

## РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ПУТЕМ СОЧЕТАНИЯ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И НЕПРЕРЫВНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ

Г.А. Носов\*, профессор, В.И. Бельская, ассистент, 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

**Р**ассмотрены некоторые варианты разделения бинарных эвтектикообразующих смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и непрерывной дистилляции с применением тепловых насосов. Показано, что использование компрессионных тепловых насосов позволяет существенно снизить затраты энергии на процесс разделения.

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

Для разделения и очистки веществ от примесей широко используются различные массообменные процессы (абсорбция, дистилляция, ректификация, кристаллизация, экстракция и др.) [1]. Однако все эти процессы не являются универсальными. Каждый из них имеет свою ограниченную область технического возможного или экономически целесообразного применения [1–3]. Большая часть этих ограничений связана с наличием на диаграммах равновесия фаз особых точек (азеотропных, эвтектических, перитектических и т.п.), а также особых областей (ограниченной взаимной растворимости компонентов, термического разложения, химического взаимодействия компонентов и др.). При этом на эффективность разделения сильное влияние оказывают также физико-химические свойства компонентов смеси: температуры плавления и кипения, давление паров над жидкой и твердой фазами, взаимная растворимость компонентов в жидком и твердом состояниях, сорбционная способность, вязкость и др.

Границы возможного разделения могут быть существенно расширены при сочетании двух или нескольких массообменных процессов в единой технологической схеме разделения [1, 2, 4, 5]. Такое сочетание уже сейчас довольно часто используется для разделения и очистки целого ряда веществ. С повышением требований к чистоте получаемых продуктов и непрерывным увеличением ассортимента выпускаемой химической продукции различные комбинированные процессы, несомненно, получают еще более широкое распространение.

В данной статье рассмотрены особенности разделения бинарных эвтектикообразующих смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации и непрерывной дистилляции. При таком разделении, как и в случае большинства сопряженных массообменных процессов, имеет место целый ряд возможных вариантов разделения [1, 6, 7], один из которых показан на рис. 1.

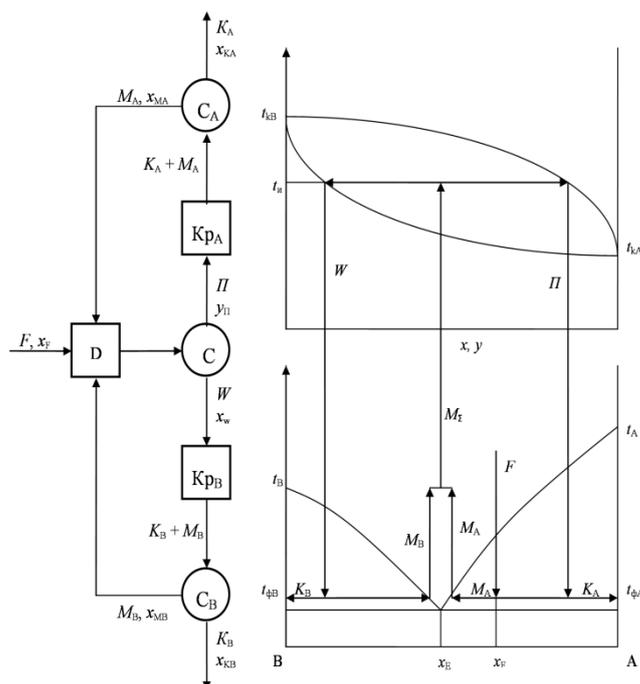


Рис. 1. Принципиальная схема разделения и его изображение на диаграммах равновесия фаз при использовании дистилляции и двух стадий кристаллизации (вариант 1).

В данном варианте исходная смесь  $F$  с концентрацией  $x_F$  легколетучего компонента  $A$  первоначально подается на стадию дистилляции  $D$ , где она нагревается до температуры  $t_i$ . В результате этого происходит ее частичное испарение. При этом образуется пар  $\Pi$  с концентрацией  $y_\Pi$  и жидкая фаза (кубовый остаток)  $W$  с концентрацией  $x_w$ . После сепарации  $C$  паровая фаза  $\Pi$  направляется на стадию кристаллизации  $Кр_A$ , а жидкая фракция подается на стадию кристаллизации  $Кр_B$ , где они охлаждаются до температур  $t_{fA}$  и  $t_{fB}$  соответственно. На стадии  $Кр_A$  образуется кристаллическая фаза  $K_A$  (практически чистый компонент  $A$ ) и маточник  $M_A$ . Кристаллическая фаза  $K_A$  отбирается в качестве одного из целевых продуктов, а маточник  $M_A$  возвращается на стадию дистилляции  $D$ . Аналогично

на стадии  $Kp_B$  получают кристаллическая фаза  $K_B$ , которая представляет собой практически чистый компонент  $B$  и маточник  $M_B$ . Последний, так же как и маточник  $M_A$ , возвращается на стадию дистилляции, а кристаллическая фракция  $K_B$  отбирается в качестве второго целевого продукта.

Кроме описанного выше возможен и ряд других вариантов сопряженного разделения. Так, исходная смесь в зависимости от ее состава может первоначально подаваться на одну из стадий кристаллизации. Возможны также варианты, в которых один из конечных продуктов получается на стадии кристаллизации, а другой – на стадии дистилляции. При этом исходную смесь можно подавать на стадию кристаллизации или же на стадию дистилляции [6, 7].

На рис. 2 показан вариант разделения, в котором продукт, обогащенный компонентом  $B$ , получается путем кристаллизации на стадии  $Kp_B$ , а продукт, обогащенный компонентом  $A$ , получается в парообразном виде  $\Pi$  на стадии дистилляции  $D$ . При этом исходная смесь  $F$  подается на стадию кристаллизации  $Kp_B$ .

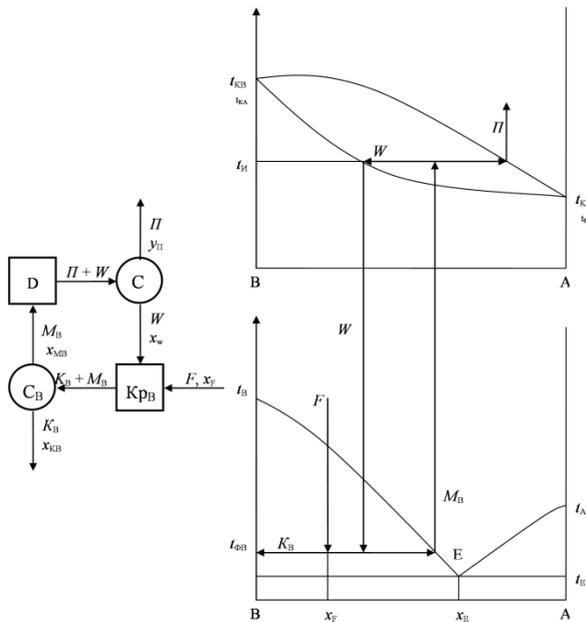


Рис. 2. Принципиальная схема разделения и его изображение на диаграммах равновесия фаз при использовании дистилляции и одной стадии ректификации (вариант 2).

Используя сочетание процессов фракционной кристаллизации и дистилляции, можно производить разделение эвтектикообразующих смесей с получением практически чистых компонентов. Выбор варианта разделения конкретных смесей зависит от их состава, а также от их физико-химических свойств (температур кипения и кристаллизации компонентов, положения точки эвтектики на диаграммах равновесия фаз, относительной

летучести компонентов и др. факторов). Методика выбора оптимальных вариантов и их параметров описана в работах [6, 7].

Следует отметить, что использование описанных выше вариантов комбинированного разделения связано со значительными энергетическими затратами. При дистилляции необходимо подводить теплоту, необходимую для нагрева и частичного испарения разделяемой смеси и рециркулирующих маточников. При проведении стадий кристаллизации требуется производить охлаждение исходной смеси, а также осуществлять конденсацию паров дистиллята  $\Pi$  и проводить охлаждение потоков  $\Pi$  и  $W$  перед их подачей на стадии кристаллизации  $Kp_A$  и  $Kp_B$ .

Анализ рассматриваемых вариантов применительно к разделению ряда органических смесей показал [6, 7], что затраты энергии, связанные с их проведением, могут быть снижены на 20–30% при организации рекуперативного теплообмена между входящими и отводимыми потоками, а также между рециркулирующими потоками маточников, дистиллята и кубового остатка.

Эффективность рекуперативного теплообмена может быть еще больше повышена при использовании тепловых насосов открытого или закрытого типа для изменения температурных потенциалов потоков [8]. На рис. 3 показана принципиальная схема разделения для варианта 2, в которой используется тепловой насос закрытого типа.

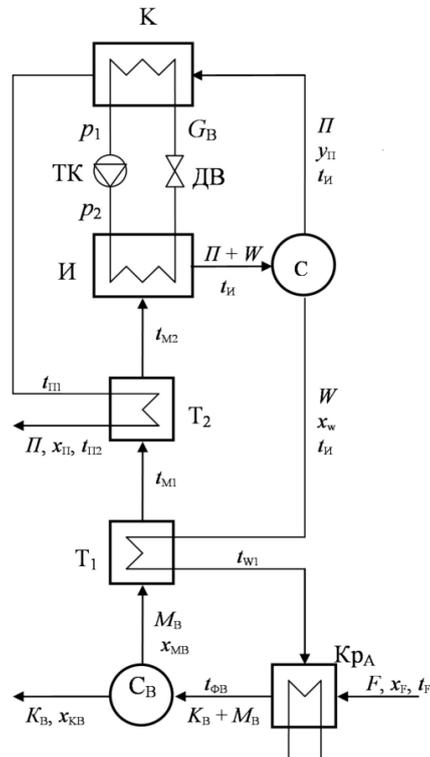


Рис. 3. Принципиальная схема разделения с использованием теплового насоса закрытого типа для варианта 2.

В данном случае частичное испарение маточника на стадии дистилляции в испарителе И осуществляется за счет теплоты конденсации паров дистиллята  $\Pi$  в конденсаторе К теплового насоса, в замкнутом контуре которого циркулирует промежуточный теплоноситель  $G_B$ . При этом в конденсаторе при давлении  $p_1$  происходит теплообмен между конденсирующимися парами дистиллята и испаряющимся теплоносителем. Выходящие из конденсатора пары теплоносителя  $G_B$  сжимаются компрессором ТК до давления  $p_2$ . При этом повышается их температурный потенциал. Далее сжатые пары теплоносителя подаются в испаритель И, где в результате их конденсации при давлении  $p_2$  производится нагрев и частичное испарение маточника  $M_B$ . Сконденсированный теплоноситель на выходе из испарителя проходит дроссельный вентиль ДВ, в результате чего его давление снижается от  $p_2$  до  $p_1$ . Затем жидкий теплоноситель снова подается в конденсатор К.

Для снижения расхода тепла в испарителе теплового насоса  $Q_{И}$  маточник  $M_B$  перед его подачей в испаритель первоначально подогревается в теплообменнике  $T_1$  потоком кубового остатка  $W$  от температуры  $t_{ФВ}$  до температуры  $t_{M1}$ , а затем в теплообменнике  $T_2$  он нагревается от  $t_{M1}$  до  $t_{M2}$  сконденсированным потоком дистиллята  $\Pi$ . Организация рекуперативного теплообмена между потоками  $M_B$  и  $W$  позволяет также заметно снизить количество тепла  $Q_{КВ}$ , отводимого на стадии кристаллизации  $K_B$ .

Проанализируем более подробно энергетическую эффективность описанного выше варианта разделения. Для расчета тепловых затрат на различных стадиях разделения необходимо прежде всего установить величины потоков  $K_B$ ,  $M_B$ ,  $\Pi$  и  $W$ .

Из уравнений материального баланса всей установки легко установить выход продуктов разделения:

$$K_B = \frac{y_{\Pi} - x_F}{y_{\Pi} - x_{КВ}}; \quad (1)$$

$$\Pi = F - K_B, \quad (2)$$

где  $y_{\Pi}$ ,  $x_{КВ}$  – содержание легколетучего компонента в дистилляте  $\Pi$  и кристаллической фазе  $K_B$ .

Используя уравнение материального баланса стадии кристаллизации, найдем выход маточника  $M_B$  и кубового остатка  $W$ :

$$M_B = \frac{K_B(x_W - x_{КВ}) - F(x_W - x_F)}{x_{MБ} - x_W}; \quad (3)$$

$$W = K_B + M_B - F, \quad (4)$$

где  $x_W$ ,  $x_{MБ}$  – содержание легколетучего компонента в потоках  $W$  и  $M_B$ .

Количество тепла, отводимого на стадии кристаллизации  $K_B$ , можно установить из уравнения теплового баланса данной стадии:

$$Q_{КВ} = Fc_F t_F + Wc_W t_{W1} + K_B (r_{КВ} - c_{КВ} t_{ФВ}) - M_B c_{MБ} t_{ФВ}, \quad (5)$$

где  $t_{W1}$  – температура потока  $W$  после теплообменника  $T_1$ ;  $c_F$ ,  $c_W$ ,  $c_{КВ}$ ,  $c_{MБ}$  – теплоемкости исходной смеси  $F$ , кубового остатка  $W$ , кристаллической фазы  $K_B$  и маточника  $M_B$ ;  $r_{КВ}$  – теплота кристаллизации компонента  $B$ .

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

$$Q_{И} = \Pi i_{\Pi} + Wc_W t_{И} - M_B c_{MБ} t_{M2}, \quad (6)$$

где  $i_{\Pi}$  – энтальпия паров  $\Pi$ .

Температуры маточника  $t_{M1}$  и  $t_{M2}$  можно установить из тепловых балансов теплообменников  $T_1$  и  $T_2$ :

$$t_{M1} = t_{ФВ} + \frac{Wc_W(t_{И} - t_{W1})}{M_B c_{MБ}}; \quad (7)$$

$$t_{M2} = t_{M1} + \frac{\Pi c_{\Pi}(t_{И} - t_{\Pi1})}{M_B c_{MБ}}, \quad (8)$$

где  $t_{\Pi1}$  и  $t_{\Pi2}$  – температура дистиллята  $\Pi$  на выходе из конденсатора теплового насоса и после теплообменника  $T_2$ .

Количество тепла, выделяющееся при конденсации паров  $\Pi$  в конденсаторе теплового насоса, составляет:

$$Q_{\Pi} = \Pi r_{\Pi}, \quad (9)$$

где  $r_{\Pi}$  – теплота конденсации паров  $\Pi$ .

Расход промежуточного теплоносителя  $G_B$  теплового насоса зависит от количества подводимого тепла  $Q_{И}$  в испарителе И

$$G_B = \frac{Q_{И}}{i_2 - i_3}, \quad (10)$$

где  $i_2$  и  $i_3$  – энтальпии промежуточного теплоносителя на входе и выходе из испарителя И.

Заметим, что значения энтальпии  $i_2$  и  $i_3$  можно определять, используя диаграмму состояния  $p - i$  выбранного промежуточного теплоносителя (рис. 4). При этом выбор промежуточного теплоносителя теплового насоса, а также значения давлений  $p_1$  и  $p_2$ , зависят от температур испарения разделяемых смесей.

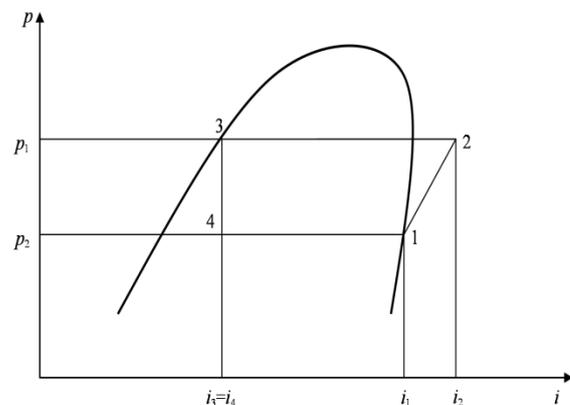


Рис. 4. Изображение цикла работы теплового насоса с замкнутым контуром циркуляции промежуточного теплоносителя на диаграмме состояния  $p - i$ .

Мощность компрессора теплового насоса можно установить, используя зависимость [6]:

$$N = \frac{G_B(i_2 - i_1)}{\eta_{AD}\eta_M}, \quad (11)$$

где  $i_1$  и  $i_2$  – энтальпии насыщенных паров промежуточного теплоносителя при давлении  $p_1$  и перегретых (сжатых) паров при давлении  $p_2$ ;  $\eta_{ад}$  и  $\eta_m$  – адиабатический и механический КПД компрессора.

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

$$\varepsilon_{П} = \frac{Q_{И}}{N} = \frac{i_2 - i_3}{i_2 - i_1} \eta_{AD}\eta_M, \quad (12)$$

При оценке энергетической эффективности нами также был использован удельный расход условного топлива, необходимый для проведения сравниваемых вариантов разделения [8]:

$$b_0 = \frac{b_3 N}{b_T Q_{И}} = \frac{b_3(i_2 - i_1)}{b_T(i_2 - i_3)\eta_{AD}\eta_M}, \quad (13)$$

где  $b_3$  и  $b_T$  – затраты условного топлива на производство одного киловатта электрической и тепловой энергии.

Используя получаемые расчетные зависимости, нами был проведен анализ процесса разделения бинарной смеси бензол – нафталин с использованием варианта, схема которого приведены на рис. 3. Для данной смеси  $x_E = 91\%$  бензола  $t_E = -3.5^\circ\text{C}$ . В качестве промежуточного теплоносителя использовали воду.

Приведенные расчеты показали, что при постоянной исходной концентрации  $x_F$  и постоянной температуре нагрева смеси на стадии дистилляции  $t_{И}$  изменение температуры охлаждения смеси на стадии кристаллизации  $t_{ФВ}$  практически не влияет на выход продуктов разделения  $K_B$  и  $П$ . В то же время изменение данной температуры оказывает довольно сильное влияние на рециркулирующие потоки маточника  $M_B$  и кубового остатка  $W$ , а также на энергетические показатели разделения. При этом с повышением температуры  $t_{ФВ}$  выход маточника  $M_B$  первоначально изменяется незначительно (рис. 5,а). Однако при приближении данной температуры к температуре ликвидуса  $t_{Л}$  кубового остатка  $W$  количество маточника  $M_B$ , поступающего со стадии кристаллизации на стадию дистилляции, резко возрастает.

Это, в свою очередь, приводит к повышению расхода тепла  $Q_{И}$ , затрачиваемого на испарение маточника (рис. 5,б), расхода промежуточного теплоносителя  $G_B$  и мощности компрессора теплового насоса  $N$  (рис. 6,а). При этом также увеличивается относительный расход условного топлива  $b_0$  (рис. 6,б) и снижается значение коэффициента преобразования энергии  $\varepsilon_{П}$ .

Изменение температуры  $t_{И}$  на стадии испарения также оказывает сильное влияние на показатели рассматриваемого варианта сопряженного разделения.

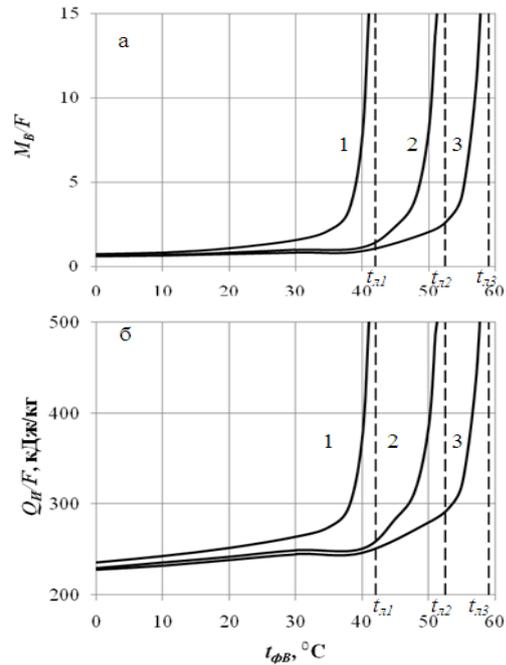


Рис. 5. Зависимости выхода маточника (а) и количества тепла, подводимого на стадии дистилляции, (б) от температуры охлаждения смеси на стадии кристаллизации ( $x_F = 50\%$  бензола,  $t_F = 65^\circ\text{C}$ ): 1 –  $t_{И} = 100^\circ\text{C}$ ; 2 –  $t_{И} = 110^\circ\text{C}$ ; 3 –  $t_{И} = 120^\circ\text{C}$ .

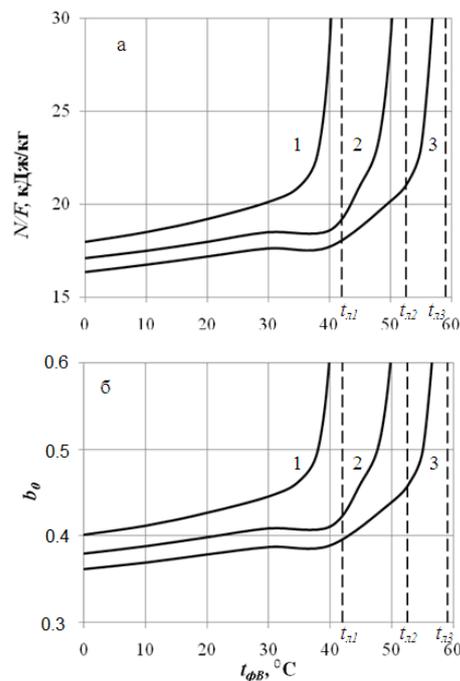


Рис. 6. Зависимость удельной мощности компрессора (а) и относительно расхода условного топлива (б) от температуры охлаждения смеси на стадии кристаллизации ( $x_F = 50\%$  бензола,  $t_F = 65^\circ\text{C}$ ): 1 –  $t_{И} = 100^\circ\text{C}$ ; 2 –  $t_{И} = 110^\circ\text{C}$ ; 3 –  $t_{И} = 120^\circ\text{C}$ .

При повышении данной температуры выход дистиллята  $W$  несколько возрастает, а выход кристаллической фазы  $K_B$  соответственно снижается. Более сильное влияние изменение температуры  $t_H$  оказывает на расход рециркулирующих потоков кубового остатка  $W$  и маточника  $M_B$ . При приближении температуры  $t_H$  к температуре начала кипения маточника расход  $W$  резко возрастает. Это, в свою очередь, приводит к увеличению потока маточника и расходу тепла на стадии испарения  $Q_H$ , а также мощности компрессора теплового насоса  $N$ .

При повышении исходной концентрации разделяемой смеси  $x_F$  наблюдается закономер-

ное увеличение выхода кристаллической фазы. При этом количество тепла на стадии кристаллизации снижается, а тепловая нагрузка на стадии испарения растет.

В таблице приведены сравнительные показатели процесса для одного из режимов разделения. Из представленных данных видно, что при организации рекуперативного теплообмена между потоками расход условного топлива снижается примерно на 30% по сравнению с обычным процессом разделения. Если к тому же использовать тепловой насос, то расход условного топлива снижается почти в 3 раза.

Показатели процесса разделения смеси бензол–нафталин  
( $F = 1$  кг/с,  $x_F = 50\%$  бенз.,  $t_H = 120$  °С,  $t_F = 65$  °С)

Вариант процесса	Расход условного топлива $b_T$ , кг/с
Процесс без рекуперации тепла и без использования теплового насоса	$13.1 \times 10^{-3}$
Процесс с рекуперацией тепла	$9.5 \times 10^{-3}$
Процесс с рекуперацией тепла и с использованием теплового насоса	$3.42 \times 10^{-3}$

#### 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., Фролова 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., Фролова 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., Мясоedenков 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. Конде Шейк Мохаммед. Разделение бинарных смесей путем сочетания процессов дистилляции, ректификации и фракционной кристаллизации : дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1992. 202 с.
8. Янтовский Е.И., Левин Л.А. Промышленные тепловые насосы. М.: Энергоиздат, 1989. 128 с.

## SEPARATION OF MIXTURES BY A COMBINATION OF CRYSTALLIZATION AND CONTINUOUS DISTILLATION PROCESSES USING HEAT PUMPS

G.A. Nosov<sup>@</sup>, V.I. Bel'skaya, V.S. Zhil'tsov

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

<sup>@</sup>Corresponding author e-mail: nosovga@mail.ru

Some variants of separation of binary eutectic mixtures by combining the processes of fractional crystallization and continuous distillation with using heat pumps are considered. Influence of technological parameters on the yield and energy efficiency of the process in relation to the separation of a binary mixture of benzene and naphthalene is analyzed. It is shown that use of compression heat pumps can significantly reduce energy costs for the separation process.

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