pump, significantly power.

Процесс перекристаллизации веществ из растворов широко применяют в химической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности для разделения и очистки веществ от примесей. При этом используется целый ряд технологических схем проведения данного процесса, выбор которых зависит от состава исходного вещества, физико-химических свойств растворителя, требований к конечным продуктам разделения и других факторов [1–3]. Технично-экономические показатели данного процесса существенно зависят от энергетических затрат на его проведение.

В данной работе нами рассмотрен процесс однократной перекристаллизации с использованием низкоплавких растворителей. Такой процесс состоит из двух последовательных стадий: растворения и кристаллизации.

Как известно [1, 3], при растворении большинства веществ имеет место пог-

лощение теплоты, связанное с разрушением кристаллической решётки, а при кристаллизации обычно наблюдается выделение скрытой теплоты фазового превращения. Поэтому на стадии растворения обычно производится нагрев получаемого исходного раствора, а на стадии кристаллизации – его охлаждение. При этом температура раствора на стадии растворения выше температуры фракционирования на стадии кристаллизации. Для снижения энергетических затрат при проведении рассматриваемого процесса нами предлагается использовать тепловой насос, который позволяет утилизировать теплоту, выделяющуюся на стадии кристаллизации, для нагрева исходного раствора на стадии растворения.

Принципиальная схема установки для проведения однократной перекристаллизации веществ из растворов с использованием теплового насоса представлена на рис. 1.

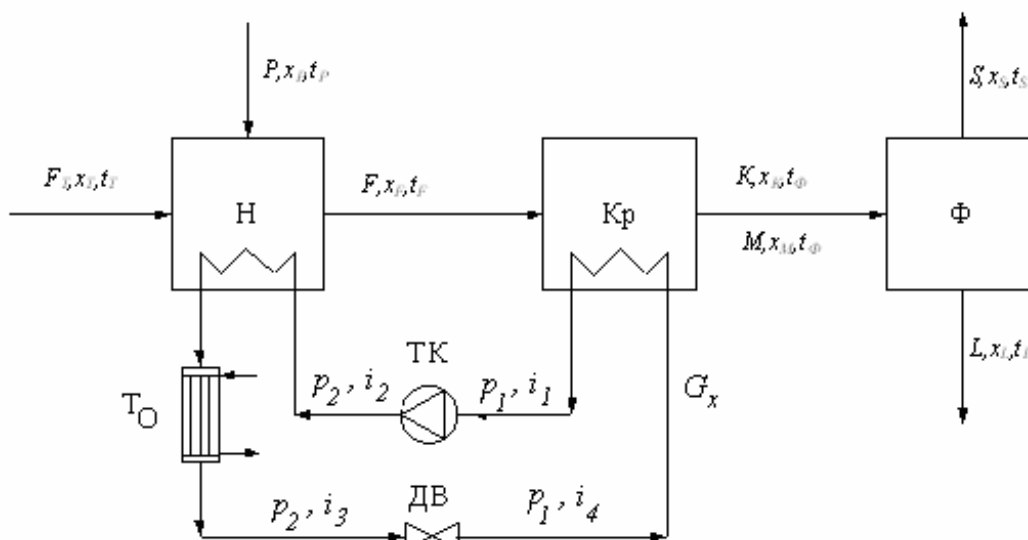


Рис. 1. Принципиальная схема однократной перекристаллизации с использованием теплового насоса.

Процесс осуществляется следующим образом. Исходное вещество F_T в твёрдом состоянии с концентрацией основного компонента x_T при температуре t_T , поступает на стадию растворения Н, куда подаётся растворитель P с концентрацией x_P при температуре t_P . В результате растворения получается раствор F с концентрацией x_F , который при температуре t_F передаётся на стадию кристаллизации Кр. При охлаждении раствора на стадии Кр до температуры t_ϕ ниже точки его насыщения происходит процесс кристаллизации. При этом образуется суспензия, состоящая из кристаллической фазы K и маточника M состава x_M . Полученная суспензия далее направляется на стадию сепарации Ф, где производится отделение кристаллической фазы S от маточника L . Сепарация Ф может осуществляться с помощью фильтров или фильтрующих центрифуг.

Заметим, что полностью отделить кристаллы от маточной жидкости на стадии сепарации обычно не удаётся из-за действия адсорбционных и капиллярных сил [3]. Поэтому потоки K и S , а также потоки M и L могут

несколько отличаться друг от друга.

Количество тепла Q_H , подводимого на стадии растворения Н, и количество тепла Q_O , отводимого на стадии кристаллизации Кр, зависят от производительности установки по исходному продукту F_T , расходу растворителя P , температур t_F , t_P , t_T , t_ϕ , теплоты фазовых превращений, теплоёмкости очищаемого вещества и растворителя.

Для того, чтобы выделяющуюся на стадии кристаллизации теплоту Q_O можно было использовать при проведении стадии растворения, необходимо преобразование тепловой энергии потоков Q_H , Q_O . Это, как известно [4], возможно при использовании тепловых насосов.

В схеме, показанной на рис. 1, для преобразования тепловой энергии (изменения температурных потенциалов) потоков Q_H , Q_O используется тепловой насос закрытого типа, в контуре которого циркулирует промежуточный теплоноситель (рабочее тело) G_X . Изображение цикла работы такого теплового насоса на диаграмме состояния теплоносителя $i-p$ показано на рис. 2.

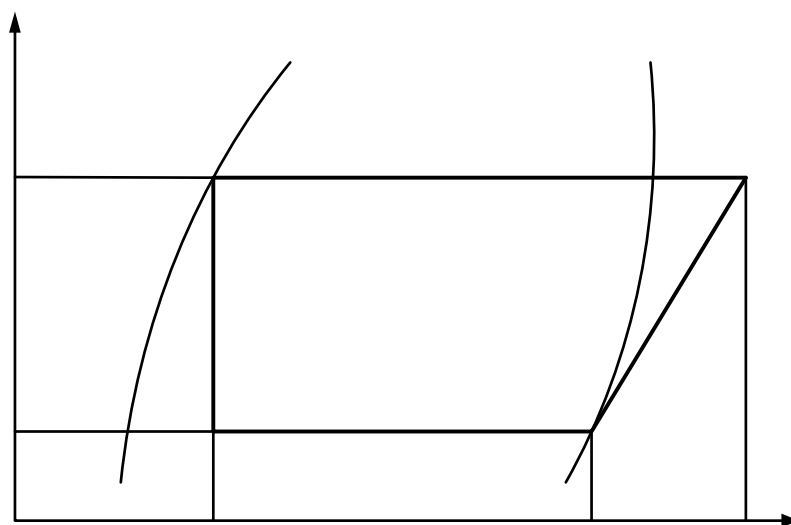


Рис. 2. Изображение цикла работы теплового насоса на диаграмме состояния промежуточного теплоносителя.

Теплоноситель G_X с энтальпией i_4 при температуре t_{X1} и давлении p_1 в парожидкостном состоянии поступает на стадию кристаллизации, где в результате теплообмена с кристаллизующимся раствором происходит испарение теплоносителя, и его энтальпия достигает значения i_1 . При этом раствор F охлаждается до заданной температуры t_ϕ .

На выходе из кристаллизатора насыщенные пары теплоносителя G_X подаются в

компрессор ТК, где сжимаются от давления p_1 до давления p_2 . При этом температура пара теплоносителя повышается от t_1 до t_2 , а его теплосодержание изменяется от i_1 до i_2 . После сжатия теплоноситель G_X поступает на стадию растворения Н, где в результате его охлаждения и полной конденсации выделяется теплота Q_H , необходимая для проведения процесса растворения вещества F_T в растворителе P . Сконденсированный теплоноситель с параметрами точки 3

проходит дроссельный клапан ДВ. При этом его давление изменяется от p_2 до p_1 . Полученная парогазовая смесь теплоносителя снова направляется на стадию кристаллизации.

Следует отметить, что тепловые потоки Q_H и Q_O по своей величине могут численно не совпадать. Это зависит от технологических параметров исходных потоков F_T и P , их теплофизических свойств и режимов стадий растворения и кристаллизации. Поэтому для компенсации разности потоков Q_H и Q_O в контуре циркуляции теплоносителя G_X после стадии растворения следует установить теплообменник Т. Если $Q_O > Q_H$, то теплоноситель G_X после стадии растворения следует дополнительно охладить, как это показано на рис. 1. Если же $Q_O < Q_H$, то теплоноситель перед его подачей на стадию растворения следует подогреть.

Для расчёта рассматриваемого процесса разделения необходимо располагать значениями всех материальных и тепловых потоков. Эти потоки могут быть установлены с использованием уравнений материального и теплового балансов основных стадий разделения [3].

Материальный баланс стадии растворения описывается уравнениями:

$$F = P + F_T, \quad (1)$$

$$Fx_F = Px_P + F_Tx_T, \quad (2)$$

где x_F , x_P , x_T – содержание (массовая концентрация) растворённого вещества в получаемом растворе F , в используемом растворителе P и в исходном твёрдом веществе F_T .

При этом концентрация полученного раствора x_F будет равна

$$x_F = \frac{F_Tx_T + Px_P}{F_P + P} \quad (3)$$

Тепловой баланс стадии растворения, соответственно, описывается уравнением

$$F_Tc_Tt_T + Pc_Pt_P + Q_H = Fc_Ft_F + F_Tr_P, \quad (4)$$

где r_P – скрытая теплота растворения исходного вещества F_T ; c_T , c_P , c_F – теплоёмкость твёрдого вещества F_T , растворителя P и получаемого раствора F .

Из уравнения (4) можно определить количество тепла, подводимого рабочим телом на стадии растворения H ,

$$Q_H = F_T(r_P - c_Tt_T) + Fc_Ft_F - Pc_Pt_P \quad (5)$$

Зная тепловой поток Q_H , можно определить расход теплоносителя, циркулирующего в контуре теплового насоса,

$$G_X = \frac{Q_H}{i_2 - i_3} \quad (6)$$

При этом теоретическая мощность турбокомпрессора, необходимая для проведения рассматриваемого процесса, равна

$$N_T = G_X(i_2 - i_1) \quad (7)$$

Действительная же мощность компрессора составляет

$$N_D = \frac{G_X(i_2 - i_1)}{\eta_{ad}\eta_m}, \quad (8)$$

где η_{ad} и η_m – адиабатический и механический коэффициенты полезного действия компрессора.

Рассмотрим теперь стадию кристаллизации. Уравнения материального баланса для этой стадии имеют вид:

$$F = K + M; \quad (9)$$

$$Fx_F = Kx_K + Mx_M, \quad (10)$$

где x_K , x_M – массовая концентрация растворённого вещества в кристаллической фазе и маточнике.

При совместном решении уравнений (9) и (10) получается следующее выражение для расчёта выхода кристаллической фазы:

$$\varphi_K = \frac{K}{F} = \frac{K}{K + M} = \frac{x_F - x_M}{x_K - x_M} \quad (11)$$

При теоретическом анализе рассматриваемого процесса разделения нами с целью упрощения было принято, что при кристаллизации достигается полное равновесие фаз, а на стадии сепарации суспензии происходит полное отделение кристаллической фазы от маточника. При таком допущении в случае перекристаллизации веществ, не образующих твёрдые растворы с растворителем и не образующих кристаллогидраты, концентрация получаемой кристаллической фазы $x_K = 1$. Величина же равновесной концентрации жидкой фазы (маточника) x_M является однозначной функцией температуры охлаждения раствора на стадии кристаллизации t_ϕ , то есть:

$$x_M = f(t_\phi) \quad (12)$$

Если величина t_ϕ известна, то по диаграмме равновесия фаз можно определить значение концентрации x_M . Соотношение между потоком исходного раствора F и потоками K и M , отводимыми из кристаллизатора, является важным технологическим параметром любого процесса кристаллизации. Заметим, что при промышленной кристаллизации массовая доля кристаллов в получаемой суспензии (выход кристаллической фазы) φ_K обычно находится в диапазоне от 0.2 до 0.5 [1].

Тепловой баланс стадии кристаллизации описывается уравнением

$Fc_F t_F + Kr_{KP} = Kc_K t_\Phi + Mc_M t_\Phi + Q_O$, (13)
где r_{KP} – скрытая теплота кристаллизации очищенного вещества; c_M , c_K – теплоёмкость маточника и образующейся кристаллической фазы.

Используя уравнение (13), можно определить количество тепла, отводимого на стадии кристаллизации

$$Q_O = K(r_{KP} - c_K t_\Phi) - Mc_M t_\Phi + Fc_F t_F. \quad (14)$$

Для оценки эффективности процесса перекристаллизации веществ из раствора с применением теплового насоса, кроме выходов продуктов разделения и удельных затрат энергии на осуществление процесса, нами были использованы ещё два параметра: коэффициент извлечения растворённого вещества с кристаллической фазой $\eta_{из}$ и коэффициент преобразования энергии в рассматриваемом процессе ε_H .

Величину коэффициента извлечения определяем, используя выражение

$$\eta_{из} = \frac{Kx_K}{Fx_F} = \varphi_K \frac{x_K}{x_F} \quad (15)$$

Коэффициент преобразования энергии ε_H представляет собой отношение количества подводимой энергии, необходимой для проведения процесса нагрева раствора Q_H , к затратам энергии в компрессоре N_D установки с тепловым насосом [4]

$$\varepsilon_H = \frac{Q_H}{N_D}. \quad (16)$$

Используя полученные теоретические зависимости, нами был произведён анализ влияния различных факторов на процесс перекристаллизации неорганических солей (нитрата калия и карбамида) из водных растворов с использованием теплового насоса закрытого типа. В качестве рабочего тела теплового насоса был выбран фреон-12 [5]. Температура конденсации фреона в конденсаторе теплового насоса принималась равной на 5°C выше температуры раствора t_F на выходе из аппарата растворения, а температура фреона в испарителе теплового насоса принимали на 5°C ниже температуры охлаждения суспензии t_Φ в кристаллизаторе.

Первоначально было исследовано влияние на процесс перекристаллизации основных параметров стадий растворения и кристаллизации. При увеличении расхода растворителя P на стадии Н происходит закономерное понижение концентрации раствора x_F , подаваемого на стадию кристаллизации Кр, что при постоянной температуре фракционирования t_Φ приводит к снижению выхода кристаллической фазы φ_K и коэффициента извлечения целевых компонентов из растворов $\eta_{из}$. Понижение температуры охлаждения раствора на стадии кристаллизации t_Φ при постоянных значениях x_F , наоборот, приводит к увеличению φ_K и росту коэффициента извлечения $\eta_{из}$.

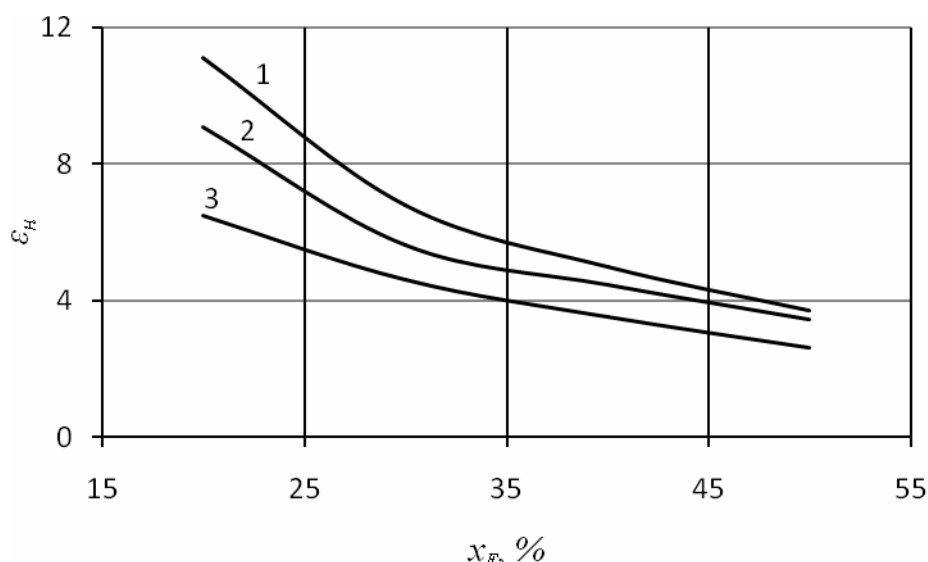


Рис. 3. Зависимость коэффициента преобразования энергии от концентрации исходного раствора (система KNO_3 -вода, $t_\Phi = 0^\circ\text{C}$): 1- $\Delta t_F = 0^\circ\text{C}$, 2- $\Delta t_F = 5^\circ\text{C}$, 3- $\Delta t_F = 15^\circ\text{C}$.

Проведённые расчёты показали, что изменение концентрации раствора x_F , его перегрев Δt_F и температура охлаждения t_Φ оказывают существенное влияние на энер-

гетические показатели рассматриваемого процесса перекристаллизации. При увеличении концентрации x_F возрастают удельные затраты тепла Q_H на стадии растворения, что

приводит к росту мощности компрессора теплового насоса N_D и расхода теплоносителя G_X . При этом с повышением x_F наблюдается снижение коэффициента преобразования энергии ε_H (рис. 3).

Определённое влияние на ход процесса разделения и его энергетические показатели оказывает перегрев раствора F , подаваемого на стадию кристаллизации, относительно его точки насыщения

$$\Delta t_F = t_F - t_H, \quad (17)$$

где t_H – температура насыщения (ликвидуса) раствора состава x_F .

Повышение Δt_F при прочих равных условиях приводит к росту затрат тепловой энергии на стадии растворения, а также к увеличению количества отводимого тепла на стадии кристаллизации. При этом, соответственно, возрастает мощность компрессора N_D и снижается коэффициент преобразования энергии (рис. 3). Поэтому процесс перекристаллизации следует проводить при

минимально возможных значениях Δt_F .

Довольно сильное влияние на энергетические показатели процесса перекристаллизации с использованием теплового насоса оказывает температура охлаждения раствора на стадии кристаллизации t_ϕ . С её повышением снижается количество отводимого тепла на стадии кристаллизации Q_O и возрастает коэффициент трансформации тепла ε_H (рис. 4). Однако при этом не следует забывать, что с ростом t_ϕ снижается выход очищенного кристаллического продукта.

Проведённые исследования показали, что при использовании теплового насоса для осуществления процесса перекристаллизации можно существенно снизить энергетические затраты на его проведение. При этом оптимальные технологические параметры, очевидно, могут быть установлены на основании технико-экономического анализа данного процесса.

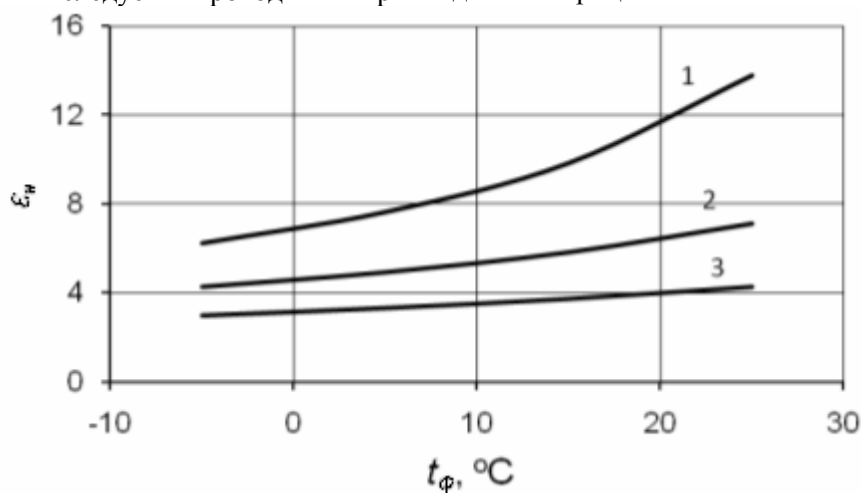


Рис. 4. Зависимость коэффициента преобразования энергии от температуры охлаждения раствора на стадии кристаллизации (система карбамид-вода, $\Delta t_F = 5^\circ\text{C}$): 1- $x_F = 50\%$; 2- $x_F = 60\%$; 3- $x_F = 70\%$.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Матусевич, Л. Н. Кристаллизация в химической промышленности / Л.Н. Матусевич. – М. : Химия, 1968. – 304 с.
2. Циклы однократной кристаллизации / Г.И. Горштейн // Труды ИРЕА. – 1951. – Вып. 20. – С. 64-77.
3. Гельперин, Н. И. Основы техники фракционной кристаллизации / Н.И. Гельперин, Г.А. Носов. – М. : Химия, 1986. – 304 с.
4. Янтовский, Е.И. Промышленные тепловые насосы / Е.И. Янтовский, Л.А. Левин. – М. : Энергоавтомиздат, 1989. – 128 с.
5. Томановская, В.Ф. Фреоны. Свойства и применение / В.Ф. Томановская, Б.Е. Коллотова. – Л. : Химия, 1970. – 200 с.