

ПРОТИВОТОЧНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ С ТЕПЛОВЫМ НАСОСОМ

В.М. Мясоеденков, Г.А. Носов, Е.М. Хайбулина, М.Е. Уваров

Выполнен анализ эффективности использования парокompрессионного теплового насоса с замкнутым циклом по рабочему телу в процессе непрерывной противоточной кристаллизации. Показано, что применение теплового насоса позволяет при определенных условиях снизить энергетические затраты на проведение рассматриваемого процесса.

Противоточная кристаллизация является одним из методов фракционной кристаллизации [1]. Она довольно часто используется для разделения и очистки различных органических веществ. Для ее осуществления используются аппараты различной конструкции, которые принято разделять на группы: аппараты с центральным и торцевым питанием [1, 2]. Противоточные кристаллизаторы с центральным питанием по принципу работы аналогичны ректификационным колоннам с подачей исходной смеси на одну из промежуточных тарелок, а кристаллизаторы с торцевым питанием аналогичны отгонным колоннам.

В данной работе нами рассмотрен процесс противоточной кристаллизации с использованием аппаратов с торцевым питанием применительно к разделению бинарных систем, образующих непрерывный ряд твердых растворов. Для снижения энергетических затрат на проведение процесса разделения нами предлагается использовать парокompрессионный тепловой насос закрытого типа.

Схема организации потоков противоточной кристаллизации с тепловым насосом показана на рис. 1. Принято [1] противоточные кристаллизаторы с торцевым питанием разделять на четыре секции: 1 – противоточного контактирования кристаллической K и жидкой фаз M ; 2 – охлаждения (кристаллизации); 3 – плавления и 4 – фильтрования. Разделение смеси производится следующим образом. Исходная смесь (расплав) F с концентрацией x_F высокоплавкого компонента при температуре t_F поступает

в зону кристаллизации 2, где она охлаждается до температуры фракционирования t_K , лежащей между температурами ликвидуса и солидуса (рис.2). Полученная суспензия, состоящая из кристаллической фазы K_2 и маточника M_2 , из секции охлаждения поступает в секцию фильтрования 4. В эту же секцию поступает маточник M из зоны противоточного контактирования 1 с концентрацией x_{M1} при температуре t_{M1} . Здесь температуры обеих смесей изменяются до температуры фракционирования t_{K1} . Низкоплавкий продукт W с концентрацией x_W выводится из секции фильтрования в расплавленном виде. Кристаллическая фаза в виде потока K с концентрацией x_{K1} направляется в зону противоточного контактирования 2, где при противотоке с жидкой фазой обогащается высокоплавким компонентом до состава x_{II} . Температура кристаллической фазы в секции 1 поднимается от t_{K1} до t_{K0} . Далее кристаллическая фаза K , состава x_{II} направляется в зону плавления 3, где полностью расплавляется при температуре t_{II} . Часть образовавшегося расплава выводится из аппарата в виде фракции II обогащенной высокоплавким компонентом состава x_{II} . Другая часть образовавшегося расплава в количестве M , состава x_{II} , возвращается в зону противоточного контактирования в качестве флегмы. В секции 1 жидкая фаза M в противотоке с кристаллической фазой K обедняется высокоплавким компонентом до состава x_{M1} . Температура маточника в секции 1 опускается от t_{II} до t_{M1} .

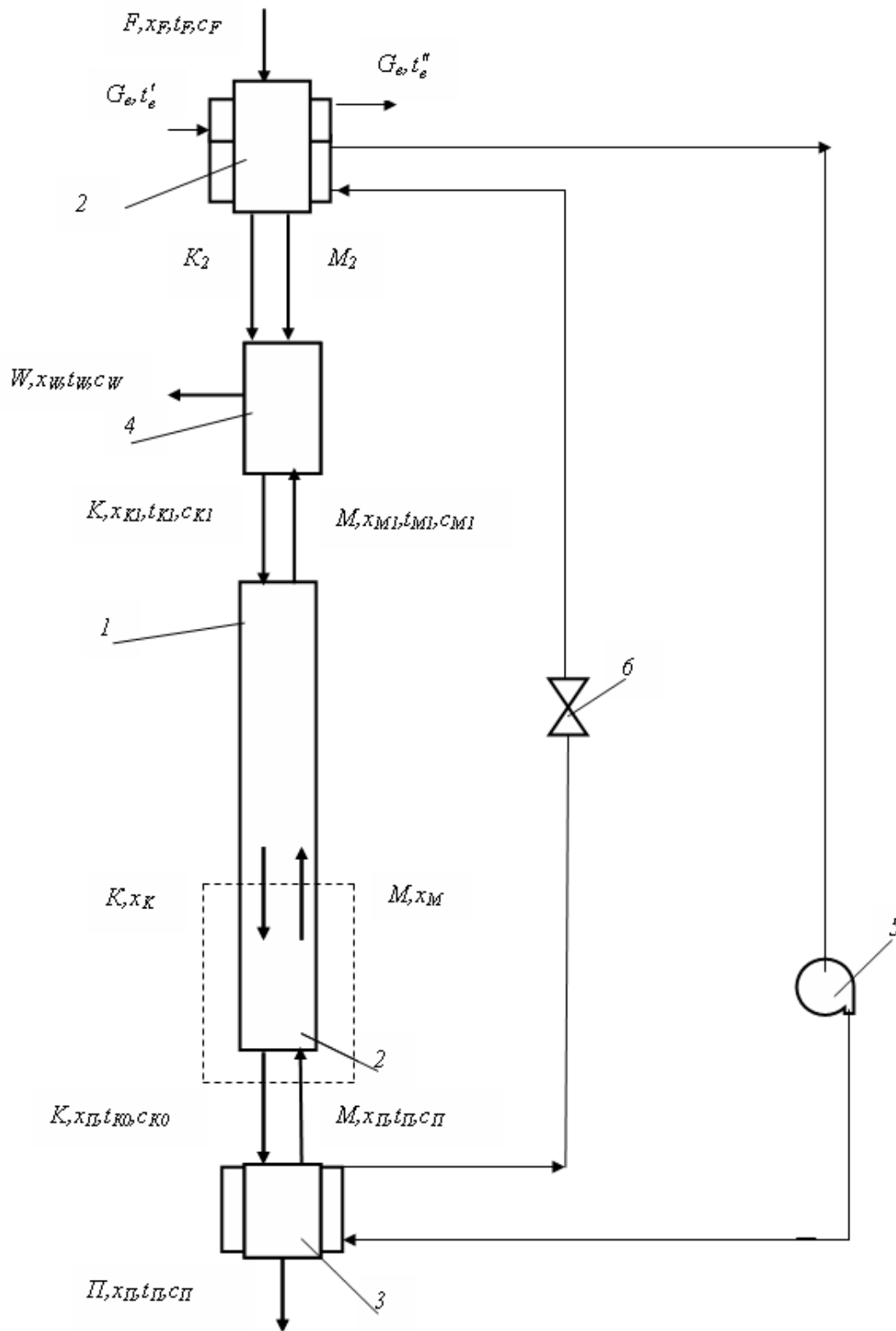


Рис. 1. Схема потоков процесса противоточной кристаллизации с использованием теплового насоса замкнутого типа: 1- секция противоточного контактирования ;2 – секция охлаждения (кристаллизации); 3 – секция плавления; 4 – секция фильтрования; 5 – компрессор; 6 – дроссельный вентиль т.н.

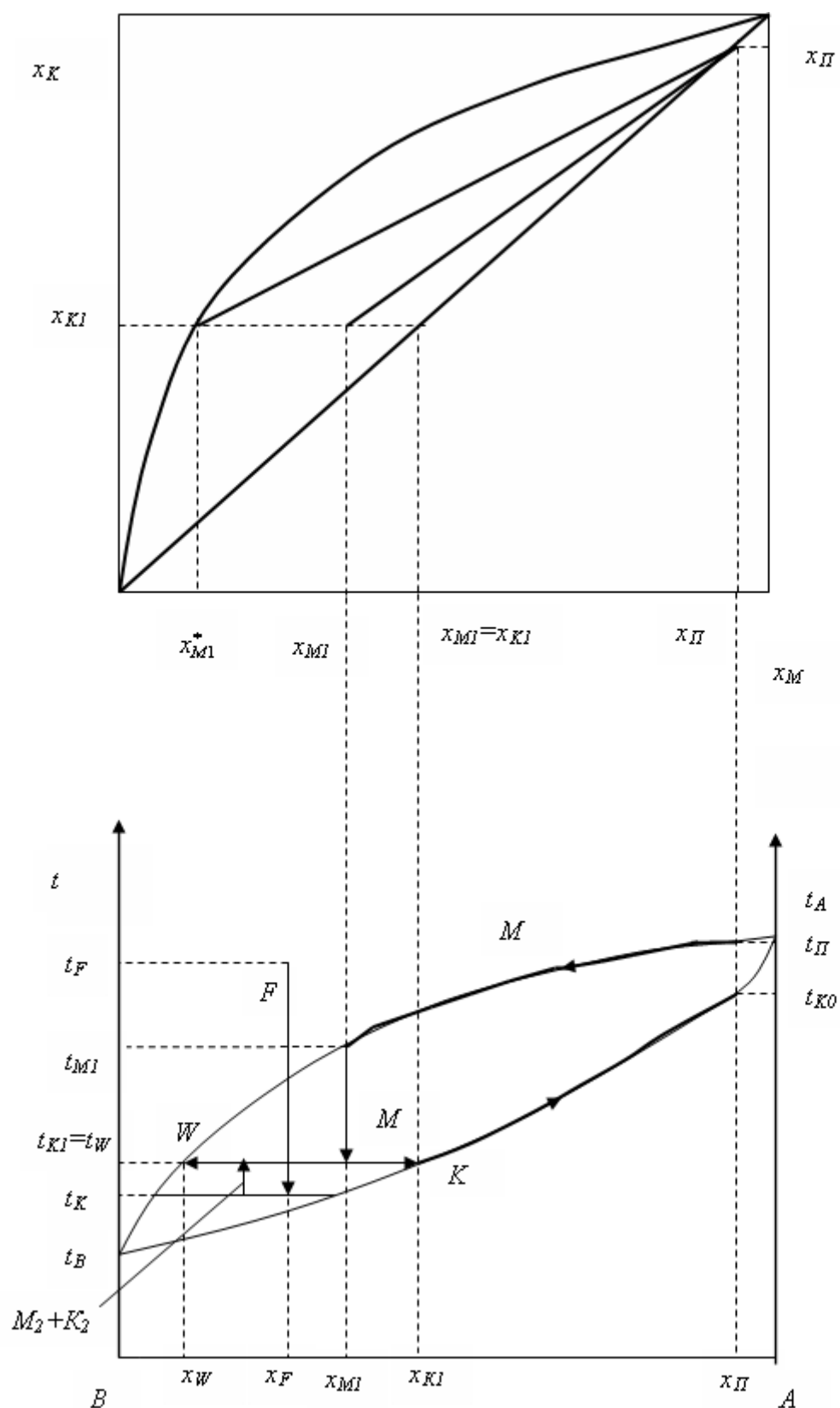


Рис. 2. Изображение процесса противоточного фракционного плавления бинарной смеси на диаграммах равновесия фаз.

Для проведения процесса противоточной кристаллизации в секции кристаллизации 2 необходимо отводить теплоту Q_K , а в секцию плавления подводить теплоту Q_{II} . В традиционном процессе (без теплового насоса) используются независимые источники Q_K и Q_{II} . В установке с тепловым насосом теплота, выделяющаяся в секции кристаллизации, используется для плавления кристалл-

лической фазы в секции 3. При этом с помощью теплового насоса производится повышение температурного потенциала промежуточного теплоносителя G_p , поступающего из секции кристаллизации 2 в секцию плавления 3.

Изображение цикла работы теплового насоса на диаграмме состояния промежуточного теплоносителя показано на рис. 3.

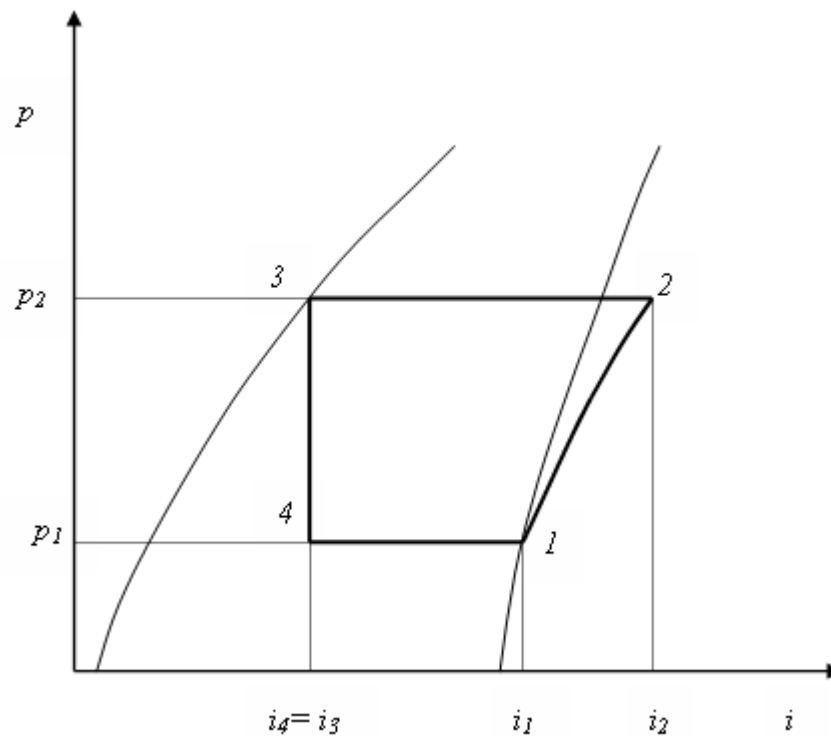


Рис. 3. Изображение цикла работы теплового насоса с замкнутым контуром циркуляции рабочего тела в диаграмме состояния $p-i$.

Как показали расчеты рассматриваемого процесса практически всегда тепловой поток Q_K больше расхода тепла в плавителе Q_{II} . Поэтому для балансировки тепловых потоков при использовании теплового насоса или секция охлаждения противоточного кристаллизатора должна иметь две охлаждающие рубашки, или в контуре теплового насоса должен быть размещен дополнительный теплообменник, для доохлаждения промежуточного теплоносителя G_p после его сжатия. В первом случае в верхнюю часть рубашки зоны 2 направляется поток внешнего холодильного агента для обеспечения полного отвода тепла из зоны кристаллизации, а в

нижнюю часть рубашки секции 2 направляется поток рабочего тела теплового насоса в виде влажного пара (точка 4 на диаграмме состояния, см. рис. 3). Температуры этого пара должна быть ниже температуры кристаллизации исходной смеси t_K . Таким образом, секция охлаждения противоточного кристаллизатора выполняет функции испарителя теплового насоса, а рабочее тело теплового насоса служит охлаждающим агентом для этой секции. При испарении влаги пара рабочего тела его энтальпия изменяется от i_4 до i_1 . Пар теперь уже в сухом насыщенном состоянии направляется на всасывающую линию компрессора теплового насоса, после чего

сжимается от давления p_1 до давления p_2 . При сжатии рабочего тела его энтальпия изменяется от i_1 до i_2 . Пары рабочего тела далее направляются на охлаждение и последующую конденсацию в рубашку секции плавления 3. Энтальпия рабочего тела в процессе его охлаждения и конденсации изменяется от i_2 до i_3 . Таким образом, зона плавления исполняет роль конденсатора в схеме теплового насоса, а рабочее тело теплового насоса является теплоносителем при реализации процесса плавления кристаллической фазы, поступающей в плавитель. Конденсат рабочего тела после дросселирования от давления p_2 до давления p_1 охлаждается и снова направляется в секцию 2 кристаллизатора.

Основной целью настоящей работы является энергетическое сопоставление: установки обычного процесса противоточного плавления (с независимыми источниками тепла и холода) с предлагаемой установкой процесса противоточного плавления.

При анализе рассматриваемых процесс-сов было принято: на стадии кристаллизации исходной смеси в секции охлаждения, также как и на стадии фильтрования в секции фильтрования, достигается полное равновесие фаз; потоки маточника и кристаллической фазы неизменны по высоте секции противоточного контактирования; в этой секции отсутствует продольное перемешивание фаз; в плавителе происходит полное плавление поступающей кристаллической фазы.

При принятых допущениях для различных секций установки противоточной кристаллизации справедливы следующие уравнения материального баланса: при совместном рассмотрении секций охлаждения и фильтрования

$$F + M = K + W, \quad (1)$$

$$Fx_F + Mx_{M1} = Kx_{K1} + Wx_W, \quad (2)$$

для секции противоточного контактирования

$$Kx_{K1} + Mx_{II} = Kx_{II} + Mx_{M1}; \quad (3)$$

для секции плавления

$$K = M + \Pi. \quad (4)$$

Решая совместно уравнения (1) – (4), находим выражения для удельных потоков жидкой и кристаллической фаз

$$\varphi_W = \frac{W}{F} = \frac{(x_{II} - x_F)}{(x_{II} - x_W)}, \quad (5)$$

$$\varphi_{II} = \frac{\Pi}{F} = \frac{(x_F - x_W)}{(x_{II} - x_W)}, \quad (6)$$

$$\varphi_K = \frac{K}{F} = \frac{(x_{II} - x_{M1})(x_F - x_W)}{(x_{K1} - x_{M1})(x_{II} - x_W)}, \quad (7)$$

$$\varphi_M = \frac{M}{F} = \frac{(x_{II} - x_{K1})(x_F - x_W)}{(x_{K1} - x_{M1})(x_{II} - x_W)}. \quad (8)$$

В уравнениях (5) – (8) неизвестными величинами являются: $\varphi_W, \varphi_{II}, \varphi_K, \varphi_M$ и x_{M1} .

Определим пределы изменения состава маточника на выходе из зоны противоточного контактирования x_{M1} , воспользовавшись понятием флегмового числа R и рабочей линией процесса

$$R = \frac{M}{\Pi} = \frac{\varphi_M}{\varphi_{II}} = \frac{(x_{II} - x_{K1})}{(x_{K1} - x_{M1})}. \quad (9)$$

Уравнение рабочей линии процесса противоточной кристаллизации получают исходя из уравнения материального баланса для нижней части секции 1 (рис. 1)

$$x_K = \frac{R}{R+1} x_M + \frac{x_{II}}{R+1}. \quad (10)$$

Графическая интерпретация уравнения (10) для различных значений флегмового числа дана на рис. 2

Согласно рис. 2 диапазон изменения x_{M1} определяется предельными значениями флегмового числа: от $x_{M1} = x_{K1}$ при $R \rightarrow \infty$ до $x_{M1} = x_{M1}^*$ при $R = R_{\min}$.

Потребные мощности кристаллизатора (2 секция) и плавителя (3 секция) могут быть определены с помощью уравнений теплового баланса.

Мощность кристаллизатора (тепловой поток, отводимый от суспензии к холодильному агенту через теплопередающую поверхность кристаллизатора) может быть определена из совместного уравнения теплового баланса секций охлаждения и фильтрования

$$Q_K = F c_F t_F + M c_{MI} t_{MI} + K L_{KI} - W c_W t_W - K c_{KI} t_{KI}, \quad (11)$$

где c_F , c_{MI} , c_W , c_{KI} – теплоемкости, соответственно, исходного раствора, маточника на входе в секцию фильтрования, продукта W , кристаллической фазы на выходе из секции фильтрования; L_{KI} – теплота кристаллизации жидкости состава x_{KI} .

Удельная мощность кристаллизатора будет определяться уравнением

$$q_K = \frac{Q_K}{F} = c_F t_F + \varphi_M c_{MI} t_{MI} + \varphi_K L_K - \varphi_W c_W t_W - \varphi_K c_{KI} t_{KI}. \quad (12)$$

По определению флегмового числа $\varphi_M = \varphi_{II} R$, $\varphi_K = \varphi_{II} (1 + R)$. После подстановки уравнение (12) преобразуется до вида

$$q_K = \frac{Q_K}{F} = c_F t_F - \varphi_W c_W t_W - \varphi_{II} [R(c_{MI} t_{MI} + L_K - c_{KI} t_{KI}) + L_K - c_{KI} t_{KI}]. \quad (13)$$

С учетом уравнения (9) можно констатировать, что удельная мощность кристаллизатора характеризуется нелинейной зависимостью от x_{MI} .

Мощность плавителя (тепловой поток от теплоносителя в рубашке плавителя к суспензии через теплопередающую поверхность)

$$Q_{II} = M c_{II} t_{II} + P c_{PI} t_{PI} - K c_{K0} t_{K0} + K L_{KP}, \quad (14)$$

где c_{II} , c_{K0} – теплоемкость, соответственно, продукта II и кристаллической фазы K на входе в плавитель; L_{KP} – теплота плавления кристаллов состава x_{II} .

Удельная мощность плавителя

$$q_{II} = \frac{Q_{II}}{F} = \varphi_M c_{II} t_{II} + \varphi_{II} c_{PI} t_{PI} - \varphi_K c_{K0} t_{K0} + \varphi_K L_{KP} \quad (15)$$

Или, по аналогии с предыдущим

$$q_{II} = \varphi_{II} (1 + R) (c_{PI} t_{PI} - c_{K0} t_{K0} + L_{KP}). \quad (16)$$

Найденные выражения для мощности кристаллизатора позволяют определить полный расход (или удельный расход) холодильного агента, как в традиционной схеме энергоснабжения, так и в процессе разделения с использованием теплового насоса.

Расход греющего пара в плавителе традиционной схемы энергоснабжения

$$D_n = \frac{Q_{II}}{h_n - h_k}, \quad (17)$$

где h_n и h_k – энтальпия, соответственно, пара и его конденсата.

Расход промежуточного теплоносителя (рабочего тела), циркулирующего в контуре теплового насоса, необходимого как для осуществления стадии плавления

так и для частичного осуществления стадии кристаллизации, составляет

$$G_p = \frac{Q_{II}}{i_2 - i_3}, \quad (18)$$

где i_2 и i_3 – энтальпия рабочего тела на входе и выходе из рубашки плавителя (см. рис. 3).

Расход охлаждающего агента в кристаллизаторе традиционной схемы энергоснабжения составляет

$$G_\epsilon = \frac{Q_K}{c_\epsilon (t_\epsilon'' - t_\epsilon')}, \quad (19)$$

где c_ϵ – теплоемкость хладагента; t_ϵ' и t_ϵ'' – температура хладагента, соответственно, на входе и выходе рубашки кристаллизатора.

Расход холодильного агента (рабочего тела теплового насоса) в нижней секции рубашки кристаллизатора при теплонасосной схеме энергоснабжения равен G_p . Расход дополнительного хладагента G_x , подаваемого в верхнюю секцию рубашки кристаллизатора, будет равен

$$G_x = \frac{Q_K - G_p (i_1 - i_4)}{c_\epsilon (t_\epsilon'' - t_\epsilon')}. \quad (20)$$

Эффективность работы теплового насоса, работающей в режиме совмещенного цикла (одновременного получения тепла и холода), обычно характеризуется отношением суммы мощностей конденсатора и испарителя к мощности компрессора [5].

$$\varepsilon = \frac{Q_{конд} + Q_{исп}}{N}, \quad (21)$$

где $Q_{конд} = Q_{II}$, $Q_{исп} = G_p (i_1 - i_4)$, а $N = G_p (i_2 - i_1) / \eta$.

Эффективность работы теплового насоса, работающей в режиме получения тепла оценивается коэффициентом преобразования

$$\varepsilon_T = \frac{Q_{\text{конд}}}{N}. \quad (22)$$

Коэффициент преобразования всегда больше единицы [3]. Это значит, что на каждую единицу энергии, затраченную в компрессоре, нагреваемому объекту будет передано больше на величину энергии, отобранную от холодного источника тепла.

Однако высокие значения коэффициента преобразования являются необходимым, но недостаточным условием при выборе схемы энергоснабжения в пользу теплонасосной схемы, поскольку качество сопоставляемых видов энергии в уравнении (18) различно. В самом деле, $Q_{\text{конд}}$ это тепловая энергия, в то время как N – электрическая энергия. Для сравнения различных видов энергии используют понятие «условного топлива», теплота сгорания которого принята равной 29.33 МДж/кг [3]. Удельный расход условного топлива на производство единицы электрической энергии по конденсационному циклу составляет $B_{\text{ЭК}} = 114,6$ кг/ГДж; удельный расход условного топлива на производство единицы электрической энергии по теплофикационному циклу $B_{\text{ЭТ}} = 68.9$ кг/ГДж; тогда как аналогичная величина на производство единицы тепловой энергии равна $B_T = 41.8$ кг/ГДж [4].

Для суждения о возможной экономии или перерасходе условного топлива в сопоставляемых схемах теплоснабжения воспользуемся понятием относительного расхода условного топлива

$$B_{0K} = \varepsilon_T \frac{B_T}{B_{\text{ЭК}}} \text{ или } B_{0T} = \varepsilon_T \frac{B_T}{B_{\text{ЭТ}}} \quad (23)$$

Относительный расход топлива показывает, на сколько расход условного топлива в традиционной схеме энергоснабжения больше (меньше) расхода топлива в теплонасосной схеме. При $B_{0K(T)} > 1$ вопрос выбора может быть

решен в пользу теплонасосной схемы теплоснабжения.

Численный эксперимент сопоставления двух схем энергоснабжения исследуемой установки был проведен на примере разделения бинарной системы флуорен – 2-метилнафталин, представляющей собой систему с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Равновесные данные для этой системы были заимствованные в работе В.М. Кравченко [5]. Анализ равновесных данных показал, что линии ликвидус и солидус могут быть описаны с достаточной точностью линейными зависимостями в диапазоне температур $50 \div 114$ °С. Для линии ликвидус это $x_M = 1.1t - 29.4$; для линии солидус: $x_K = 0.3986t + 54.6$.

Для решения уравнений теплового баланса использовались следующие значения основных теплофизических свойств компонентов: теплота плавления флуорена – 122 кДж/кг; теплота плавления 2-метилнафталина – 142.8 кДж/кг; теплоемкость флуорена в твердом состоянии – 1.164 кДж/кг град; теплоемкость флуорена в жидком состоянии – 1.998 кДж/кг град; теплоемкость 2-метилнафталина в твердом состоянии – 1.257 кДж/кг град; теплоемкость 2-метилнафталина в жидком состоянии – 2.174 кДж/кг град.

Основные результаты численного эксперимента по сопоставлению двух схем энергоснабжения установки противоточной кристаллизации представлены на рис. 4.

Согласно рис. 4 с увеличением разности температур плавления $t_{\text{П}}$ и фракционирования $t_{\text{К1}}$ (увеличение перепада температур соответствует увеличению концентрации высокоплавкого компонента $x_{\text{П}}$ в потоке выходящего продукта П) эффективность теплового насоса в обоих режимах закономерно падает, так как увеличивается при этом степень сжатия рабочего тела теплового насоса, а эффективность совмещенного цикла превосходит эффективность собственно теплового насоса на всем участке исследования.

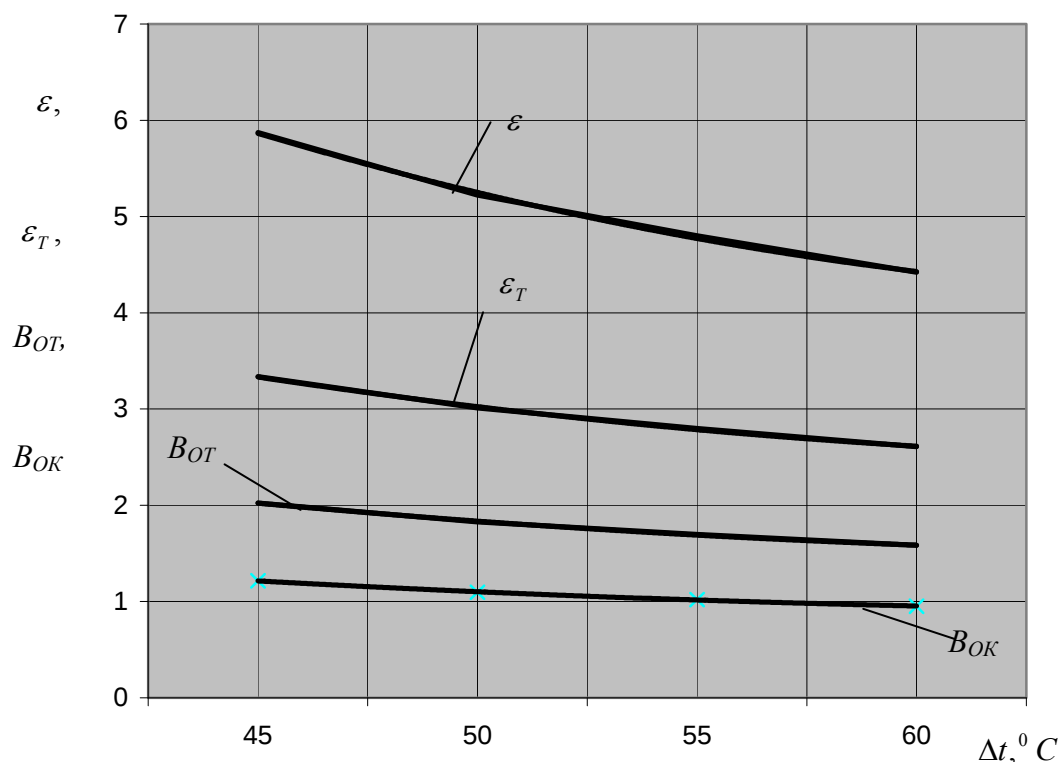


Рис. 4. Зависимость коэффициентов эффективности теплового насоса ε и ε_T , а также относительного расхода условного топлива B_{OT} и B_{OK} от разности температур между температурой плавления t_{II} и температурой фракционирования t_{KI} . ($x_F = 45\%$; $t_F = 80^\circ\text{C}$; $t_{KI} = 50^\circ\text{C}$; $R = 1.5$).

На этом же рисунке представлена зависимость относительного расхода топлива от разности температур для теплового насоса в режиме получения только тепла. При конденсационном способе получения электрической энер-

гии теплонасосная схема выгодна лишь на начальном участке изменения Δt . И, напротив, при получении электрической энергии по теплофикационному циклу теплонасосная схема предпочтительна на всем диапазоне изменения температур.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гельперин, Н. И. Основы техники фракционной кристаллизации / Н. И. Гельперин, Г. А. Носов. – М. : Химия, 1986. – 304 с.
2. Гельперин, Н. И. Основы техники кристаллизации расплавов / Н. И. Гельперин, Г. А. Носов. – М. : Химия, 1975. – 352 с.
3. Чечеткин, А. В. Теплотехника / А. В. Чечеткин, Н. А. Занемонец. – М. : Высшая школа, 1986. – 344 с.
4. Янтовский, Е. И. Промышленные тепловые насосы / Е. И. Янтовский, Л. А. Левин. – М. : Энергоатомиздат, 1989. – 128 с.
5. Кравченко, В. М. Двойные системы флуорена / В. М. Кравченко // Журн. прикл. химии. – 1952. – Т. 25, № 9. – С. 943–954.