

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВАКУУМ-ВЫПАРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Г.А. Носов[@], профессор, Д.А. Попов, старший преподаватель, Д.С. Яковлев, аспирант, Т.Г. Кайралиева, студент, 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

Выполнен теоретический анализ влияния технологических параметров на ход и эффективность процесса непрерывной вакуум-выпарной кристаллизации применительно к выделению ряда веществ из их водных растворов. Установлены диапазоны изменения параметров, при которых возможно проведение данного процесса.

Ключевые слова: вакуум-выпарная кристаллизация, выделение веществ из растворов.

ANALYSIS OF INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON EFFICIENCY OF VACUUM-EVAPORATING CRYSTALLIZATION

G.A. Nosov[@], D.A. Popov, D.S. Yakovlev, T.G. Kayralieva, V.S. Zhiltsov

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

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

The theoretical analysis of influence of technological parameters on process operation and efficiency of continuous vacuum-evaporating crystallization in relation to isolation of a number of substances from their water solutions is carried out. Ranges of change of parameters at which carrying out this process is possible are established. It is shown that solution temperature before its pressure reduction, concentration of solution and pressure in a crystallizer have the strongest impact on process operation. Efficiency of process also depends on temperature depressions of solutions and physical and chemical properties of the dissolved substances.

Keywords: vacuum-evaporating crystallization, isolation of substances from solutions.

Вакуум-выпарную кристаллизацию довольно часто используют для выделения ряда солей из их водных растворов [1–4]. Данный процесс кристаллизации осуществляют без внешнего подвода тепла, производя адиабатическое испарение части растворителя при понижении давления. При этом на испарение растворителя расходуется внутренняя энергия самого раствора, что приводит к охлаждению до температуры насыщения. В результате этого пересыщение достигается как вследствие повышения концентрации раствора, так и за счет понижения температуры. Количество испаряющегося растворителя обычно составляет порядка 10–15 % от общей массы раствора [1, 5]. По сравнению с выпарной кристаллизацией данный процесс является менее энергоемким [6, 7]. При его осуществлении тепловая энергия в основном затрачивается для нагрева исходного раствора перед его дросселированием [6, 8, 9].

Вакуум-выпарные кристаллизаторы отличаются большей производительностью, поэтому их часто используют в многотоннажных производствах, например, таких как производство минеральных удобрений [1, 3, 5]. К достоинствам таких кристаллизаторов следует отнести также равномерное пересыщение раствора во всем рабочем объеме [3, 6, 8–10]. Это резко снижает вероятность инкрустации внутренних поверхностей аппарата. Отсутствие в адиабатических кристаллизаторах теплопередающих поверхностей позволяет изготавливать их из любых коррозионно-стойких материалов [6, 8, 9]. Это обстоятельство часто имеет решающее значение при выборе кристаллизационного оборудования. Такие аппараты могут работать в периодическом и непрерывном режимах [3, 4, 10–12].

Несмотря на довольно широкое использование процесса вакуум-выпарной кристаллизации, для вы-

деления веществ из их водных растворов, в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии различных технологических параметров и физико-химических свойств растворов на закономерности данного процесса. Учитывая это, нами в данной

статье был выполнен теоретический анализ влияния основных технологических параметров (температуры исходных растворов, их состава, давления и др.) на ход и эффективность вакуум-выпарной кристаллизации.

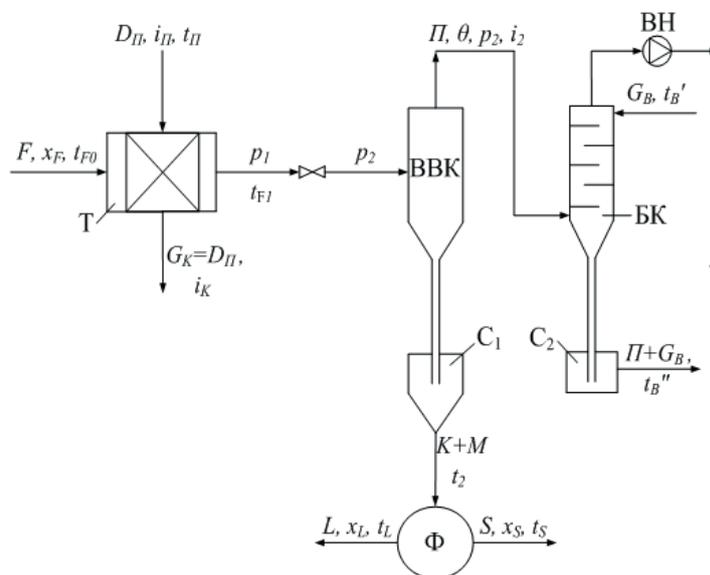


Рис. 1. Принципиальная схема установки однокорпусной вакуум-выпарной кристаллизации.

Принципиальная схема установки вакуум-выпарной кристаллизации показана на рис. 1. Исходный раствор F с концентрацией извлекаемого компонента x_F и начальной температурой t_{F0} поступает в теплообменный аппарат T , где нагревается до температуры t_{F1} . Далее раствор через дроссельный вентиль ДВ направляется в кристаллизатор ВВК. После прохождения через дроссельный вентиль давление раствора p_1 снижается до давления p_2 . В кристаллизаторе осуществляется частичное испарение растворителя Π за счет внутренней энергии самого раствора. При этом происходит охлаждение раствора до температуры t_2 . θ - температура насыщения паров растворителя Π (в данном случае насыщенного водяного пара) при давлении p_2 . Образующаяся суспензия, состоящая из кристаллов K и маточника M , по барометрической трубе кристаллизатора поступает в сборник C_1 , откуда она далее направляется на стадию сепарации Φ . Последняя может осуществляться с использованием фильтров или фильтрующих центрифуг.

При разделении суспензии кристаллическая фаза отделяется от маточника. К сожалению, полностью отделить кристаллы K от маточника M обычно не удается. Поэтому полученный кристаллический продукт S содержит некоторое количество захваченного маточника. В силу этого потоки K и S не равны между собой. При этом масса отделенного маточника L обычно несколько меньше массы маточника M , содержащейся в исходной суспензии, а масса S больше, чем масса K . Если на стадии сепарации не

происходит охлаждения или нагрева суспензии, то температуры отделенной кристаллической фазы t_S и маточника t_L равны температуре суспензии t_2 . При этом концентрации x_M и x_L будут равны между собой. Концентрация же x_S будет несколько ниже x_K из-за захвата маточника кристаллической фазой на стадии сепарации.

Вторичные пары Π покидают кристаллизатор при давлении p_2 , ниже атмосферного. Далее они так же, как и при проведении вакуумного выпаривания, поступают в барометрический конденсатор БК, где конденсируются в результате контактного теплообмена с потоком охлаждающей воды G_B . Образующийся конденсат Π вместе с охлаждающей водой G_B поступают в сборник C_2 , откуда они отводятся из установки. Для поддержания вакуума в барометрическом конденсате из него с помощью вакуум насоса ВН отсасываются неконденсирующиеся газы с некоторым содержанием паров воды.

Анализ влияния технологических параметров на возможность осуществления и эффективность проведения процесса вакуум-выпарной кристаллизации проводился нами на основе совместного рассмотрения уравнений материального и теплового балансов. Так как описание процесса вакуум-выпарной кристаллизации балансовыми уравнениями во многом совпадает с описанием процесса выпарной кристаллизации [1, 4], приведем лишь выражение для расчета количества образующейся кристаллической фазы:

$$K = F \frac{x_F c_M t_2 - x_M c_F t_1 - (x_F - x_M) i_2}{x_K c_M t_2 + (r_{kp} - c_K t_2) x_M - (x_K - x_M) i_2}, \quad (1)$$

где c_F , c_K и c_M – теплоемкости исходного раствора, кристаллической фазы и маточника; i_2 – теплосодержание вторичных паров растворителя воды; $r_{кр}$ – скрытая теплота кристаллизации растворенного вещества.

Основные затраты теплоты в процессе вакуум-выпарной кристаллизации связаны с предварительным подогревом исходного раствора F от температуры t_{F0} до температуры t_{F1} . Рассчитаем количество тепла, затрачиваемого на нагрев исходного раствора, в теплообменнике Т:

$$Q_H = Fc_F(t_{F1} - t_{F0}) \quad (2)$$

При анализе вакуум-выпарной кристаллизации нами были использованы следующие бинарные системы: $KNO_3 - H_2O$; $NaNO_3 - H_2O$; $NaCl - H_2O$ и $C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$. Все эти системы имеют диаграммы эвтектического типа. При их охлаждении не образуются твердых растворов, также не происходит образования кристаллогидратов. Параметры эвтектических точек (содержание растворенного вещества в растворе эвтектического состава x_E и температура кристаллизации эвтектики t_E) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры эвтектических точек используемых систем

Система	x_E , мас. %	t_E , °C
$KNO_3 - H_2O$	10	-2.9
$NaNO_3 - H_2O$	38	-17.7
$NaCl - H_2O$	23.1	-21.2
$C_{12}H_{22}O_{11} - H_2O$	63	-14.6

Сопоставление между собой физико-химических свойств растворов используемых веществ показало, что они довольно сильно отличаются друг от друга. Так, например, если содержание нитрата калия в растворах эвтектического состава составляет $x_E = 10\%$, то для системы вода–сахароза $x_E = 63\%$. Для систем $KNO_3 - H_2O$ и $NaNO_3 - H_2O$ растворимость солей довольно сильно зависит от температуры, а для системы $NaCl - H_2O$ растворимость слабо изменяется с повышением температуры. Используемые вещества также довольно сильно различаются по теплоте фазовых превращений. Так, для KNO_3 теплота кристаллизации $r_{кр} = 283$ кДж/кг, а для сахарозы эта величина составляет всего 70 кДж/кг. Отмеченные выше различия безусловно оказывают влияние на выход кристаллической фазы, состав получаемых маточников, затраты тепловой энергии и другие показатели вакуум-выпарной кристаллизации.

Для расчета рассматриваемого процесса кристаллизации необходимо располагать значениями t_2 , i_2 и x_M , а также знать теплоемкости исходных растворов c_F и маточников c_M . Значения t_2 и x_M можно установить, используя диаграммы равновесия фаз при условии, что мы знаем состав и температуру насыщенных растворов при давлении p_2 . Зная дав-

ление p_2 , можно также определить теплосодержание вторичных паров воды i_2 . Теплоемкости исходного раствора c_F и маточника c_M можно рассчитывать, используя правило аддитивности. Для расчетов процесса требуется также располагать данными по температурам кипения насыщенных и ненасыщенных растворов рассматриваемых веществ, а также необходимо знать концентрации насыщенных растворов при различных давлениях. Температуру кипения растворов при атмосферном давлении можно установить, используя данные о «стандартных» температурных депрессиях δ_{cm} растворенных веществ. Заметим, что из всех рассматриваемых нами систем наиболее сильно величина δ_{cm} зависит от концентрации для растворов $NaCl$, а для растворов сахарозы изменение концентрации оказывает влияние на величину δ_{cm} значительно слабее, чем для других используемых веществ.

Температуры кипения растворов при давлениях ниже атмосферного рассчитывали с использованием правила Бабо [4].

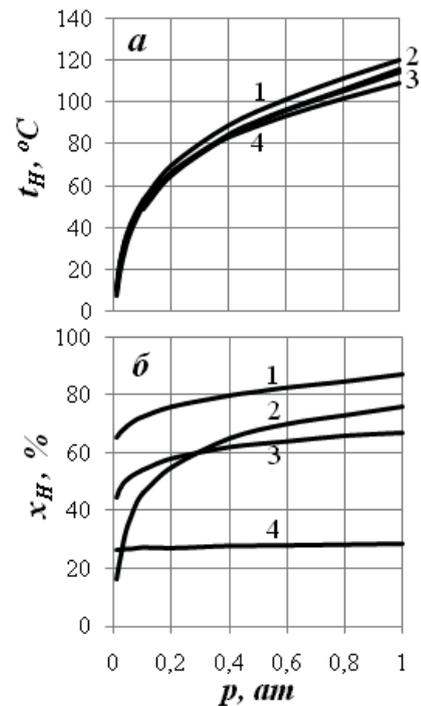


Рис. 2. Зависимости температур кипения (а) насыщенных растворов используемых веществ и их концентрации насыщения (б) от давления: 1 – $C_{12}H_{22}O_{11}$; 2 – KNO_3 ; 3 – $NaNO_3$; 4 – $NaCl$.

С понижением давления температуры кипения растворов закономерно понижаются. Экстраполируя зависимости температур кипения ненасыщенных растворов до точки пересечения с линией ликвидуса, нами были определены температуры кипения насыщенных растворов t_H и их составы x_H . На рис. 2а показаны графические зависимости температуры кипения насыщенных растворов t_H от давления. Из представ-

ленных данных видно, что при понижении давления температуры кипения насыщенных растворов так же, как и ненасыщенных растворов, для всех используемых веществ снижаются.

Зависимости концентрации насыщенных растворов x_H от давления приведены на рис. 2б. Характерно, что для системы хлорид натрия – вода концентрация насыщенного раствора x_H слабо зависит от давления, а для растворов нитрата калия, нитрата натрия и сахарозы концентрация насыщения растворов x_H в большей степени зависит от давления. Это связано с физико-химическими свойствами растворяемых солей и особенностями фазового равновесия данных систем (положениями линий ликвидуса на диаграммах равновесия фаз).

Рассмотрим теперь влияние основных технологических параметров на ход процесса вакуум-выпарной кристаллизации. Проведенные расчеты показали, что на процесс вакуум-выпарной кристаллизации сильное влияние оказывает температура нагретого раствора F перед его дросселированием t_{F1} . На рис. 3 показаны зависимости выхода кристаллической фазы K и вторичных паров II от температуры t_{F1} при различных составах исходных растворов x_F для системы KNO_3 – вода. Из представленных данных видно, что с повышением температуры t_{F1} наблюдается увеличение выхода кристаллической фазы и вторичных паров. При этом выход маточника соответственно снижается. В свою очередь, увеличение выхода кристаллической фазы с повышением температуры t_{F1} приводит к росту коэффициентов извлечения η растворенных веществ из исходных растворов. Повышение температуры t_{F1} приводит также к закономерному увеличению расхода тепловой энергии Q_H исходного раствора F от температуры t_{F0} до температуры t_{F1} и соответствующему росту расхода греющего пара $D_{гр}$, подаваемого в теплообменник Т. Примерно аналогичные же зависимости наблюдаются и при кристаллизации других используемых систем.

Приведенные исследования показали также, что диапазон возможного изменения температуры t_{F1} довольно сильно зависит от концентрации исходных растворов x_F и физико-химических свойств растворенных веществ. С повышением концентрации x_F для рассматриваемых систем интервалы возможного изменения температуры t_{F1} уменьшаются. На приведенном выше рисунке области возможной реализации процесса вакуум-выпарной кристаллизации ограничены линиями ab , bc и ac . Линия ab соответствует температурам насыщения (ликвидуса) исходных растворов соответствующих составов x_F . Линия bc соответствует подаче на стадию вакуум-выпарной кристаллизации растворов, находящихся при температуре кипения. Заметим, что положения данных линий на соответствующих графических зависимостях

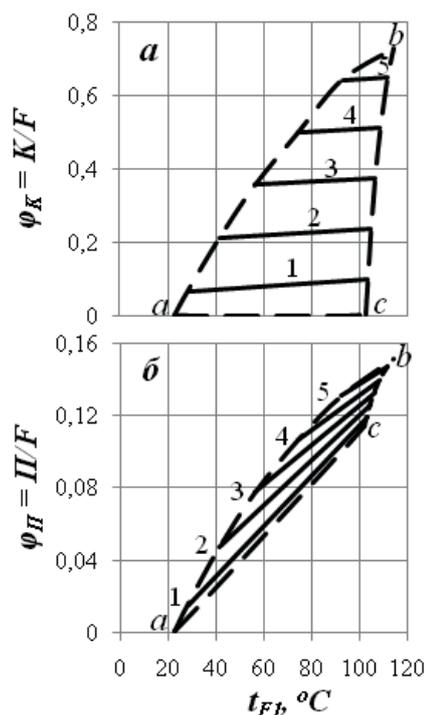


Рис. 3. Зависимости выхода кристаллической фазы (а) и вторичного пара (б) от температуры t_{F1} (система KNO_3 – вода, $t_{F0} = 20$ °С, $p_1 = 1$ атм, $p_2 = 0,025$ атм):
 1 – $x_F = 30$ %; 2 – $x_F = 40$ %; 3 – $x_F = 50$ %;
 4 – $x_F = 60$ %; 5 – $x_F = 70$ %.

нами были установлены для давления $p_1 = 1$ атм. При изменении этого давления произойдут изменения температур кипения исходных растворов, и линия bc может изменить свое положение на приведенных выше рисунках. Линия ac соответствуют параметрам процесса, при которых не достигается насыщения исходного раствора после его дросселирования и соответственно не происходит образования кристаллической фазы ($K = 0$). В данном случае происходит обычное выпаривание растворов. Максимальный выход кристаллов ϕ_K достигается в точке b , которая соответствует точке пересечения линии насыщения раствора солью и линии кипения раствора, при выбранном давлении.

На рис. 4 приведены зависимости удельных потоков ϕ_K и q_H от концентрации исходных растворов x_F при изменении температуры t_{F1} для систем сахара – вода. На этих зависимостях также обозначены границы областей возможного осуществления процесса вакуум-выпарной кристаллизации.

С увеличением концентрации исходных растворов x_F для всех рассматриваемых систем выход кристаллов ϕ_K возрастает (рис. 4а), а выход маточника ϕ_M закономерно уменьшается. Характерно, что для системы KNO_3 – вода и сахара – вода с ростом концентрации x_F выход вторичных паров ϕ_{II} несколько увеличивается, а для системы $NaCl$ – вода величина ϕ_{II} незначительно уменьшается. Это, очевидно, свя-

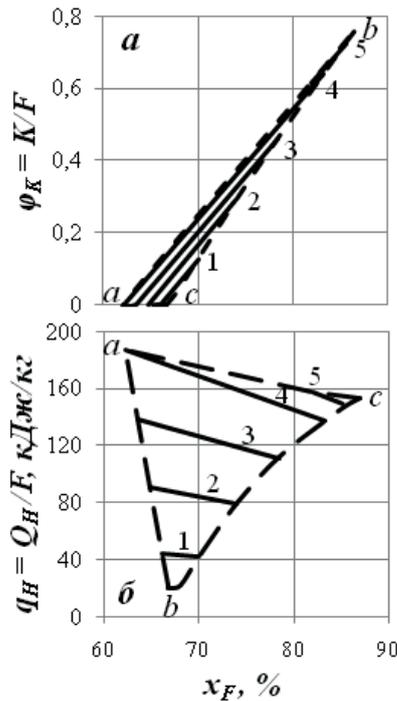


Рис. 4. Зависимости выхода кристаллической фазы (а) и удельных затрат тепла (б) от концентрации x_F (система сахара – вода, $t_0 = 20^\circ\text{C}$, $p_1 = 1 \text{ ат}$, $p_2 = 0,025 \text{ ат}$): 1 – $t_{F1} = 30^\circ\text{C}$; 2 – $t_{F1} = 40^\circ\text{C}$; 3 – $t_{F1} = 60^\circ\text{C}$; 4 – $t_{F1} = 80^\circ\text{C}$; 5 – $t_{F1} = 100^\circ\text{C}$.

зано с различной растворимостью данных веществ в воде при различных температурах. Приведенные расчеты также показали, что при повышении концентрации x_F удельные расходы тепла на нагрев исходных растворов понижаются (рис. 4б). Одной из причин этого является снижение теплоемкости растворов при повышении в них содержания солей.

Довольно сильное влияние на ход процесса вакуум-выпарной кристаллизации оказывает давление в вакуум-выпарном кристаллизаторе p_2 . С его повышением выход кристаллической фазы ϕ_K и вторичных паров уменьшается (рис. 5). Соответственно, с ростом p_2 повышается выход маточника. Из представленных данных видно: что с понижением исходной концентрации растворов x_F для проведения процесса вакуум-выпарной кристаллизации требуются более низкие значения давления в кристаллизаторе p_2 . Линия *a* на представленных графических зависимостях соответствуют подаче растворов заданной концентрации x_F при t_{F1} равной температуре кипения. Линия *b* на рис. 5б соответствуют выходу вторичных паров ϕ_{II} при $\phi_K = 0$. В этом случае при дросселировании растворов, несмотря на образование вторичных паров, в кристаллизаторе не достигается пересыщения раствора. Положение этих линий зависит от растворимости веществ и температурных депрессий растворов.

Изменение давления p_2 оказывает также определенное влияние на области возможного протекания

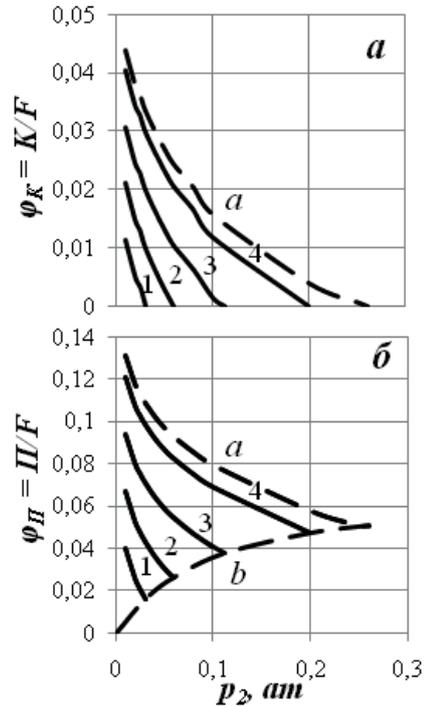


Рис. 5. Зависимости выхода кристаллической фазы (а) и вторичного пара (б) от давления p_2 (система NaCl – вода, $t_{F0} = 20^\circ\text{C}$, $p_1 = 1 \text{ ат}$, $x_F = 26 \%$): 1 – $t_{F1} = 40^\circ\text{C}$; 2 – $t_{F1} = 60^\circ\text{C}$; 3 – $t_{F1} = 80^\circ\text{C}$; 4 – $t_{F1} = 100^\circ\text{C}$.

вакуум-выпарной кристаллизации. С увеличением давления p_2 области возможного протекания процесса вакуум-выпарной кристаллизации при прочих равных условиях существенно сужаются, а при определенных значениях p_2 осуществление данного процесса становится невозможным.

Список литературы:

1. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М.: Химия, 1968. 304 с.
2. Бемфорт А.В. Промышленная кристаллизация. М.: Химия, 1969. 240 с.
3. Mullin J.W. Crystallization: 4th ed. Oxford: Heinemann, 2001. 594 p.
4. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. [и др.] Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс. М.: Теренвиф, 2015. 1760 с.
5. Понаморенко В.Г., Ткаченко К.П., Курлянд Ю.А. Кристаллизация в псевдооживленном слое. Киев: Техника, 1972. 131 с.
6. Myerson A.S. Handbook of industrial crystallization: 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2002. 313 p.
7. Meyers R.A. Crystallization Processes / in Encyclopedia of physical science and technology: 3rd ed. NY: Academic Press. V. 4, 2002. 839 p.
8. Gnielinski V., Mersmann A., Thurner F. Verdampfung, kristallisation, trocknung. Wiesbaden:

Vieweg & Sohn, 1993. 262 p.

9. Beckmann W. Crystallization: basic concepts and industrial applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013. 346 p.

10. Tung Hsien-Hsin, Paul E.L., Midler M., McCauley J.A. Crystallization of organic compounds: an industrial perspective: 1st. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009. 290 p.

11. Mersmann A. Crystallization technology handbook: 2nd. ed. NY: Marcel Dekker, Inc., 2001. 832 p.

12. Mersmann A., Kind M., Stichlmair J. Thermal separation technology: principles, methods, process design. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. 675 p.

References:

1. Matusevich L.N. Kristallisaziya is rastvorov v khimicheskoy promyshlennosti [Crystallization from solutions in chemical industry]. Moscow: Chemistry, 1968, 304 p. (in Russ.).

2. Bemfort A.V. Promyshlennaya kristallisaziya [Industrial crystallization]. Moscow: Chemistry, 1969, 240 p. (in Russ.).

3. Mullin J.W. Crystallization. Oxford: Heinemann, 2001, 594 p.

4. Aynstein V.G., Zakharov M.K., Nosov G.A., etc. Prozesy i apparaty khimicheskoy tehnologii [Chemical

engineering. General course]. Moscow: Terenvif, 2015, 1760 p. (in Russ.).

5. Ponamorenko V.G., Tkachenko K.P., Kuryand Yu.A. Kristallisaziya v psevdooigennom sloe [Crystallization in a fluidized layer]. Kiev: Technika, 1972. 131 p. (in Russ.).

6. Myerson A.S. Handbook of industrial crystallization: 2nd ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2002. 313 p.

7. Meyers R.A. Crystallization Processes / in Encyclopedia of physical science and technology: 3rd. ed. NY: Academic Press. V. 4, 2002. 839 p.

8. Gnielinski V., Mersmann A., Thurner F. Verdampfung, kristallisation, trocknung. Wiesbaden: Vieweg & Sohn, 1993. 262 p.

9. Beckmann W. Crystallization: basic concepts and industrial applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2013. 346 p.

10. Tung Hsien-Hsin, Paul E.L., Midler M., McCauley J.A. Crystallization of organic compounds: an industrial perspective: 1st. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2009. 290 p.

11. Mersmann A. Crystallization technology handbook: 2nd. ed. NY: Marcel Dekker, Inc., 2001. 832 p.

12. Mersmann A., Kind M., Stichlmair J. Thermal separation technology: principles, methods, process design. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. 675 p.