ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 532.785: 66.065.5

ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТА ДВУХКОРПУСНОЙ ВАКУУМ-ВЫПАРНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Г.А. Носов, заведующий кафедрой, В.И. Сорокина, аспирант, Ю.О. Терехова, студент

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина
МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: nosovga@mail.ru

Рассмотрена методика расчета двухкорпусной установки для вакуум-выпарной кристаллизации, при проведении которой в первом корпусе установки производится концентрирование исходного раствора путем его упаривания, а во втором корпусе осуществляется процесс выпарной кристаллизации.

A technique for calculating a two-case vacuum-evaporating crystallization installation was considered. The first case of the installation it is used for concentrating the initial solution by its evaporation. The second case is used for evaporating crystallization. Thus, secondary steams of the evaporating device are used for crystallizer heating.

Ключевые слова: *выпаривание, выпарная кристаллизация, кристаллизация из растворов.*

Key words: *evaporation, evaporating crystallization, crystallization from solutions.*

Для выделения различных веществ из водных растворов часто применяется процесс выпарной кристаллизации [1–4]. Его выгодно использовать для веществ, растворимость которых мало зависит от температуры и для веществ, обладающих обратной растворимостью. При осуществлении данного процесса пересыщение раствора достигается в результате частичного испарения растворителя (воды).

Процесс выпарной кристаллизации, так же как процесс обычного выпаривания, может проводиться при нормальном и избыточном давлении, или же под вакуумом. В последнем случае вакуум-кристаллизационные установки обычно снабжаются барометрическим конденсатором [1, 2].

По своей конструкции выпарные кристаллизаторы практически не отличаются от обычных выпарных аппаратов. Так же как и выпарные аппараты, они снабжаются греющими камерами. Последние бывают с внутренними и внешними контурами циркуляции упариваемого раствора [1, 2, 5]. Отличительной особенностью выпарных кристаллизаторов является лишь наличие у них секции отделения кристаллов от маточника (секции осветления маточника) перед его подачей в греющую камеру.

Исходный раствор обычно подается в выпарной кристаллизатор в ненасыщенном состоянии. При этом тепло, подводимое в греющей камере, частично затрачивается на упаривание раствора до насыщенного состояния, а частично – на образование паров растворителя в процессе самой кристаллизации. В силу этого тепловая нагрузка выпарных кристаллизаторов, а, следовательно, площадь теплопередающих поверхностей и их габариты сильно зависят от концентрации исходного раствора. В случае выделения веществ из разбавленных растворов перед их подачей часто производят их предварительное упаривание.

Как известно [1–4], на проведение процесса выпарной кристаллизации затрачивается довольно значительное количество тепловой энергии. Одним из эффективных способов снижения энергоемкости рассматриваемого процесса является использование тепловых насосов при его проведении [6–8]. В этом случае обогрев выпарных кристаллизаторов производится сжатыми вторичными парами.

В данной работе нами рассмотрен процесс выпарной кристаллизации с предварительным упариванием исходного раствора, в котором обогрев кристаллизатора осуществляется вторичными парами, образующимися на стадии выпаривания. Данный процесс возможен, если давление в выпарном аппарате будет выше, чем давление в выпарном кристаллизаторе. Использование такого процесса также позволяет достичь снижения энергетических затрат на его проведение.

Принципиальная схема установки двух стадий выпарной кристаллизации показана на рис. Исходный ненасыщенный раствор F с концентрацией x_F при температуре t_F поступает в трубное пространство выпарного аппарата ВА, обогреваемого греющим паром D с давлением p_{n1}. Давление в выпарном аппарате p_1. При этом температура кипения раствора равна t_1. Образующиеся вторичные пары W_1 с температурой θ_1 подаются в греющую камеру выпарного кристаллизатора ВК.

Упаренный раствор F_1 с концентрацией x_1 из выпарного аппарата направляется в кристаллизатор. В последнем происходит его дальнейшее выпаривание при давлении p_2 за счет теплоты, выделяющейся при конденсации вторичного пара, получаемого на стадии выпаривания. Температура кипения раствора в кристаллизаторе равна t_2. В результате отгонки растворителя раствор достигает пересыщенного состояния, и в аппарате происходит процесс кристаллизации. Образующийся при этом вторичный пар W_2 с температурой θ_2 поступает в барометрический кон-

денсатор смешения БК, где он, контактируя с водой G_B, конденсируется и через барометрическую трубу отводится из установки. Неконденсирующиеся газы, как и при многокорпусном выпаривании, отсасываются из барометрического конденсатора вакуум-насосом ВН.

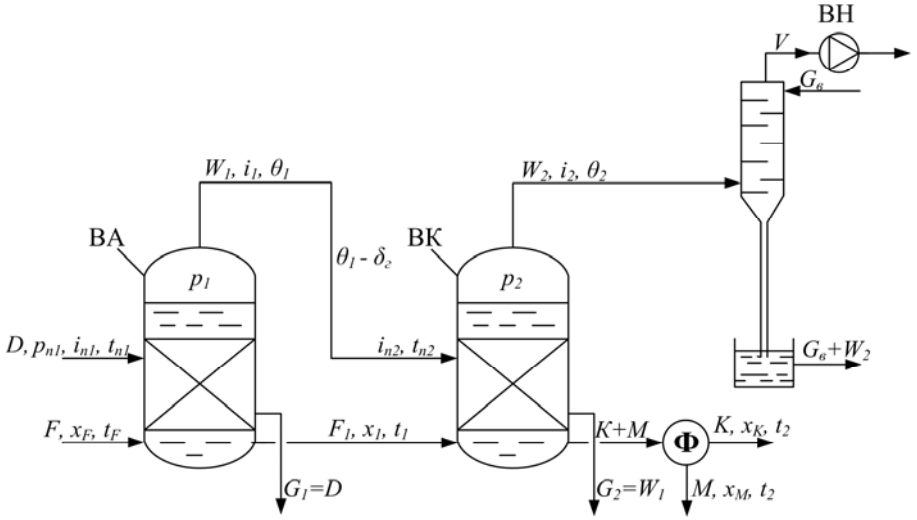

Рис. Принципиальная схема установки двухкорпусной вакуум-выпарной кристаллизации.

Образующаяся кристаллическая суспензия, состоящая из кристаллической фазы K и маточника M, выводится из кристаллизатора и направляется на стадию сепарации Ф, где производится отделение кристаллической фазы от маточника.

Материальный баланс стадии выпаривания рассматриваемого процесса описывается уравнениями [9]:

$$F = F_1 + W_1 \qquad (1)$$

$$Fx_F = F_1 x_1 + W_1 x_W, \qquad (2)$$

где x_W – содержание растворимого вещества во вторичном паре W_1.

Если принять, что летучесть растворенного вещества мала, то

$$x_W = 0. \qquad (3)$$

С учетом допущения (3) уравнение (2) будет иметь вид

$$Fx_F = F_1 x_1. \qquad (4)$$

При совместном рассмотрении уравнений (1) и (4) получается следующая зависимость для выхода вторичных паров на стадии выпаривания

$$W_1 = F\left(1 - \frac{x_F}{x_1}\right). \qquad (5)$$

Для стадии кристаллизации уравнения материального баланса имеют вид:

$$F_1 = K + M + W_2, \qquad (6)$$

$$F_1 x_1 = K x_K + M x_M + W_2 x_W. \qquad (7)$$

При совместном решении уравнений (6) и (7) с учетом допущения (3) получается следующая зависимость для расчета выхода кристаллов на стадии кристаллизации

$$K = \frac{F_1(x_1 - x_M) + W_2 x_M}{x_K - x_M}. \qquad (8)$$

Если принять, что на стадии кристаллизации достигается полное равновесие фаз, то концентрация маточника x_M будет равна содержанию растворенного вещества в насыщенном растворе x_H. При этом величину x_H можно определить по диаграмме равновесия фаз (или по кривой растворимости) рассматриваемой системы при температуре кипения раствора t_2 в выпарном кристаллизаторе [1, 9]. В свою очередь, температура t_2 зависит от давления в кристаллизаторе p_2 и температурной депрессии δ_2 насыщенного раствора с концентрацией x_H.

С учетом выше сказанного выражение (8) можно представить в виде

$$K = \frac{F_1(x_1 - x_H) + W_2 x_H}{x_K - x_H}. \qquad (9)$$

Заметим также, что в случае образования кристаллов безводных солей $x_K = 1$. При образовании кристаллогидратов содержание в них соли можно определить, используя зависимость [1, 6]

$$x_K = \frac{M_c}{M_{кг}}, \qquad (10)$$

где M_c и $M_{кг}$ – молекулярные массы растворенного вещества и образующегося кристаллогидрата.

При расчете выпарной кристаллизации удобно задаваться определенным соотношением между потоками кристаллической фазы и маточника [6]

$$K = bM. \qquad (11)$$

С использованием этого соотношения из уравнения (7) при допущении $x_W = 0$ и $x_M = x_H$ получается также зависимость для расчета выхода кристаллической фазы

$$K = F_1 \frac{bx_1}{bx_K + x_H}. \qquad (12)$$

При совместном рассмотрении зависимостей (9) и (12) можно определить количество вторичных паров, образующихся на стадии кристаллизации

$$W_2 = F_1\left(1-\frac{(b+1)x_1}{bx_K + x_H}\right). \qquad (13)$$

Общее количество выпаренной воды для всего процесса разделения составляет

$$W = W_1 + W_2 . \qquad (14)$$

Подставляя в уравнение (14) значения W_1 и W_2 из выражений (5) и (13) получается следующая зависимость для суммарного количества выпаренной воды:

$$W = F\left(1-\frac{(b+1)x_F}{bx_K + x_H}\right). \qquad (15)$$

Из выражения (15) видно, что суммарное количество выпаренной воды на стадиях выпаривания и выпарной кристаллизации зависит от концентрации исходного раствора x_F, концентрации маточника $x_M = x_H$ и принятого соотношения между выходами кристаллической и жидкой фазами (маточником) $b=K/M$. Количество же выпаренной воды на стадиях простого выпаривания W_1 и выпарной кристаллизации W_2 к тому же сильно зависят от промежуточных концентраций x_1 раствора F_1. При изменении этой концентрации соответственно будет изменяться количество тепла, подводимого в выпарном аппарате Q_B и выпарном кристаллизаторе Q_K. От величины x_1 будут также зависеть площади теплообменных поверхностей выпарного аппарата и кристаллизатора.

Количество тепла Q_B, подводимого на стадии выпаривания можно определить из уравнения теплового баланса

$$Fc_F t_F + Q_B = W_1 i_1 + F_1 c_1 t_1 , \qquad (16)$$

где c_F и c_1 – теплоемкости исходного и упаренного растворов; i_1 – энтальпия вторичных паров W_1.

Из уравнения (16) имеем

$$Q_B = W_1 i_1 + F_1 c_1 t_1 - Fc_F t_F . \qquad (17)$$

При этом расход греющего пара на процесс простого выпаривания составляет

$$D = \frac{Q_B}{r_{n1}}, \qquad (18)$$

где r_{n1} – удельная теплота парообразования греющего пара D.

Уравнение теплового баланса кристаллизатора имеет вид

$$F_1 c_1 t_1 + Kr_{кр} + Q_K = W_2 i_2 + Kc_K t_2 + Mc_M t_2 , \qquad (19)$$

где $r_{кр}$ – теплота кристаллизации растворенного вещества, c_K и c_M – теплоемкости кристаллической фазы и маточника, i_2 – энтальпия вторичных паров W_2.

Из уравнения (19) можно определить количество тепла Q_K, подводимого на стадии выпарной кристаллизации

$$Q_K = W_2 i_2 + Mc_M t_2 - K(r_{кр} - c_K t_2) - F_1 c_1 t_1 . \qquad (20)$$

Теплоемкость растворов F, F_1 и маточника M при отсутствии справочных данных можно рассчитать, используя правило аддитивности [9]:

$$c_F = c_в x_F + c_p (1 - x_F) ;$$

$$c_1 = c_в x_1 + c_p (1 - x_1) ;$$

$$c_M = c_в x_M + c_p (1 - x_M) ,$$

где $c_в$ и c_p – теплоемкости растворенного вещества и растворителя (воды).

Согласно этому правилу [9]

$$F_1 c_1 = Fc_F - W_1 c_p . \qquad (21)$$

Для расчета количества тепла, затрачиваемого на стадии кристаллизации, можно также использовать зависимость

$$Q_K = W_1 (i_{n2} - c_p t_{n2}) , \qquad (22)$$

где i_{n2} и t_{n2} – энтальпия вторичных паров W_1 и их температура на входе в выпарной кристаллизатор.

Из уравнений (20)–(22), с учетом зависимости (14), можно определить количество вторичных паров, получаемых в выпарном аппарате, необходимое для обогрева выпарного кристаллизатора

$$W_1 = \frac{K(c_K t_K - r_{кр}) + Mc_M t_M - Fc_F t_1 + Wi_2}{i_{n2} + i_2 - c_p t_{n2} - c_p t_1} \qquad (23)$$

Используя уравнение теплопередачи, тепловые потоки Q_B и Q_K можно также представить в виде:

$$Q_B = k_1 \Delta_1 f_B \qquad (24)$$

$$Q_K = k_2 \Delta_2 f_K , \qquad (25)$$

где k_1 и k_2 – коэффициенты теплопередачи от конденсирующихся паров к кипящему раствору на стадиях выпаривания и кристаллизации; Δ_1 и Δ_2 – разности между температурами конденсации паров и температурами кипения растворов (температурные напоры) на стадиях выпаривания и выпарной кристаллизации; f_B и f_K – поверхности теплопередачи выпарного аппарата и кристаллизатора.

Из уравнений (24) и (25) следует, что при известных значениях тепловых потоков Q_B и Q_K площади теплопередачи выпарного аппарата f_B и кристаллизатора f_K зависят от величины коэффициентов теплопередачи k_1 и k_2, а также от температурных напоров Δ_1 и Δ_2. В свою очередь, значения Δ_1 и Δ_2 в рассматриваемом процессе, как и при многокорпусном выпаривании, зависят от располагаемой полезной разности температур [9], которая равна:

$$\Delta_n = \Delta_1 + \Delta_2 = t_{n1} - \theta_2 - (\delta_1 + \delta_2) - \delta_e , \qquad (26)$$

где t_{n1} – температура пара D на входе в греющую камеру выпарного аппарата; θ_2 – тем-

пература вторичных паров W_2 на выходе из кристаллизатора; δ_1 и δ_2 – температурные депрессии при кипении растворов в выпарном аппарате и кристаллизаторе; $\delta_г$ – гидравлическая депрессия, связанная с гидравлическими потерями при движении вторичных паров из выпарного аппарата в греющую камеру кристаллизатора.

Заметим, что в рассматриваемом процессе разделения кипение растворов в выпарном аппарате происходит при давлении, близком к атмосферному, поэтому при расчете δ_1 можно использовать стандартные значения температурных депрессий. Кипение же растворов в кристаллизаторе происходит при пониженном давлении (под вакуумом). В этом случае значение δ_2 можно рассчитывать с использованием правила Бабо [9].

Для расчета коэффициентов теплопередачи от конденсирующихся паров к кипящим растворам можно использовать зависимости [9]:

$$k_1 = \left(\frac{k_1^{1/3}\Delta_1^{1/3}}{A_1^{4/3}} + \frac{\delta_{ст.1}}{\lambda_{ст.1}} + \frac{k_1^{-0.7}\Delta_1^{-0.7}}{B_{p1}^{0.3}} \right)^{-1} \qquad (27)$$

$$k_2 = \left(\frac{k_2^{1/3}\Delta_2^{1/3}}{A_2^{4/3}} + \frac{\delta_{ст.2}}{\lambda_{ст.2}} + \frac{k_2^{-0.7}\Delta_2^{-0.7}}{B_{p2}^{0.3}} \right)^{-1} . \qquad (28)$$

В выражениях (27) и (28) индекс *1* относится к выпарному аппарату, а индекс *2* к кристаллизатору. При этом A_1 и A_2 представляют собой комплексы теплофизических свойств, характеризующие интенсивность теплообмена при конденсации ненасыщенных паров; B_{p1} и B_{p2} – коэффициенты, характеризующие свойства кипящих растворов; $\lambda_{ст.1}$ и $\lambda_{ст.2}$ – коэффициенты теплопроводности стенок теплообменных элементов (труб); $\delta_{ст.1}$ и $\delta_{ст.2}$ – толщины стенок труб.

При использовании выпарных аппаратов и кристаллизаторов с вертикальным расположением теплообменных труб величины A_1 и A_2 соответственно равны [9]:

$$A_1 = 0.943\sqrt[4]{\frac{\lambda_1^3\rho_1^2 r_1 g}{\mu_1 H_1}} \text{ и } A_2 = 0.943\sqrt[4]{\frac{\lambda_2^3\rho_2^2 r_2 g}{\mu_2 H_2}},$$

где λ_1 и λ_2 – коэффициенты теплопроводности конденсатов; μ_1 и μ_2 – их динамические вязкости; ρ_1 и ρ_2 – плотности конденсатов; r_1 и r_2 – теплоты конденсации паров при их параметрах в греющих камерах выпарного аппарата и кристаллизатора; H_1 и H_2 – высоты труб; g – ускорение свободного падения.

Для расчета коэффициентов B_{p1} и B_{p2} можно использовать зависимости [9]:

$$B_{p1} = B_{01}\varphi_1^{3.33} \text{ и } B_{p2} = B_{02}\varphi_2^{3.33},$$

где φ_1 и φ_2 – относительные коэффициенты теплоотдачи при кипении растворов; B_{01} и B_{02} – коэффициенты, учитывающие свойства кипящего чистого растворителя (воды) при давлениях в греющих камерах выпарного аппарата и кристаллизатора.

Эмпирические зависимости для расчета коэффициентов B_0 и φ приведены в [9].

При совместном рассмотрении уравнений (24)–(26) с учетом выражений (28) и (28) получается зависимость:

$$\Delta_n = \Delta_1 + \Delta_2 = \left(\frac{Q_B}{A_1 f_B}\right)^{4/3} + \left(\frac{Q_K}{A_2 f_K}\right)^{4/3} + \frac{Q_B\delta_{ст.1}}{f_B\lambda_{ст.1}} + \frac{Q_K\delta_{ст.2}}{f_K\lambda_{ст.2}} + \left(\frac{Q_B}{B_{p1}f_B}\right)^{0.3} + \left(\frac{Q_K}{B_{p2}f_K}\right)^{0.3}. \qquad (29)$$

Уравнение (29) представляет собой зависимость между температурными напорами Δ_1 и Δ_2 и расходами тепла на стадиях выпаривания Q_B и кристаллизации Q_K, а также параметрами проведения данных стадий. Как уже указывалось выше, величина тепловых потоков Q_B и Q_K связана с количеством выпариваемой воды W_1 и W_2.

Изменение величин Q_B и Q_K приводит к соответствующим изменениям температурных напоров Δ_1 и Δ_2 и величин поверхностей теплопередачи выпарного аппарата f_B и кристаллизатора f_K.

При расчете рассматриваемого процесса, так же как и при многокорпусном выпаривании, могут быть поставлены две задачи. В первой из них требуется установить параметры процесса разделения, при которых обеспечиваются одинаковые поверхности теплопередачи выпарного аппарата и кристаллизатора. При решении второй задачи устанавливаются параметры процессов, обеспечивающие минимальную суммарную поверхность выпарного аппарата и кристаллизатора. Первый из указанных вариантов проведения двухкорпусной выпарной кристаллизации является более целесообразным, так как в этом случае выпарной аппарат и кристаллизатор будут иметь одинаковые греющие камеры, что упрощает аппаратурное оформление процесса.

Если принять, что на стадиях выпаривания и кристаллизации используются одинаковые греющие камеры, то

$$f_B = f_K = f,\ \delta_{ст.1} = \delta_{ст.2} = \delta_{ст.},$$
$$\lambda_{ст.1} = \lambda_{ст.2} = \lambda_{ст.}.$$

В этом случае уравнение (29) будет иметь вид:

$$\Delta_1 + \Delta_2 = \left(\frac{Q_B}{A_1 f}\right)^{4/3} + \left(\frac{Q_K}{A_2 f}\right)^{4/3} + \frac{\delta_{ст.1}}{f\lambda_{ст.1}}(Q_B + Q_K) + \left(\frac{Q_B}{B_{p1}f}\right)^{0.3} + \left(\frac{Q_K}{B_{p2}f}\right)^{0.3}. \qquad (30)$$

Так же как при многокорпусном выпаривании, рассматриваемая задача по нахождению поверхности теплопередачи выпарного аппарата и кристаллизатора может быть решена методом последовательных приближений [9]. Приведем кратко алгоритм такого расчета.

1. Задаваясь остаточным давлением в кристаллизаторе p_2, определяется температура вторичных паров θ_2 и температура кипения раствора в кристаллизаторе t_2, а также концентрация насыщения x_H.

2. Задаваясь соотношением между выходом кристаллической фазы и маточником b, определяется суммарное количество выпаренной воды W, используя зависимость (15).

3. Далее производится предварительное распределение количества упаренной воды между выпарным аппаратом и кристаллизатором. При этом в первом приближении можно принять $W_1=W_2=W/2$.

4. По предварительному значению W_1 определяется концентрация x_1 и рассчитывается выход кристаллической фазы, а также величины тепловых потоков Q_B и Q_K.

5. Производится расчет полезной разности температур Δ_n и ее предварительное распределение между выпарным аппаратом Δ_1 и кристаллизатором Δ_2.

6. С учетом принятых значений Δ_1 и Δ_2 устанавливаются параметры проведения процесса на стадиях выпаривания и кристаллизации p_1, t_1, θ_1, A_1, A_2, B_{p1}, B_{p2}.

7. По найденным параметрам производится корректировка величин W_1, W_2, x_1, Q_B и Q_K.

8. Используя уравнение (30), численным методом определяется поверхность греющих камер f, и устанавливаются уточненные значения Δ_1 и Δ_2.

9. Используя уточненные значения Δ_1 и Δ_2, устанавливаются уточненные параметры p_1, t_1, θ_1, A_1 и B_{p1}.

10. По уточненным в П.9 параметрам вновь находятся тепловые нагрузки Q_B и Q_K.

11. Если рассчитанные значения Q_B и Q_K отличаются от ранее установленных в пределах принятой погрешности расчета, то его можно считать законченным. При превышении принятой погрешности производится последующая корректировка параметров процесса, и расчет повторяется, ориентируясь на найденные в последнем приближении значения температурной депрессии δ_1 и других параметров. Затем производится сравнение новых значений Q_B и Q_K с полученными в предыдущем приближении и делается вывод о целесообразности следующих приближений.

После расчетов выпарного аппарата и кристаллизатора по известной методике [9] производится расчет барометрического конденсатора.

Используя описанную выше методику, нами были проведены расчеты двухкорпусной выпарной кристаллизации применительно к выделению KNO_3 и NaCl из их ненасыщенных растворов. При этом результаты этих расчетов были сопоставлены с расчетом однокорпусной выпарной кристаллизации. Это сопоставление показало, что при двухкорпусной выпарной кристаллизации указанных выше солей затраты свежего греющего пара снижаются примерно в 2 раза по сравнению с обычным процессом. Увеличение концентрации исходных растворов приводит к закономерному снижению затрат греющего пара при двухкорпусной выпарной кристаллизации, так же как и при обычной кристаллизации.

Проведенные расчеты показали, что при использовании двухкорпусной выпарной кристаллизации при определенных режимах ее проведения наблюдается также некоторое уменьшение необходимой поверхности теплообмена.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. 304 с.

2. Бэмфорт А.В. Промышленная кристаллизация. – М.: Химия, 1969. 240 с.

3. Тодее О.М., Себалло В.А., Гольцикер А.Д. Массовая кристаллизация из растворов. – Л.: Химия, 1984. 232 с.

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

5. Машиностроение. Энциклопедия. Машины и аппараты химических и нефтехимических производств. Т. IV-12 / под ред. М.Б. Генералова. – М.: Машиностроение, 2004. 864 с.

6. Носов Г.А., Кесоян Г.А., Мясоеденков В.М., Бангура Н.Л. Выпарная кристаллизация с использованием теплового насоса // Хим. технология. 2002. № 2. С. 32–35.

7. Мясоеденков В.М., Носов Г.А. Выпарная кристаллизация и использование парового инжектора // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 2. С. 67–71.

8. Бангура Н.Л. Выпарная кристаллизация веществ из водных растворов с использованием тепловых насосов: дис. … канд. техн. наук. – М.: МИТХТ, 2002. 176 с.

9. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: в 2-х кн. / под общ. ред. В.Г. Айнштейна. – М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 872 с. Кн. 2. 912 с.