

Теоретические основы химической технологии

УДК 66.065.5

ФРАКЦИОННОЕ ПЛАВЛЕНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛООВОГО НАСОСА

В.М. Мясоеденков, Г.А. Носов, М.Н. Разина

Выполнен анализ эффективности использования парокомпрессионного теплового насоса с замкнутым циклом по рабочему телу в процессе непрерывного фракционного плавления. Показано, что применение теплового насоса позволяет снизить энергетические затраты на проведение рассматриваемого процесса

Фракционное плавление является одним из методов фракционной кристаллизации, который довольно часто используется для разделения и очистки различных органических веществ [1]. Известно несколько вариантов проведения данного процесса: однократное, последовательное, многоступенчатое и противоточное фракционное плавление. При этом процесс разделения может осуществляться в периодическом или непрерывном режимах.

В данной работе нами рассмотрен процесс однократного фракционного плавления, осуществляемый в непрерывном режиме применительно к разделению бинарных смесей образующих непрерывный ряд твердых растворов.

Такой процесс состоит из двух последовательных стадий: кристаллизации и плавления. На стадии кристаллизации производится охлаждение разделяемой смеси (отвод теплоты), а на стадии плавления имеет место нагрев смеси (подвод теплоты). При этом температура фракционирования на стадии кристаллизации ниже температуры разделения на стадии плавления. Для снижения энергетических затрат на осуществление рассматриваемого процесса нами предлагается использовать парокомпрессионный тепловой насос, который позволяет использовать теплоту, выделяющуюся на стадии кристаллизации, для нагрева разделяемой смеси на стадии плавления.

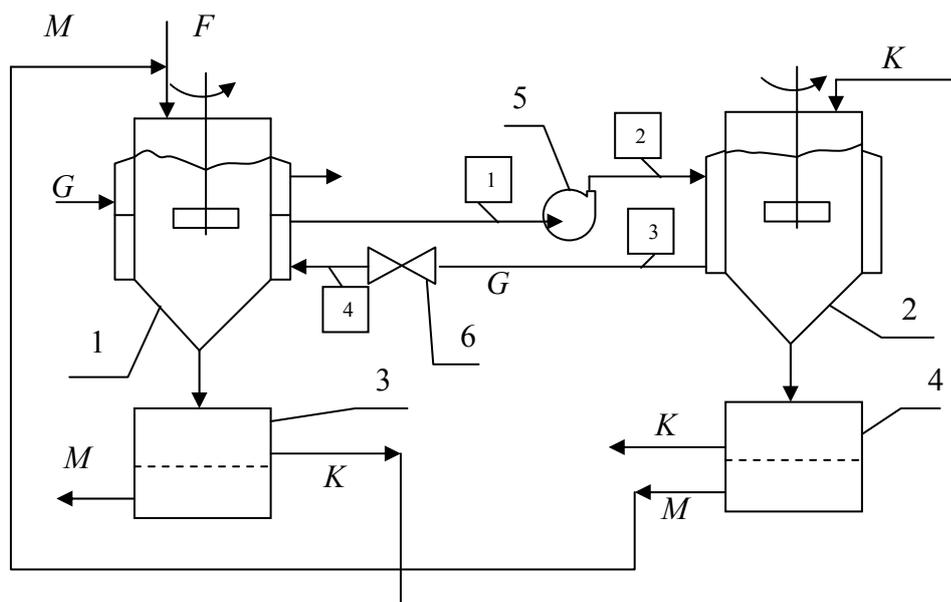


Рис. 1. Принципиальная схема установки фракционного плавления: 1 – кристаллизатор; 2 – плавитель; 3, 4 – фильтры; 5 – компрессор; 6 – дроссельный вентиль.

На рис.1. показана принципиальная схема установки для проведения непрерывного фракционного плавления с использованием парокompрессионного теплового насоса закрытого типа. Разделение производится следующим образом. Исходный раствор F с концентрацией x_F высокоплавкого компонента бинарной смеси при температуре t_F поступает в кристаллизатор 1, в котором охлаждается до температуры фракционирования t_k , лежащей между температурами ликвидуса и солидуса (рис. 2). При разделении полученной суспензии на фильтре 3 (или фильтрующей центрифуге) получается маточник M_1 и кристаллическая фаза K_1 ,

которая далее направляется в плавитель 2, где нагревается до температуры фракционирования t_n . Кристаллическая масса частично расплавляется. Полученная суспензия при температуре t_n подвергается фильтрованию в фильтре 4. Маточник M_2 отделяется в фильтре 4 от кристаллической фазы K_2 и возвращается в кристаллизатор 1. Поток кристаллической массы K_2 , обогащенный высокоплавким компонентом, и поток маточника M_1 , обогащенный низкоплавким компонентом, выводятся из процесса в качестве готовых продуктов. Потоки же маточника M_2 и кристаллической массы K_1 являются внутренними.

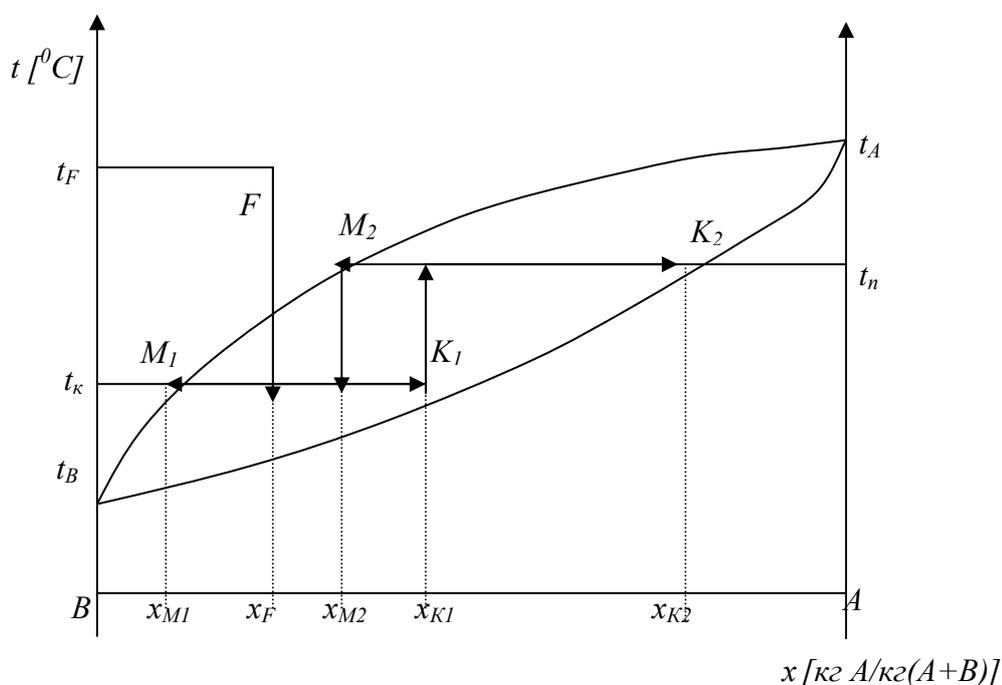


Рис. 2 Изображение процесса фракционного плавления бинарной смеси на диаграмме равновесия фаз.

Как будет показано ниже количество отводимого тепла на стадии кристаллизации обычно больше количества тепла, подводимого на стадии плавления. Поэтому кристаллизатор 1 снабжен секционированной рубашкой. В верхнюю секцию рубашки может направляться дополнительный поток охлаждающего агента G_x . В нижнюю секцию рубашки направляется поток рабочего тела теплового насоса в виде влажного пара. Температура этого пара

ниже температуры суспензии t_k в кристаллизаторе. Таким образом, кристаллизатор выполняет роль испарителя теплового насоса, а рабочее тело теплового насоса служит охлаждающим агентом для суспензии в кристаллизаторе в процессе фракционирования. При испарении влаги пара рабочего тела в рубашке кристаллизатора его энтальпия изменяется от i_4 до i_1 . На рис. 3 показано изображение цикла работы теплового насоса на диаграмме состояния

$p - i$ промежуточного теплоносителя (рабочего тела), G_p . Пар в сухом насыщенном состоянии направляется на всасывающую линию компрессора 5 теплового насоса, после чего сжимается от давления p_e до давления p_n . При этом его энтальпия изменяется от i_1 до i_2 . Пары рабочего тела далее направляются на охлаждение и последующую конденсацию в рубашку плавителя 2. Энтальпия

рабочего тела в процессе его охлаждения и конденсации изменяется от i_2 до i_3 . Таким образом, плавитель выполняет роль конденсатора в схеме теплового насоса, а рабочее тело теплового насоса является теплоносителем при реализации процесса плавления. Конденсат рабочего тела направляется на дросселирование. Образовавшаяся парожидкостная смесь возвращается в рубашку кристаллизатора.

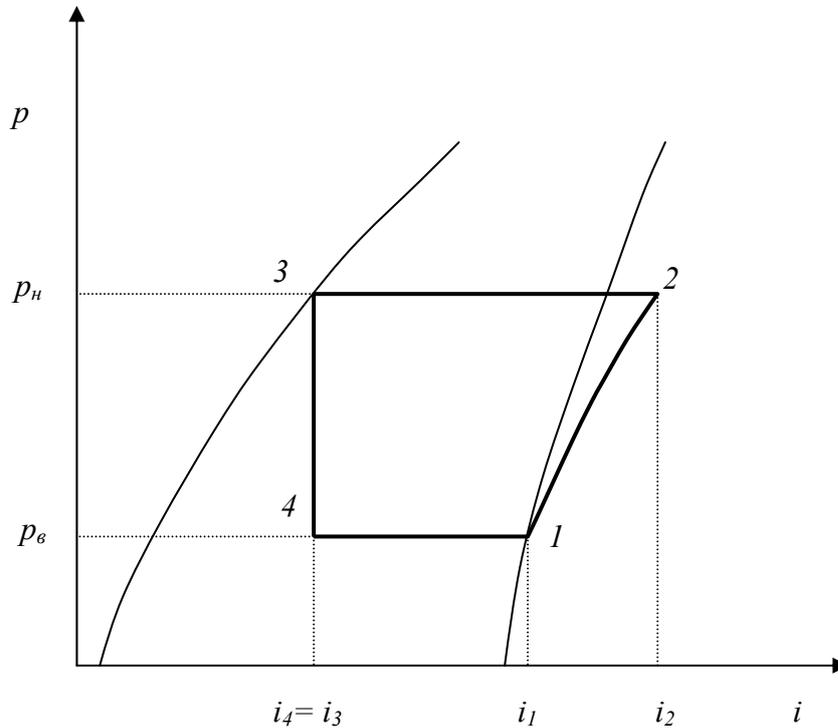


Рис. 3. Изображение цикла работы теплового насоса с замкнутым контуром циркуляции рабочего тела в диаграмме состояния $p-i$.

Основной целью настоящей работы является энергетическое сопоставление обычного процесса фракционного плавления (с независимыми источниками тепла и холода) с предлагаемым процессом фракционного плавления, снабженного тепловым насосом.

При анализе рассматриваемого процесса было принято, что на стадиях кристаллизации и плавления достигается полное равновесие фаз, а при разделении полученной суспензии маточник полностью отделяется от кристаллической фазы.

В условиях равновесных процессов фракционирования справедливы следующие уравнения материального баланса

$$F + M_2 = M_1 + K_1, \quad (1)$$

$$Fx_F + M_2x_{M2} = M_1x_{M1} + K_1x_{K1}, \quad (2)$$

$$K_1 = M_2 + K_2, \quad (3)$$

$$K_1x_{K1} = M_2x_{M2} + K_2x_{K2}, \quad (4)$$

где x_{M1} , x_{K1} , x_{M2} , x_{K2} – концентрации высокоплавкого компонента в, соответственно, маточнике кристаллизатора, кристаллической массе кристаллизатора, маточнике плавителя, кристаллической массе плавителя.

Решая совместно уравнения (1) – (4), находим выражения для удельных потоков маточников и кристаллических фаз:

$$\varphi_{M1} = \frac{M_1}{F} = \frac{(x_{K2} - x_F)}{(x_{K2} - x_{M1})}, \quad (5)$$

$$\varphi_{M2} = \frac{M_2}{F} = \frac{(x_{K2} - x_{K1})(x_F - x_{M1})}{(x_{K1} - x_{M2})(x_{K2} - x_{M1})}, \quad (6)$$

$$\varphi_{K1} = \frac{K_1}{F} = \frac{(x_{K2} - x_{M2})(x_F - x_{M1})}{(x_{K1} - x_{M2})(x_{K2} - x_{M1})}, \quad (7)$$

$$\varphi_{K2} = \frac{K_2}{F} = \frac{(x_F - x_{M1})}{(x_{K2} - x_{M1})}. \quad (8)$$

Уравнения (5) – (8) справедливы, естественно, при любом способе подвода энергии или ее отвода (с помощью теплового насоса или с помощью независимых источников тепла или холода).

Потребная мощность кристаллизатора и плавителя может быть определена с помощью уравнений теплового баланса указанных аппаратов.

Мощность кристаллизатора (тепловой поток, отводимый от суспензии к холодильному агенту через теплопередающую поверхность кристаллизатора):

$Q_k = Fc_F t_F + M_2 c_{M2} t_n + K_1 L_k - M_1 c_{M1} t_k - K_1 c_{K1} t_k$ (9)
 где c_F , c_{M2} , c_{M1} , c_{K1} – теплоемкости, соответственно, исходного раствора, маточника в плавителе, маточника в кристаллизаторе, кристаллической массы в кристаллизаторе; L_k – теплота кристаллизации.

Удельная мощность кристаллизатора будет определяться уравнением

$$q_k = \frac{Q_k}{F} = c_F t_F + \varphi_{M2} c_{M2} t_n + \varphi_{K1} L_k - \varphi_{M1} c_{M1} t_k - \varphi_{K1} c_{K1} t_k \quad (10)$$

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

$Q_n = M_2 c_{M2} t_n + K_2 c_{K2} t_n + M_2 L_k - K_1 c_{K1} t_k$ (11)
 где c_{K2} – теплоемкость кристаллической массы в плавителе.

Удельная мощность плавителя:

$$q_n = \frac{Q_n}{F} = \varphi_{M2} c_{M2} t_n + \varphi_{K2} c_{K2} t_n + \varphi_{M2} L_k - \varphi_{K1} c_{K1} t_k \quad (12)$$

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

$$D_i = \frac{Q_i}{i_i - i_e}, \quad (13)$$

где i_n и i_k – энтальпия, соответственно, пара и его конденсата.

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

$$G_p = \frac{Q_n}{i_2 - i_3}, \quad (14)$$

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

Расход охлаждающего агента в кристаллизаторе традиционной схемы энергоснабжения составляет

$$G_g = \frac{Q_k}{c_g (t_g'' - t_g')}, \quad (15)$$

где c_g – теплоемкость хладоагента; t_g' и t_g'' – температура хладоагента, 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 хладоагента G_x , подаваемого в верхнюю секцию рубашки кристаллизатора, будет равен:

$$G_x = \frac{Q_n - G_p (i_1 - i_4)}{c_g (t_g'' - t_g')}. \quad (16)$$

Заметим, что наличие только одной секции в рубашке кристаллизатора теплонасосной схемы энергоснабжения повлекло бы за собой появление избыточной мощности конденсатора по сравнению с потребной мощностью плавителя.

Эффективность работы машины (теплового насоса), работающей в режиме совмещенного цикла (одновременного получения тепла и холода), обычно

характеризуется отношением суммы мощностей конденсатора и испарителя к мощности компрессора [5]:

$$\varepsilon = \frac{Q_{\text{конд}} + Q_{\text{исп}}}{N}, \quad (17)$$

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

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

$$\varepsilon_T = \frac{Q_{\text{конд}}}{N}. \quad (18)$$

Коэффициент преобразования всегда больше единицы [5]. 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 [5]. Удельный расход условного топлива на производство единицы электрической энергии по конденсационному циклу составляет $B_{\text{ЭК}} = 114.6$ кг/ГДж; тогда как аналогичная величина на производство тепловой энергии равна $B_T = 41.8$ кг/ГДж [2].

Для суждения о возможной экономии или перерасходе условного топлива в сопоставляемых схемах теплоснабжения вводят относительный расход условного топлива

$$B_0 = \varepsilon_T \frac{B_T}{B_{\text{ЭК}}} \quad (19)$$

Относительный расход топлива показывает, на сколько расход условного топлива в традиционной схеме энергоснабжения больше (меньше) расхода топлива в теплонасосной схеме. При $B_0 > 1$ вопрос выбора может быть решен в пользу теплонасосной схемы

теплоснабжения.

Численный эксперимент сопоставления двух схем энергоснабжения исследуемой установки был проведен на примере бинарной зеотропной системы флуорен – 2-метилнафталин, представляющей собой систему с неограниченной взаимной растворимостью компонентов. Равновесные данные для этой системы были заимствованные в работе В.М. Кравченко [6]. 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: $X_K = 0.3986t + 54.6$.

На первом этапе исследования был изучен вопрос влияния концентрации исходного раствора x_F на величины удельных внешних и внутренних потоков установки. Диапазон изменения концентрации исходного раствора определялся предельными значениями его состава: x_{M1} ; x_{K1} (рис. 2). Температура фракционной кристаллизации составляла 50°С. Температура фракционного плавления была равной 80°С. Результаты этого этапа представлены на рис. 4.

С возрастанием x_F возрастает выход кристаллической фазы φ_{K2} и, соответственно, уменьшается выход маточника φ_{M1} . При $x_F = x_{M1}$ разделение закономерно отсутствует. С возрастанием состава исходного раствора возрастают величины внутренних потоков φ_{K1} и φ_{M2} , а разность между ними всегда равна φ_{K2} .

На втором этапе исследования изучалось влияние перепада температур между температурой кристаллизации и температурой плавления на величины удельных внутренних и внешних потоков кристаллической фазы и маточника при фиксированном значении концентрации флуорена в исходном растворе. Перепад температур $\Delta t = t_k - t_n$ варьировался в пределах от 5 до 40°С. Температура кристаллизации была равна 50°С. Таким образом, увеличение температуры плавления (увеличение перепада

температур) влекло за собой увеличение концентрации высокоплавкого компонента в потоке выходящей кристаллической фазе x_{K2} , т.е. увеличение степени разделения исходной смеси (рис. 2). Результаты исследования второго этапа представлены на рис. 5. С

возрастанием перепада температур уменьшался выход кристаллической фазы и, напротив, увеличивался выход маточника. При этом величины внутренних потоков возрастали, таким образом, обеспечивая увеличение разделяющей способности установки.

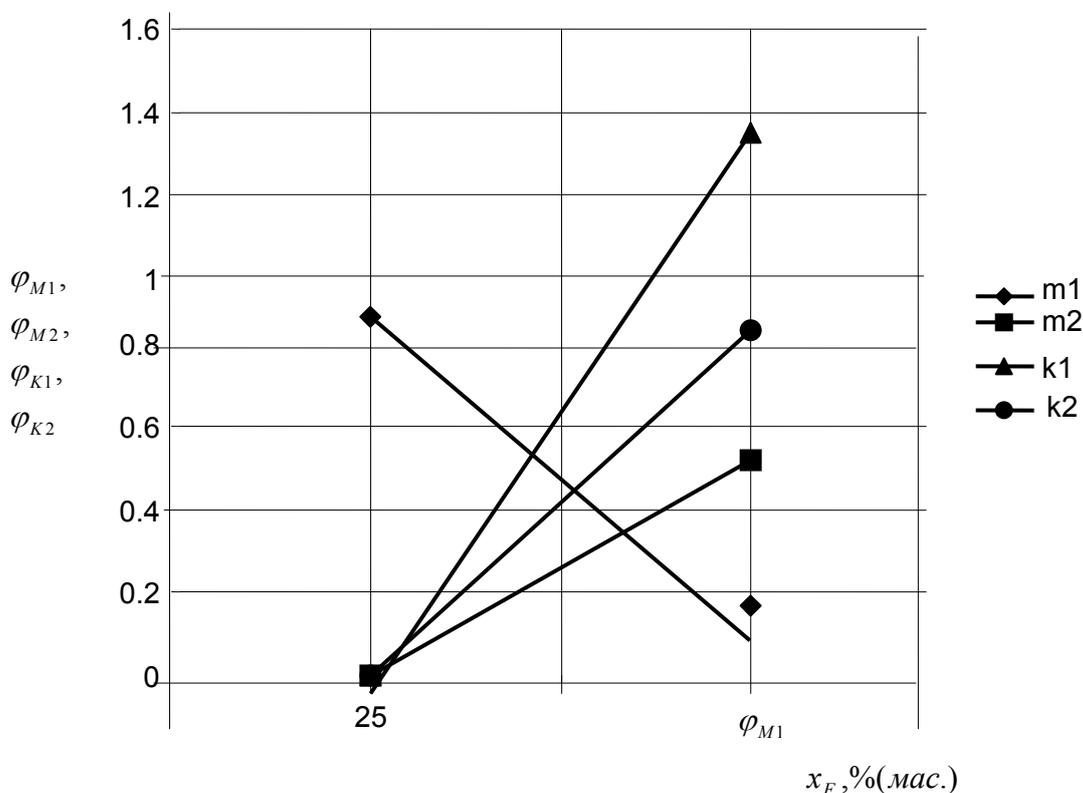


Рис. 4. Влияние концентрации исходного раствора на величины удельных потоков маточника и кристаллов.

На третьем этапе исследования изучалось влияние перепада температур на мощность кристаллизатора и плавителя, а также на эффективность теплового насоса в режимах совмещенного цикла и собственно теплового насоса. 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·К; теплоемкость флуорена в жидком состоянии – 1.998 кДж/кг·К; теплоемкость 2-метилнафталина в твердом состоянии – 1.257 кДж/кг·К; теплоемкость 2-метилнафталина в жидком состоянии – 2.174 кДж/кг·К.

В качестве рабочего тела теплового

насоса был выбран фреон-11 [7]. Температура фреона в испарителе теплового насоса (в рубашке кипятильника совмещенной схемы) принималась равной на 10⁰С ниже температуры фракционирования в кристаллизаторе, т.е. 40⁰С. Этой температуре соответствует давление в испарителе равное 0.18 МПа. Температура конденсации фреона в конденсаторе теплового насоса (в рубашке плавителя установки) принималась равной на 10⁰С выше температуры суспензии в плавителе установки. Так как температура суспензии в плавителе в ходе эксперимента изменялась от 55 до 90⁰С, то и давление в конденсаторе увеличивалось от 0.35 до 0.81 МПа. Таким образом, с ростом разности температур фракционирования росла и степень сжатия рабочего тела от 1.94 до 4.5.

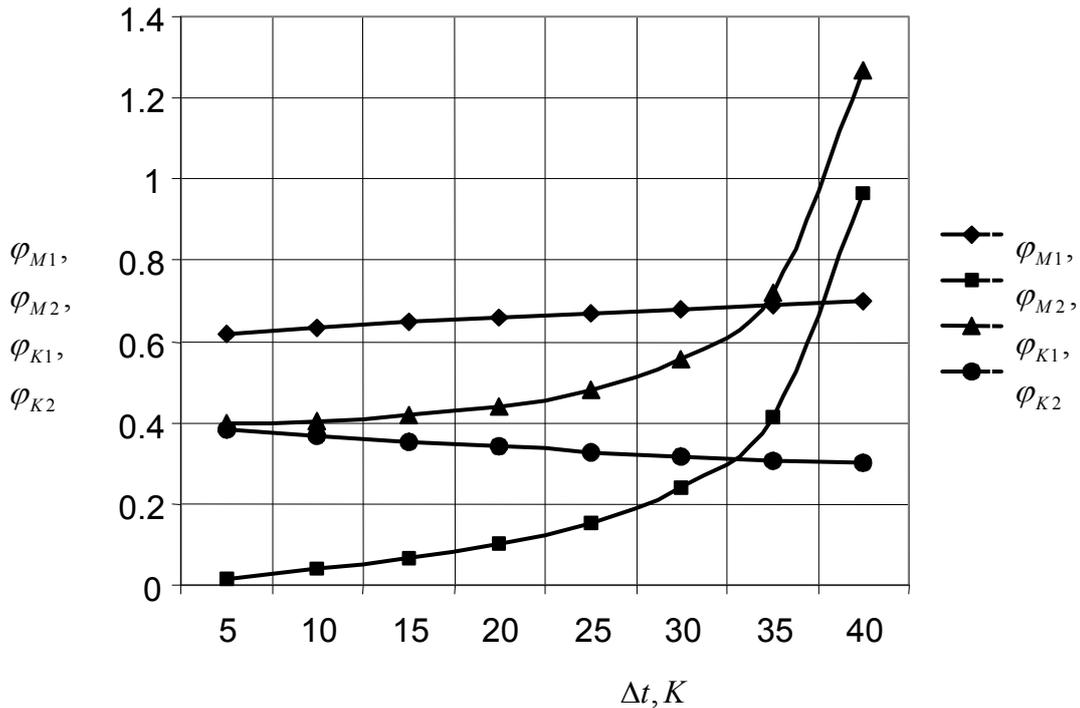


Рис. 5. Влияние перепада температур на величины удельных потоков кристаллов и маточников для системы «флуорен – 2-метилнафталин».

Результаты этого этапа показаны на рис. 6 и 7. Мощность и кристаллизатора и плавителя возрастает с возрастанием разности температур фракционирования в связи с ростом внутренних потоков кристаллической массы и маточника (рис. 5). Мощность кристаллизатора на всем диапазоне изменения перепада температур превышает мощность плавителя, так как внутренний поток кристаллической фазы всегда превосходит внутренний поток маточника. Эффективность совмещенного цикла теплового насоса ε падает с возрастанием Δt , так как неизбежно возрастает при этом степень сжатия рабочего тела в тепловом насосе. Падение коэффициента преобразования ε_T с ростом перепада температур фракционирования обусловлено тем же обстоятельством – ростом степени сжатия рабочего тела. На всем диапазоне варьирования Δt коэффициент преобразования ε_T закономерно ниже эффективности совмещенного цикла теплового насоса по определению

(формулы 17 и 18).

Как было сказано ранее, не смотря на то, что коэффициент преобразования на всем исследуемом диапазоне изменения Δt больше 1 (рис. 7), выбор в пользу теплонасосной схемы теплоснабжения будет однозначен только в том случае, если даже при минимальном значении коэффициента преобразования относительный расход условного топлива будет выше единицы. Минимальное значение ε_T соответствует $\Delta t = 40^\circ C$ и равно 3.04 (рис. 7). При этом относительный расход условного топлива будет равен

$$B_0 = \varepsilon_T \frac{B_T}{B_{ЭК}} = 3.04 \frac{41.8}{114.6} = 1.11$$

Таким образом, численный анализ сопоставляемых схем энергоснабжения установки фракционного плавления показывает, что на всем диапазоне вероятного изменения перепада температур исследованной системы теплонасосная схема предпочтительнее традиционной схемы.

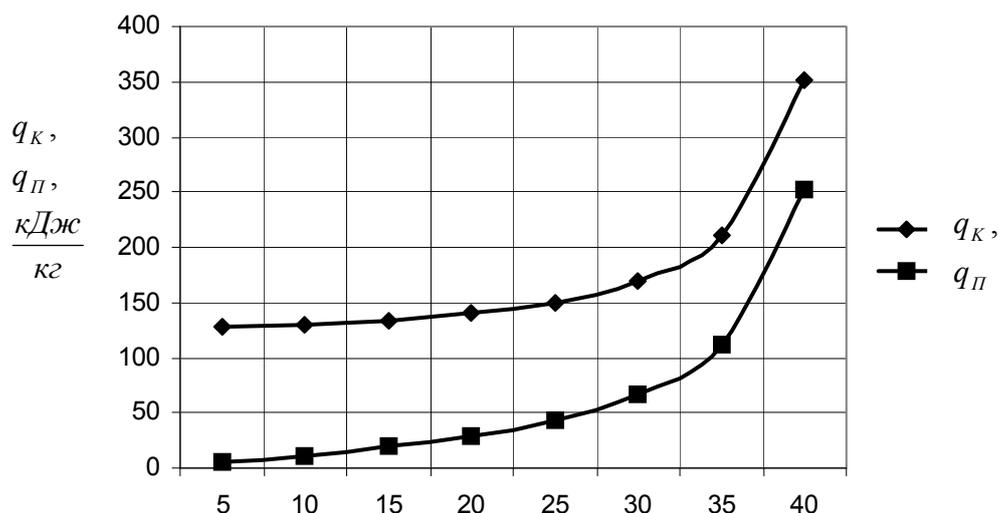


Рис. 6. Зависимость удельной мощности кристаллизатора и плавителя от разности температур в аппаратах.

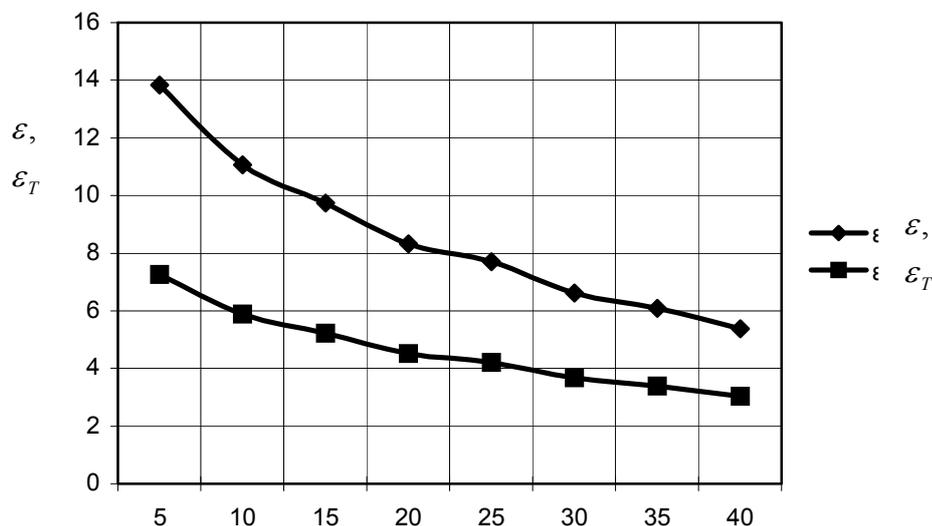


Рис. 7. Зависимость эффективности теплового насоса от разности температур в аппаратах: ϵ – эффективность совмещенного цикла; ϵ_T – эффективность собственно теплового насоса.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гельперин, Н. И. Основы техники фракционной кристаллизации / Н.И. Гельперин, Г.А. Носов. – М. : Химия, 1986. – 304 с.
2. Янговский, Е.И. Промышленные тепловые насосы / Е.И. Янговский, Л.А. Левин. – М. : Энергоавтомиздат, 1989. – 128 с.
3. Адиабатная кристаллизация с использованием теплового насоса / Г.А. Носов [и др.] // Хим. технология. – 2004. – № 3. – С. 35-40.
4. Мясоенков, В.М. Оценка эффективности адиабатной кристаллизации с использованием теплового насоса / В.М. Мясоенков, Г.А. Носов, Бангура Наби Лай // Хим. технология. – 2004. – № 4. – С. 36-39.
5. Четкин, А.В. Теплотехника / А.В. Четкин, Н.А. Занемонец. – М. : Высшая школа, 1965. – 344 с.
6. Кравченко, В.М. Двойные системы флуорена / В.М. Кравченко // Журн. прикладн. химии. – 1952. – Т. 25, № 9. – С. 943-964.
7. Томановская, В.Ф. Фреоны. Свойства и применение / В.Ф. Томановская, Б.Е. Кололтова. – Л. : Химия, Ленингр. отд-ление, 1970. – 200 с.