

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

МУРАВЬЕВ КРИЙ НИКОЛАЕВИЧ

УДК 631.039.337-404

ФРАКЦИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ - ПЛАВЛЕНИЕ
В ТОНКИХ СЛОЯХ

Специальность 05.17.08
Процессы и аппараты химической технологии

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Москва 1988г.

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР.

Научные руководители: член-корреспондент АН СССР, доктор технических наук В.А.Малюсов
старший научный сотрудник, кандидат технических наук С.К.Мясников

Официальные оппоненты: старший научный сотрудник, доктор технических наук Л.П.Халпанов
старший научный сотрудник, кандидат технических наук А.Е.Голуб

Ведущая организация: Государственный научно-исследовательский институт хлорной промышленности

Защита диссертации состоится "12" август 1988г.
в 10 часов на заседании Специализированного совета К.002.37.02 по химии и технологии неорганических веществ Ордена Ленина Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: П7907, Москва, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.
Автореферат разослан "5" август 1988 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета
кандидат технических наук



Э.Г.Жуков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Фракционная кристаллизация из расплава является перспективным методом, используемым в промышленности для концентрирования, разделения и очистки веществ. Она обладает высокой эффективностью и проводится при сравнительно небольших энергетических затратах. Однако ее широкое применение сдерживалось сложностью достижения одновременно высоких значений удельной производительности, чистоты и выхода продукта.

В настоящее время возросшие требования к качеству продукта вызвали повышение интереса к фракционной кристаллизации, чему способствовало появление новых более эффективных и производительных методов. Один из них — процесс кристаллизации-плавления в пленочных кожухотрубчатых аппаратах. Движение перегретой жидкой фазы на стадии кристаллизации в виде тонкой пленки вдоль теплоотводящей поверхности позволяет проводить разделение с хорошей эффективностью при высокой скорости кристаллизации. Быстрый нагрев и эффективное удаление примеси на стадии фракционного выплавления достигается за счет небольшой толщины слоя. В то же время противоток фаз при проведении многоступенчатого процесса обеспечивает сравнительно высокий выход целевого продукта. К преимуществам следует также отнести отсутствие проблемы масштабного перехода, высокую надежность и герметичность аппаратуры, возможность ее автоматизации.

Однако, несмотря на указанные достоинства, процесс не нашел еще широкого применения в отечественной промышленности. Последнее объясняется тем, что нет надежных теоретических зависимостей, позволяющих рассчитать основные технологические параметры, а также слабо освещены вопросы, связанные с его организацией. Данная работа является продолжением исследований этого процесса, выполняемых в ИОНХ АН СССР в соответствии с приказом-постановлением Минхимпрома и АН СССР от 13.08.81 г. № 470/101 и координационным планом АН СССР по направлению ТОХТ на 1986-1990 гг.

Цель работы и задачи исследования. Настоящая работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию процессов кристаллизации-плавления тонких кристаллических слоев. В соответствии с этим были поставлены следующие задачи: 1) сконструировать и создать установку для исследования процесса кристаллизации-плавления тонких кристаллических слоев; 2) исследовать влияние изменения концентрации маточника на скорость кристалли-

зации и его температуру; 3) провести теоретический анализ и создать математическую модель стадии кристаллизации с учетом изменения концентрации маточника; 4) выполнить экспериментальное исследование процесса фракционного плавления и определить влияние различных факторов на его эффективность; 5) провести теоретический анализ и создать математическую модель стадии фракционного плавления тонких кристаллических слоев; 6) выполнить исследование по разделению промышленной смеси и выдать исходные данные для проектирования крупнотоннажного кожухотрубчатого аппарата.

Научная новизна. Проведено теоретическое и экспериментальное исследование процесса кристаллизации-плавления тонких кристаллических слоев. В частности, исследовано влияние различных факторов на скорость роста кристаллического слоя при изменяющейся концентрации примеси в жидкой фазе, получено численное решение этой задачи и предложены аналитические зависимости для расчета скорости кристаллизации. Выполнены экспериментальные исследования по изучению стадии фракционного плавления. Впервые создана математическая модель этого процесса, позволяющая рассчитать его максимальную эффективность. Установлены основные факторы, влияющие на эффективность и ограничивающие скорость нагрева на стадии фракционного плавления.

Практическая значимость. Разработанные методы расчета позволяют определить производительность процесса кристаллизации-плавления, эффективность на стадии фракционного плавления и выбрать условия ее проведения.

На основании теоретического расчета и дополнительных экспериментальных исследований по разделению системы изомеров дифенилметандиизоцианатов (МДИ) Дзержинскому филиалу ГИАП выданы рекомендации для проектирования участка разделения изомеров МДИ мощностью 5000 т/год. Для проверки заложенной технологии в г. Дзержинске на ПО "Корунд" смонтирована опытная установка производительностью 200 кг/сутки.

На одном из химических заводов была создана лабораторная установка для очистки монохлоруксусной кислоты от уксусной и дихлоруксусной методом кристаллизации - плавления. Результаты экспериментов использованы ГосНИИхлорпроект при проек-

тировании опытно-промышленной установки.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Всесоюзной конференции по концентрированию, выделению и очистке продуктов микробиологического синтеза (Одесса, 1985), на III Всесоюзной конференции по массовой кристаллизации и кристаллизационным методам разделения смесей (Черкассы, 1985), на Всесоюзной конференции по повышению эффективности, совершенствованию процессов и аппаратов химических производств (Харьков, 1985), на УП Всесоюзной конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ (Горький, 1985), на IO-ом Международном симпозиуме по промышленной кристаллизации (Прага, 1987).

Публикации. Материалы, изложенные в диссертации, отражены в восьми печатных работах.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка используемой литературы и приложений. Полный объем 198 стр., в том числе рисунков 44, таблиц 8, 104 страниц машинописного текста. Список используемых литературных источников включает 109 наименований. Прилагаются документы, подтверждающие практическое использование полученных результатов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность работы, дана краткая характеристика состояния проблемы и перечислены основные результаты.

Глава I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

Сделан краткий критический обзор, который подтвердил, что применение процесса кристаллизации — плавления в аппаратах со стекающей пленкой жидкости при очистке, разделении и концентрировании веществ в промышленных масштабах весьма перспективно. Пленочный кристаллизатор является высокопроизводительным оборудованием и обеспечивает высокий выход и чистоту продукта.

Внедрение процесса в отечественную промышленность слезживается недостаточный уровень знаний о нем. Например, в результате накопления примеси в маточной жидкости, скорость роста слоя при линейном понижении температуры должна изменяться. Особенно сильно это скажется на первой стадии, когда количество примеси максимально. Однако в настоящее время не имеется метода расчета, позволяющего учесть это изменение, что приводит к завышению производительности процесса.

Анализ конструкций промышленного оборудования подтвердил, что пленочный кристаллизатор является наиболее удобным аппаратом для быстрого и эффективного проведения стадии фракционного плавления. В то же время кинетика и механизм фракционного плавления изучены недостаточно, что не позволило создать математического описания процесса.

Все перечисленные обстоятельства подтвердили необходимость проведения дополнительных исследований, направленных на дальнейшее изучение основ процесса кристаллизации-плавления тонких кристаллических слоев.

Глава 2. СХЕМА УСТАНОВКИ, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИСПОЛЪЗУЕМЫЕ МОДЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ

Для экспериментального исследования процесса кристаллизации-плавления в тонких кристаллических слоях была разработана и создана лабораторная установка (рис. 1)

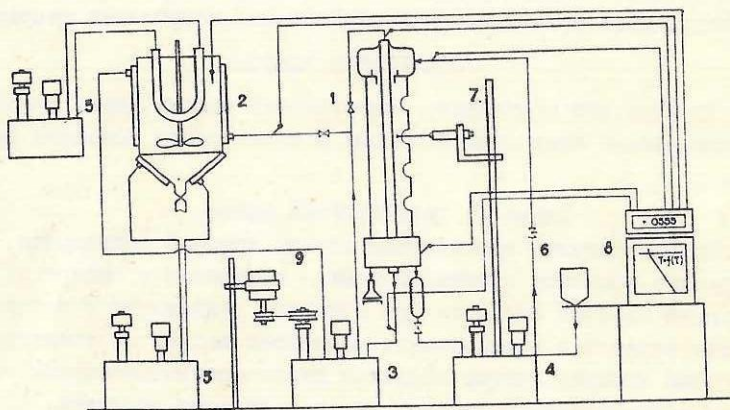


Рис. 1. Схема установки.

1 - пленочный кристаллизатор; 2 - кристаллизатор с охлаждающими стенками; 3, 4, 5 - циркуляционные термостаты; 6 - емкость; 7 - микрометр; 8 - самопишущий потенциометр; 9 - электродвигатель.

Она включала два кристаллизатора: один - пленочный I, другой - емкостной с охлаждающими стенками 2. В верхнюю часть пленочного кристаллизатора из термостата 4 подавалась маточная жидкость и в виде тонкой пленки стекала по наружной поверхности охлаждаемой трубки, внутрь которой из термостата 3 подавался хладагент. Для изменения концентрации в процессе кристаллизации использовали емкость 6, откуда с постоянным расходом подавали компонент, понижающий температуру кристаллизации. Таким образом изменяли содержание примеси в маточнике, как это имеет место в реальном процессе. Толщину слоя измеряли при помощи микрометрического устройства 7.

Для концентрирования больших частей маточной жидкости использовали кристаллизатор с охлаждающими стенками 2. Днище и сливной край обогревались отдельно, в U - образный змеевик для поддержания перегрева маточной жидкости подавали теплоноситель. Эксперименты проводились при интенсивном перемешивании смеси, обеспечивающем условия кристаллизации, аналогичные существующим в пленочных аппаратах.

Процесс фракционного плавления осуществляли при постепенном повышении температуры теплоносителя. Линейный закон изменения температуры хладагента-теплоносителя обеспечивали за счет риверсивного двигателя 9, соединенного с подвижной частью контактного термометра. Измерение температуры проводили при помощи термопар и цифрового вольтметра. Контроль изменения температуры в процессе кристаллизации-плавления осуществляли, используя самопишущий потенциометр 8. Состав отбираемых проб определяли при помощи хроматографа ЛХМ-80.

В качестве модельной системы, образующей твердые растворы, использовали систему октадекан-гексадекан, а в качестве эвтектических - нафталин-дефинил, нафталин-бензол, октадекан-дефинил.

Глава 3. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МАТОЧНОЙ ЖИДКОСТИ НА ПРОЦЕСС ФРАКЦИОННОЙ ПЛЕНОЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

На практике в промышленных пленочных аппаратах может кристаллизоваться до 70-75% исходной смеси. В результате при высоком содержании примесей в маточной жидкости существенно изменяется ее концентрация и, соответственно, температура. Естественно, это отражается на скорости кристаллизации и эффективном коэффициенте распределения.

Для анализа влияния изменения концентрации примеси на ско-

рость кристаллизации в аппаратах со стекающей пленкой жидкости составлена математическая модель. При этом приняты следующие допущения: в начальный момент уже имеется слой очень маленькой толщины (менее 0,1 мм) с линейным распределением температуры, тепловым влиянием тонких металлических стенок пренебрегаем; температуру на подвижной границе кристаллического слоя принимаем равной температуре ликвидуса для текущей концентрации маточной жидкости; расход и средняя концентрация жидкой фазы, коэффициент теплоотдачи, а также температура на обеих границах кристаллического слоя по высоте аппарата не меняются (последнее допущение не распространяется на температуру стекающей пленки перегретой жидкости); теплофизические характеристики кристаллического слоя в течение процесса принимаются постоянными.

С учетом принятых допущений решали задачу роста кристаллического слоя из потока маточной жидкости в следующей постановке:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a_s \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{z} \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (1)$$

$$T|_{z=z_0 \pm s} = T_L^e, \quad \text{где} \quad T_L^e = f_1(C_m) \quad (2)$$

$$T|_{z=z_0} = T_{x10} - A \cdot \tau \quad (3)$$

$$T|_{\tau=0} = T_L^e + (T_{x10} - T_L^e) \cdot \left(1 \pm \frac{z - z_0}{S_0} \right) \quad (4)$$

$$L_f \rho_s \frac{ds}{d\tau} = \lambda_s \frac{\partial T}{\partial z} |_{z=z_0 \pm s} - j_L \quad (5)$$

где $j_L = f_2(s, C_m)$

Поставленная задача решалась численным методом конечных разностей. Концентрацию маточной жидкости на каждом шаге определяем из материального баланса. Предложенный алгоритм позволяет учитывать снижение теплового потока от перегретой пленки жидкости по длине ее пробега, а, следовательно, повышение скорости кристаллизации и ухудшение эффективного разделения. Расчеты, проведенные для случаев, типичных в практике промышленной пленочной кристаллизации свидетельствуют о весьма существенном влиянии изменения концентрации маточной жидкости на величину ν в течение процесса (рис. 2). Это влияние увеличивается с ростом m и объясняется снижением температуры кристаллизации маточной жид-

кости при $\Delta T_L = const$, а, значит, снижением движущей силы процесса теплопередачи.

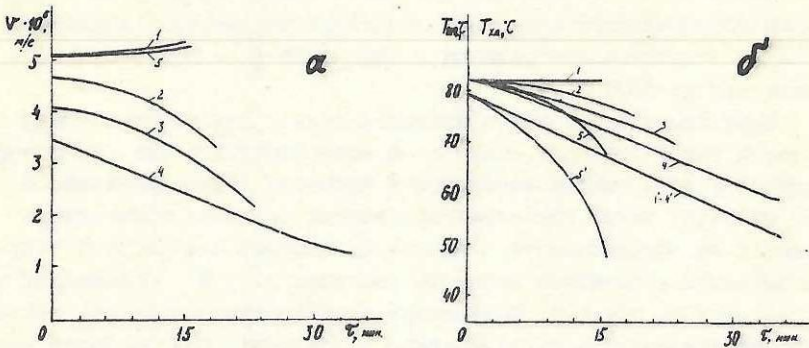


Рис. 2. Расчетные значения скорости кристаллизации (а) и температуры (б) маточной жидкости (1-5) и хладагента (1'-5') ($Re = 1500$, $\Delta T_L = 2^\circ C$, $g_f = 0.75$, $K = 0.4$, $C_{mo} = 20$ вес.%): 1- $m = 0$; 2-0.25; 3,5-0.5; 4- $m = 1$; 1-4 $A = 0.75$ град/мин; 5 - А по уравнению (8).

При максимально возможных значениях толщины кристаллического слоя и скорости роста, которые имеют место в аппаратах со стекающей пленкой жидкости, теплосодержанием твердой фазы при их расчете можно пренебречь. Тем самым, предполагается линейное распределение температуры по толщине слоя. В предыдущих работах было доказано, что при постоянной концентрации маточника линейное понижение температуры ($A = const$) обеспечивает практически постоянную скорость кристаллизации. Если предположить для случая переменной концентрации, что скорость изменения температуры постоянна, то можно получить следующую зависимость:

$$v = \frac{\sqrt{f_L^2 + 4L_f \rho_s \lambda_s A'} - f_L}{2L_f \rho_s} \quad (6)$$

Выражение (6) для случая переменной концентрации отличается от выражения для постоянной концентрации тем, что вместо действительного темпа охлаждения A в него входит величина эффективного темпа A' :

$$A' = A - m \cdot (C_m - C_{mo}) / \varrho \quad (7)$$

При инженерных расчетах можно определить среднюю скорость

кристаллизации $\bar{V} = S/\tau$, используя выражения 6 и 7. Результаты сравнения полученных таким образом значений толщины с рассчитанными численным методом оказались удовлетворительными. Даже для случая значительного изменения концентрации маточной жидкости ($m = 1$) относительная разница в диапазоне $q_{\Sigma} = 0,2 + 0,7$ составила только 5-7%.

Выше приведенный метод пригоден только для расчета средней скорости кристаллизации. Однако, в соответствии с рис. 2, скорость роста слоя существенно изменится в процессе кристаллизации. В свою очередь, такое изменение мгновенной скорости обязательно скажется на эффективности разделения. Поэтому для расчета текущих значений параметров процесса величины A' и \bar{V} определяют на каждом шаге по времени. Полученные таким образом значения текущей скорости кристаллизации отличаются от рассчитанных не более чем на 10%.

Упрощенный метод расчета \bar{V} по сравнению с численным позволяет существенно сократить время реализации алгоритма процесса пленочной кристаллизации и требуемый для него объем памяти на ЭВМ.

Поскольку при постоянном темпе охлаждения изменение концентрации может вызвать сильное снижение скорости кристаллизации, представляет интерес найти такой вид зависимости $A = f(\tau)$, которая позволила бы сохранить $\bar{V} = const$ в течение всего процесса. Из уравнения (8) следует, что скорость кристаллизации будет постоянной, когда $A' = const$. Если предположить, что эффективный коэффициент распределения в процессе кристаллизации не изменяется, то концентрация маточника определяется согласно уравнению Рэлея. Величина закристаллизованной доли пропорциональна τ . Тогда для компенсации изменения температуры кристаллизации маточной жидкости необходимо понижать температуру стенки (хладоагента) по следующему закону:

$$T_{ст} = T_0 - A_0 \cdot \tau - m C_{mo} [(1 - h\tau)^{k-1} - 1] \quad (8)$$

На рис. 2а (кривая 5) представлены результаты численного расчета значений \bar{V} при изменении температуры стенки по закону (8) (рис. 2б (кривая 5)), которые подтверждают постоянство скорости кристаллизации в этом случае.

Экспериментальное исследование кинетики кристаллизации из стекающей пленки жидкости в условиях концентрирования примесей

проводили на системе октадекан-гексадекан. При этом в термостат маточной жидкости (рис. 1) подавали с постоянным расходом гексадекан. Таким образом увеличивали содержание примеси примерно в 2-3 раза.

Полученные экспериментальные данные о толщине кристаллического слоя по высоте аппарата хорошо согласуются с результатами численного расчета. В области наиболее распространенных значений $A=0.4-3$ град/мин и $\Delta T_L = 1-4^\circ\text{C}$ расхождение не превышает 10% (рис. 3).

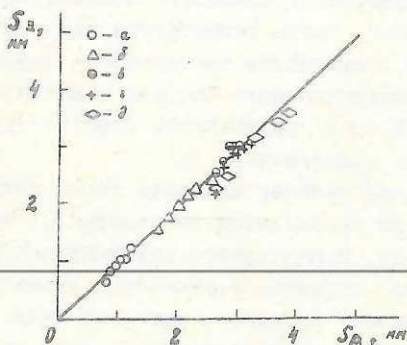


Рис. 3. Сопоставление рассчитанных и экспериментальных значений толщины кристаллического слоя: а - $A=0.45$ град/мин, $Re=858$, $T_m=28.3^\circ\text{C}$, $C_{mo}=8.01$ вес.%, $C_m=22.3$ вес.%, $\tau=21$ мин; б - 0.95 ; 828 ; $28.2, 8.20, 21$; в - 3.17 , 1242 , 28.3 , 7.80 , 17.70 , $10, 5$; г - 3.15 , 828 , 28.3 , $8, 22$, 18.65 , $10, 5$; д - $A=3.21$ град/мин, $Re=828$, $T_m=30^\circ\text{C}$, $C_{mo}=9.01$

вес.%, $C_m=19.12$ вес.%, $\tau=15$ мин.

Исследование влияния концентрирования примеси на процесс кристаллизации проводили также в емкостном аппарате с охлаждаемой стенкой и мешалкой. Закристаллизованная доля достигала 0.6. Опыты проводились на эвтектической системе нафталин-дифенил. В ходе кристаллизации концентрация дифенила в маточнике возрастала почти в 2 раза и достигала примерно 10-14 вес.%. Это вызывало соответствующее снижение температуры жидкой фазы, однако ее перегрев практически не изменялся. Сопоставление расчетных значений концентрации и температуры жидкой фазы с экспериментом показало их удовлетворительное совпадение.

Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии концентрирования примесей на процесс фракционной кристаллизации. Предложены методы, учитывающие это влияние, могут быть рекомендованы для практических расчетов.

Глава 4. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ФРАКЦИОННОЕ ПЛАВЛЕНИЕ ТОНКИХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ

Недостаточный уровень знаний в области фракционного плавления

ния обусловил необходимость проведения дальнейших исследований в целях создания теоретических основ процесса.

Полученные результаты позволили лучше понять механизм выплавления, предложить математическую модель и методику расчета процесса. В основе предложенной модели лежит следующая последовательность явлений. Поликристаллический слой, который растет на охлажденной поверхности из жидкой смеси, практически не образующей твердых растворов, наряду с почти чистыми и достаточно крупными кристаллами одного компонента, содержит включения маточной жидкости. При постепенном движении фронта раздела фаз температура в глубине слоя понижается. Из захваченной жидкости выпадают кристаллы основного компонента. Наконец, когда температура слоя опустится ниже температуры эвтектики, оставшаяся еще жидкость затвердеет в виде гетерогенной смеси эвтектического состава с мелкими кристаллами, т.е. кристаллический слой представляет собой механическую смесь кристаллов отдельных компонентов.

Процесс фракционного плавления начинается после того, как в слое будет превышена T_E . При этом расплавятся те кристаллы, которые затвердели в последнюю очередь. В результате кристаллический слой превращается в пористое тело, насыщенное жидкостью эвтектического состава. Жидкая фаза начинает вытекать, когда ее доля превышает то максимальное количество, которое пористое тело может удержать. Для более полного удаления примеси необходимо постепенно повышать температуру кристаллического слоя. Это приводит к образованию и вытеканию новых порций избыточной жидкости промежуточного состава. При правильно выбранной скорости нагрева концентрация вытекающих жидких фракций близка к равновесной, соответствующей температуре ликвидуса, т.е. $C_L^E = C_L$. В противном случае образующаяся жидкость не успевает вытекать, что приводит к растворению дополнительной части основного компонента и ухудшению процесса разделения.

В том случае, когда подъем температуры осуществляется очень медленно ($A_n \rightarrow 0$), вся избыточная жидкость будет успевать вытекать, и, тем самым, установится равновесие между количеством жидкости в слое и его удерживающей способностью.

$$\Sigma = L$$

(9)

В этом случае достигается максимальная эффективность разделения.

Для ряда химико-технологических процессов задержку жидкости

связывают с размером насадки (твердой фазы). Этот факт может быть объяснен тем, что жидкость удерживается капиллярными и адсорбционными силами, причем величина задержки определяется размерами пор. В случае фракционного выплавления сравнительно легко определяемой характеристикой размера пор может быть только пористость слоя. В эксперименте она рассчитывается, исходя из материального баланса с учетом концентрации вытекающих жидких фракций. Оказалось, что экспериментальные данные для ряда органических смесей подчиняются следующей закономерности (рис. 4)

$$Z = \delta / \epsilon^{1/3} \quad (10)$$

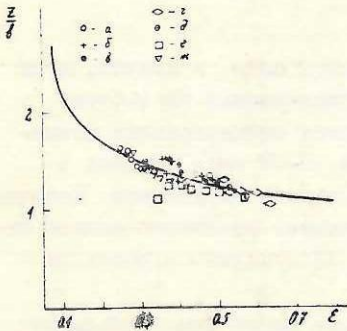


Рис. 4. Зависимость задержки от пористости слоя. Точки - экспериментальные данные, кривая - расчет. Система нафталин-дифенил: а - $C_{SO} = 4.14$ вес.%, $A_{\delta} = 0.31$ град/мин, $S = 2.7$ мм; б - 17.36, 0.32, 3.0; в - 24.76, 0.32, 3.4; г - 30.71, 0.35, 2.0. Система дифенил - нафталин: д - 3.36, 0.16, 3.3. Система нафталин - бензол: е - 29.0, 0.94, 2.1. Смесью изомеров МДИ: ж - $C_{SO} = 11.92$ вес.%, $A_{\delta} =$

0.06 град/мин, $S = 4.6$ мм.

Соотношение было получено для слоев толщиной от 2,5 до 6,5 мм, встречающихся в практике пленочной кристаллизации. Если предположить при этом, что вся жидкость находится в одинаковых ячейках шаровой формы, то $d \sim (\epsilon/n)^{1/3}$, т.е. $Z \sim 1/d$. Этот результат согласуется с экспериментальными данными для различных типов насадок. Из предположения о том, что вся примесь сосредоточена в ячейках шаровой формы одного размера, следует, что величина Z кроме того, зависит и от числа ячеек, которое, в свою очередь, определяется объемом эвтектических включений, т.е. $n \sim X_0$, где $X_0 = C_{SO} / C_{\epsilon}$ (при условии, что плотность компонентов системы близка друг другу). Подтверждая приведенные рассуждения, установленную опытным путем связь между C_{SO} и δ в области применяемых обычно скоростей кристаллизации ($V < 10-12$ мм/ч) хорошо аппроксимирует для ряда органических систем выражение (рис. 5)

$$\beta = 0.11 + 0.6 \cdot X_0^{4/3}$$

(II)

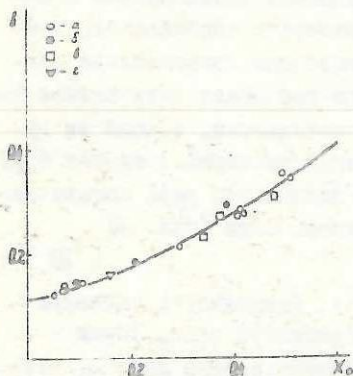


Рис. 5. Зависимость коэффициента задержки жидкости от пористости слоя.

а-нафталин-дифенил $C_E = 60$ вес. %
 б-дифенил-нафталин $C_E = 40$ вес. %
 в-нафталин-бензол $C_E = 79$ вес. %
 г-смесь изомеров МЦИ $C_E \approx 70$ вес. %

В общем случае Z зависит от структуры слоя, а значит, и от скорости кристаллизации. Эксперименты, проведенные на системе нафталин-дифенил, показали, что при больших концентрациях примеси с ростом скорости кристаллизации выше 10-12 мм/ч порядок в расположении пластинчатых кристаллов нафталина нарушается. Последнее затрудняет объединение пор и препятствует вытеканию жидкой фазы (величина β возрастает). При $X_0 < 0,15$ влияние скорости на вид задержки замечено не было.

Величина пористости слоя представляет собой сумму объемных долей вытекшей жидкости и жидкости, находящейся в кристаллическом слое

$$\varepsilon = G + L \quad (12)$$

Полагая, что по толщине слоя температура и концентрация постоянны, долю жидкой фазы в любой момент времени внутри кристаллического слоя находили из материального баланса (разницей в плотностях жидкой и твердой фаз пренебрегаем)

$$L = C_S / C_L \cdot (1 - G) \quad (13)$$

Из зависимостей (9) - (13) можно определить концентрацию и соответствующую ей равновесную температуру, при которой начинается процесс вытекания жидких фракций (при этом $G = 0$):

$$C_{L0} = C_{S0} / (0.11 + 0.6 (C_{S0} / C_E)^{4/3})^{0.75} \quad (14)$$

Если значение $C_{L0} > C_E$, то это означает, что из слоя при достижении T_E будет вытекать жидкость эвтектического состава. Ее количество можно определить из разницы между $L(X_0)$ и $Z(X_0)$. Окончательно получим:

$$G_0 = 0.4 \cdot C_{s0} / C_E - 0.11 / (C_{s0} / C_E)^{1/3} \quad (15)$$

Доля вытекшей жидкости определяется следующим образом:

$$G = G_0 + \int_{C_0}^{C_L} \frac{\partial G}{\partial C_L} dC_L \quad (16)$$

И, наконец, при любом C_L должно выполняться соотношение:

$$G \cdot C_E + \int_{C_0}^{C_L} \frac{\partial G}{\partial C_L} dC_L + C_S(1-G) = C_{s0} \quad (17)$$

В выражениях (16) и (17) $G_0 = 0$ при условии, что $C_{s0} \leq C_E$. Совместное решение уравнений (9), (16), (17) с учетом (12)-(15) позволяет определить концентрацию твердой фазы и долю вытекшей жидкости в зависимости от температуры процесса (при условии $C_L = C_L^0$). Расчет системы проводили численным методом на ЭВМ. Удовлетворительное совпадение (рис. 6 а, б) результатов расчета с экспериментом позволяет рекомендовать математическую модель для практического применения при определении эффективности процесса.

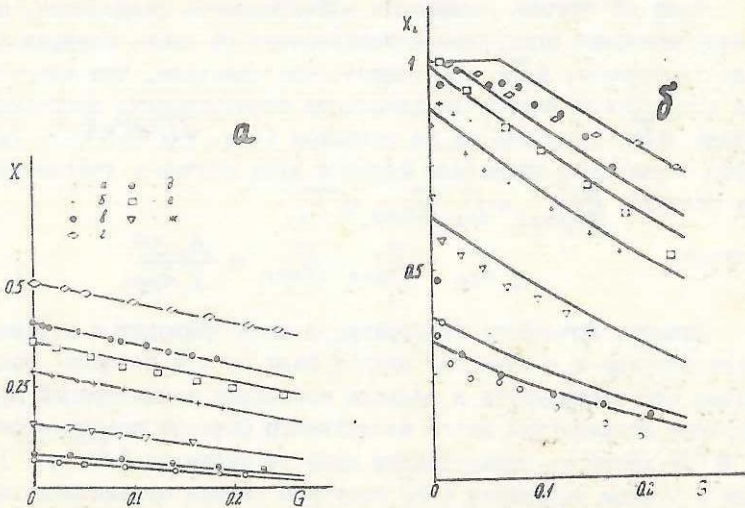


Рис. 6. Изменение концентрации кристаллического слоя (а) и вытекающих жидких фракций (б) в процессе плавления. Обозначения те же, что и на рис. 2.

Предложенный метод расчета пригоден для слоев, нагрев которых производится с достаточно малой скоростью. Если темп нагрева выбран неправильно, то разделение ухудшается, что наглядно иллюстрирует рис. 7. Вместо двух пиков скорости вытекания от темпе-

ратуры при значительном содержании примеси будет наблюдаться один максимум, который соответствует температуре плавления исходной смеси.

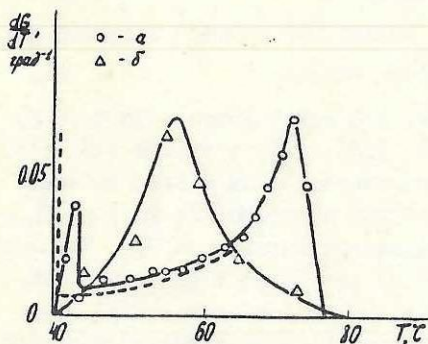


Рис. 7. Зависимость скорости выплавления от температуры. Точки - экспериментальные данные, пунктирная линия - расчет. а - $C_{эф} = 30.71$ вес.%, $A_{\bar{H}} = 0.35$ град/мин, $S = 2.0$ мм. б - $C_{эф} = 33.25$ вес.%, $A_{\bar{H}} = 1.8$ град/мин, $S = 5.4$ мм.

Одна из причин, снижающих эффективность разделения, связана с неравномерным прогревом кристаллического слоя. Измерение перепада температур $\Delta T_{сл}$ по толщине слоя показало, что через некоторое время после окончания плавления эвтектических включений, величина $\Delta T_{сл}$ практически не меняется (т.е. $\partial T / \partial x = A_H$). Решая дифференциальное уравнение Фурье в этом случае с учетом граничных условий $\frac{\partial T}{\partial x}|_{x=s} = 0, T|_{x=0} = T,$

получим:

$$\Delta T_{сл} = T|_{x=0} - T|_{x=s} = \frac{A_H \cdot S^2}{2 a_{эф}} \quad (18)$$

Наличие градиента температур в слое приводит к неравномерности состава и количества жидкой фазы по его толщине. Особенно сильно это проявляется в области небольших концентраций примеси. Ощутимое воздействие этого негативного фактора сказывается, когда $\Delta T_{сл}$ превысит определенную долю от величины $(T_{сл}^e - T)$. Отсюда с учетом выражения (18) получаем первое ограничение для темпа нагрева

$$A_H \leq B_1 \frac{T_{сл}^e - T}{S^2} \quad (19)$$

Для системы нафталин-дифенил из эксперимента $B_1 = 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. Если условие (19) в процессе выплавления нарушается, то вид зависимости $Z = f(\epsilon)$ изменяется (кривые 1, 2 и частично 3 рис. 3), задержка резко возрастает.

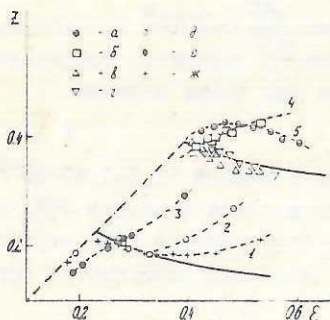


Рис. 8. Влияние неравномерности нагрева слоя и вязкости жидкой фазы на вид зависимости задержки от пористости для системы нафталин-дифенил. Точки-экспериментальные данные, сплошные линии-расчет, пунктирные-отклонение от расчета, штрих-пунктирные - рост задержки до начала вытекания жидких фракций: а - $C_{50}=24.8$ вес. %, $A_{\pi}=0.7$ град/мин, $S=2.4$ мм, б - 24.92, 0.32, 4.7; в - 24.76, 0.32, 3.4; г - 24.89, 0.12, 5.0; д - 4.14, 0.31, 2.7; е - 3.61, 0.32,

ж - $C_{50}=4.18$ вес.%, $A_{\pi}=0.16$ град/мин, $S=2.5$ мм.

В области больших концентраций примеси роль первого ограничения снижается. Однако с увеличением $\Delta T_{сл}$ вытекающие жидкие фракции могут выкристаллизовываться в наружных, наиболее холодных слоях, что вызовет частичную или полную их закупорку. Жидкость может свободно вытекать из слоя только в том случае, если она перегрета (т.е. $T_{жс} > T_L^0$). Причем величина перегрева возрастет для систем с большей разницей температур плавления основного компонента T_A и эвтектики T_E . Тогда второе ограничение для темпа нагрева будет иметь следующий вид:

$$A_n \leq B_2 \frac{T_A - T_E}{S^2} \quad (20)$$

Для смесей нафталин-дифенил и нафталин-бензол из экспериментов $B_2 = (1.5-2) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Если ограничение (20) не выполняется, то жидкость накапливается в слое и почти не вытекает, поэтому задержка мало отличается от пористости (кривые 3,4 рис. 8).

Таким образом, согласно условиям равномерного прогрева допустимый темп нагрева $\sim 1/S^2$. Отсюда следует, что производительность процесса в оптимальных условиях обратно пропорциональна толщине слоя. Этот результат демонстрирует одно из важнейших преимуществ фракционного плавления тонких кристаллических слоев.

Кроме того, на выбор темпа нагрева оказывает влияние и скорость вытекания жидких фракций из кристаллического слоя. Количество жидкости, вытекающей в единицу времени из одного капилляра, определяется согласно закону Пуазейля $V_1 = \pi \Delta P r^4 / 8 \eta l$. Для пористого слоя малой толщины, расположенного на вертикальной

стенке $\Delta P/e \sim \rho g$. С другой стороны количество избыточной жидкости, образующейся в единицу времени: $V_2 = \pi r_e l \frac{dG}{dt}$, где $\frac{dG}{dt} = \frac{A_H}{m} \cdot \frac{dG}{dt_i}$ (из рис. 6 видно, что $\frac{dG}{dt_i} \approx \text{const}$). Поскольку вся образующаяся жидкость должна успевать вытекать, приравнявая V_1 и V_2 , получим третье ограничение для темпа нагрева:

$$A_H \leq B_3 \frac{m}{V} \quad (21)$$

где B_3 оказалась примерно одинаковой и равной $(1.2-1.8) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 \cdot \text{вес. \%}/\text{с}^2$ для системы нафталин-дифенил и смеси изомеров МДИ, вязкость которых отличается в пять раз. Если условие (21) нарушается, то задержка жидкости возрастает, хотя вид зависимости может и не измениться (кривая 5 рис. 8).

Сопоставление всех трех ограничений показало, что условие (21) становится определяющим в случае большой вязкости или в очень тонких кристаллических слоях.

Проведенная работа показала, что стадия фракционного плавления весьма эффективна. Она не требует дополнительных энергетических затрат и специальных устройств для отделения жидкой фазы. При выплавлении 10-20% объема тонкого кристаллического слоя, расположенного на вертикальной стенке, удастся в 1.5-2.5 раза повысить чистоту продукта, при этом продолжительность стадии не превышает 20-40 минут.

В промышленных условиях при кристаллизации значительной доли исходной смеси концентрация примеси возрастает по толщине слоя. В этом случае преимущественное выплавление наружных более грязных слоев приводит к повышению эффективности разделения и позволяет одновременно увеличить производительность аппарата. Опыты, проведенные на системе октадекан-гексадекан, показали, что основной механизм очистки систем, образующих твердые растворы, такой же, как и эвтектических.

Глава 5. ПРОМЫШЛЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ-ПЛАВЛЕНИЯ В АППАРАТАХ СО СТЕКАЮЩЕЙ ПЛЕНКОЙ ЖИДКОСТИ

Смесь изомеров МДИ образует простую эвтектику, поэтому целесообразно проводить их разделение с помощью кристаллизации. Попытки использовать для этого известные методы не принесли успеха, что объясняется высокой вязкостью вещества и, как следствие, захватом маточной жидкости.

В настоящее время в отечественной промышленности разделение изомеров МДИ осуществляется при помощи отгонки под вакуумом, не-

смотря на то, что из-за высокой термолабильности теряется до 30% вещества.

В то же время проведенные работы показали высокую эффективность процесса кристаллизации-плавления в аппаратах со стекающей пленкой жидкости. В результате экспериментальных исследований было установлено, что наиболее выгодно проводить процесс разделения для достижения требуемой чистоты продукта (изомера 4,4' -МДИ с содержанием примеси менее 2,5 вес.%) в три стадии при скоростях $U = 5-7$ мм/час, $Re = 1600$ и темпе нагрева в процессе фракционного выплавления $A_M = 0.06-0.08$ град/мин. Невысокие значения скорости кристаллизации и темпа нагрева объясняются высокой вязкостью продукта. На основании выданных рекомендаций Дзержинским филиалом ГИАП был разработан технический проект производства МДИ производительностью 5000 т/год, в котором предусматривается участок разделения смеси изомеров методом кристаллизации-плавления в пленочных кожухотрубчатых аппаратах. В соответствии с принятой схемой разделение на каждой стадии должно производиться в отдельном аппарате. При этом на разделение исходной смеси (80 вес.% изомера 4,4') предусматриваются два кристаллизатора, третий - на получении продукта и четвертый - оксолоэвтектической смеси. Площадь поверхности теплообмена каждого аппарата 127 м^2 . В настоящее время на ПО "Корунд" идет проверка и отработка предложенных режимов на опытной установке с пятитрубным кристаллизатором (высота труб 4 м и внутренний диаметр 50 мм).

В связи с необходимостью повышения качества монохлоруксусной кислоты, улучшения условий труда и увеличения объемов производства на одном из химических заводов рассматривается вопрос о замене существующего узла массовой кристаллизации на процесс кристаллизации-плавления в аппаратах со стекающей пленкой жидкости. В связи с этим в ЦЗЛ завода создана лабораторная установка. Результаты экспериментов показали, что для достижения требуемого выхода 75-80% и чистоты МХУК (не более 1% примеси) необходимо проводить процесс очистки в три стадии при скоростях кристаллизации 10-12 мм/час, $Re = 1600-1800$ и темпе нагрева в зависимости от концентрации вытекающих фракций от 1 до 0.05 град/мин. Соответствующие рекомендации использованы при проектировании опытно-промышленной установки.

Выполненные работы показали, что метод фракционной кристаллизации-плавления с успехом может быть использован при очистке и разделении промышленных смесей.

ВЫВОДЫ

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование процесса фракционной кристаллизации-плавления в тонких слоях. В результате удалось глубже понять физические основы этого процесса и создать методику расчета его основных параметров.

1. В частности, проведено исследование кинетики кристаллизации при переменной концентрации маточной жидкости. Построена математическая модель этого процесса. Получены с учетом концентрирования примеси аналитические зависимости для расчета скорости кристаллизации и закон изменения температуры кладового агента, обеспечивающий ее постоянство.

2. Проведено экспериментальное исследование кристаллизации тонких слоев при изменяющемся составе маточной жидкости с учетом различных факторов (перегрева маточной жидкости, исходной концентрации смеси, темпа охлаждения). Показано, что увеличение концентрации примеси в течение процесса оказывает сильное влияние на скорость кристаллизации и температуру жидкой фазы. Удовлетворительное совпадение результатов расчета с экспериментальными данными позволяет рекомендовать полученные зависимости для практического использования.

3. Впервые, исходя из гетерогенной структуры поликристаллического слоя, создана математическая модель процесса последовательного фракционного плавления в тонком кристаллическом слое. Она позволяет рассчитать концентрацию твердой фазы и долю вытекшей жидкости.

4. Установлены основные факторы, влияющие на выбор скорости нагрева в процессе последовательного фракционного плавления. Получены соотношения, позволяющие определить величину скорости нагрева, обеспечивающей максимальную эффективность разделения. Показаны преимущества процесса фракционного плавления в тонких кристаллических слоях.

5. Проведено экспериментальное исследование процесса фракционного плавления. Исследовано влияние различных факторов на эффективность разделения: толщины слоя, концентрации примеси, вида системы, скорости кристаллизации, вязкости вытекающих жидких фракций. Сравнение экспериментальных данных с результатами расчета позволило сделать вывод, что предложенная модель адекватно отражает реальный процесс.

6. На основании теоретического расчета и экспериментальных

исследований по разделению смеси изомеров МДИ выданы рекомендации для промышленного проектирования стадии кристаллизации-плавления в пленочном кожухотрубчатом аппарате, использованные при разработке технического проекта производства дифенилметандиизоцианатов мощностью 5000 т/год по изомеру 4,4'-МДИ.

7. На одном из химических заводов проведены эксперименты по очистке монохлоруксусной кислоты от уксусной и дихлоруксусной методом кристаллизации-плавления в аппаратах со стекающей пленкой жидкости. Полученные результаты использованы при проектировании опытно-промышленной установки.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

$\alpha, \alpha_{эф}$ - коэффициент температуропроводности твердой фазы и эффективный коэффициент, $\text{м}^2/\text{с}$; A, A', A_H - темп охлаждения, эффективный, нагрева, град/с; B - коэффициент задержки; B_1, B_2, B_3 - коэффициенты; C_s, C_L, C_L^e, C_E - соответственно концентрация примеси в твердой фазе, жидкой, равновесной и эвтектической; $\alpha_э$ - эквивалентный диаметр пор; g - ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; g_f - закристаллизованная доля; G - объемная доля вытекшей жидкости от первоначального объема кристаллического слоя; k - коэффициент пропорциональности; f_L - удельный тепловой поток от перегретой жидкости, $\text{Вт}/\text{м}^2$; K - коэффициент распределения; l - длина капилляра, м ; L - объемная доля жидкой фазы в кристаллическом слое от его первоначального объема; l_f - теплота фазового перехода, $\text{дж}/\text{кг}$; m - наклон линии ликвидуса, град/вес.%; n - число эвтектических включений; ΔP - перепад давления, Па; r_0, r - радиус поверхности теплообмена и текущий радиус, м ; r_c - радиус капилляра, м ; S - толщина слоя, м ; ΔT_L - перегрев жидкой фазы, град; ΔT_{cl} - перепад температур по толщине слоя, град; T, T_{cl} - соответственно, текущая температура слоя, кладоагента, град; T_L^e, T_L, T_A, T_E - температура ликвидуса, соответствующая концентрации слоя, жидкой фазы, плавления основного компонента и эвтектики, град; v - скорость кристаллизации, $\text{м}/\text{с}$; V_1, V_2 - объем вытекающей и образующейся избыточной жидкости в единицу времени в одном капилляре, $\text{м}^3/\text{с}$; x - координата по толщине слоя, м ; X_L - объемная доля эвтектических включений в твердой фазе и концентрация примесей в жидкой фазе, выраженная в объемных долях эвтектических включений; Z - удерживающая способность слоя; λ - коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/\text{м}^2\text{град}$; ϵ - пористость слоя; μ - динамическая вязкость, $\text{па}\cdot\text{с}$; ν - кинемати-

ческая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$; ρ - плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; τ - время, с;

Индексы: l - равновесное значение, l - жидкая фаза, s - твердая фаза, o - начальное значение; n - нагрева, $хл$ - хладо-агент.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Мясников С.К., Касымбеков Б.А., Муравьев Ю.Н., Малюсов В.А. Концентрирование и очистка веществ методом фракционной кристаллизации из стекающей пленки жидкости. - В сб.: Всес. конф. по концентрированию, выделению и очистке продуктов микробиологического синтеза, Одесса, 1985, с. 35-36.

2. Мясников С.К., Касымбеков Б.А., Муравьев Ю.Н. Фракционная кристаллизация из стекающей пленки жидкости. - В сб.: Всес. конф. по массовой кристаллизации и кристаллизационным методам разделения смесей, Черкассы, 1985, с. 138-139.

3. Мясников С.К., Муравьев Ю.Н., Касымбеков Б.А., Малюсов В.А. Очистка веществ методом фракционной кристаллизации из стекающей пленки жидкости. - В сб.: Всес. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ, Горький, 1985, ч.1, с. 46-47.

4. Мясников С.К., Касымбеков Б.А., Муравьев Ю.Н., Малюсов В.А. Разделение изомеров методом фракционной пленочной кристаллизации. - В сб.: Всес. конф. по повышению эффективности, совершенствованию процессов и аппаратов химических производств. Харьков, 1985, ч.4, с. 2.

5. А.С. 1333360. Способ разделения, концентрования и очистки смесей расплавленных жидких или растворенных веществ методом фракционной кристаллизации. Мясников С.К., Касымбеков Б.А., Муравьев Ю.Н. - Опубликовано в Б.И., 1987, № 32.

6. Mjasnikov S.K., Kuzmenko Yu.L., Muravjev Yu.N. On fraction crystallization processes in the film and countercurrent columns. 10th symposium of industrial crystallization. 21-25.09, 1987, № 238.

7. Муравьев Ю.Н., Мясников С.К., Малюсов В.А. Влияние концентрирования маточной жидкости на процесс фракционной пленочной кристаллизации. - Теор. основы хим. технол., 1987, т.21, № 5, с. 585-590.

8. Мясников С.К. Муравьев Ю.Н., Малюсов В.А. Фракционное плавление тонких кристаллических слоев. - Теор. основы хим. технол., 1983, т. 22, № 1, с. 29-37.