

УДК 66.012.45:664.1.048

Т. Г. БАБАК, О. А. ГОЛУБКИНА, Ю. В. МАЛЫШКО, Е. Д. ПОНОМАРЕНКО

МОДЕРНИЗАЦІЯ ПРОЦЕСА РЕКТИФІКАЦІЇ ЧАСТИЧНО РАСТВОРИМОЇ АЗЕОТРОПНОЇ СМЕСІ ФУРФУРОЛ-ВОДА

Проведено аналіз способів розділення азеотропних бінарних сумішей. Проведено обстеження ректифікаційної установки для розподілу частково розчинної суміші фурфурол-вода. Визначено характеристики теплових потоків системи та на основі принципів пінч-аналізу запропоновано рішення з модернізації установки з метою мінімізації вживання зовнішніх утиліт для економічно обґрунтованого значення мінімального температурного напору в теплообмінному обладнанні ΔT_{\min} . Підібрані пластинчасті теплообмінні апарати для рекуперації енергії.

Ключові слова: ректифікація, азеотропна суміш, пінч-аналіз, складові криві, сіткова діаграма, пластинчасті теплообмінники.

Проведен анализ способов разделения азеотропных бинарных смесей. Проведено обследование ректификационной установки для разделения частично растворимой смеси фурфурол-вода. Определены характеристики тепловых потоков системы и на основе принципов пинч-анализа предложено решение по модернизации установки с целью минимизации потребления внешних утилит для экономически обоснованного значения минимального температурного напора в теплообменном оборудовании, ΔT_{\min} . Подобраны пластинчатые теплообменные аппараты для рекуперации энергии.

Ключевые слова: ректификация, азеотропная смесь, пинч-анализ, составные кривые, сеточная диаграмма, пластинчатые теплообменники.

The analysis of methods of binary azeotropes separation was carried out in the article. The inspection of the rectifier for separation of partially soluble mixture furfural-water was made. Characteristics of thermal streams of the system were determined, and the solution of modernization based on the pinch-analysis principles was offered with purpose of external utilities consumption minimization according to economically reasonable the value of the minimum temperature difference in the heat exchange equipment ΔT_{\min} . Plate heat exchangers were recommended for energy recovery.

Keywords: rectification, azeotrope, pinch-analysis, composite curves, grid diagram, plate heat exchangers.

Вступлення. В современном мире, в том числе и в Украине, одной из наиболее актуальных проблем является рациональное использование энергии. Особенно это касается таких энергоемких производств химической промышленности, как разделение смесей в процессе ректификации.

Ректификация азеотропных смесей требует специальных методов организации этого процесса в связи с особенностями процесса кипения жидкостей. Азеотропные смеси имеют сильные отклонения от закона Рауля для идеальных растворов, в соответствии с которым парциальное давление компонента насыщенного пара пропорционально мольной доле соответствующего компонента в растворе. Выбор метода ректификации определяется основополагающими законами термодинамической теории равновесия жидкость-пар: законами Коновалова и Вревского. Согласно второму закону Коновалова, растворам, состав равновесного пара над которыми совпадает с составом растворов, отвечают точки экстремума на кривой зависимости общего давления пара (или температуры кипения) от состава раствора [1, 2, 3].

Отклонения от закона Рауля могут быть положительными или отрицательными, если молекулы компонентов взаимодействуют друг с другом соответственно сильнее или слабее чем с молекулами другого компонента [3, 4, 5]. На рис. 1 представлены, диаграммы равновесия пар-жидкость и диаграммы состояния состав-температура кипения в случаях значительных отклонений от закона Рауля. Диаграммы расположены попарно, а линия, объединяющая пары диаграмм, соответствует азеотропной смеси.

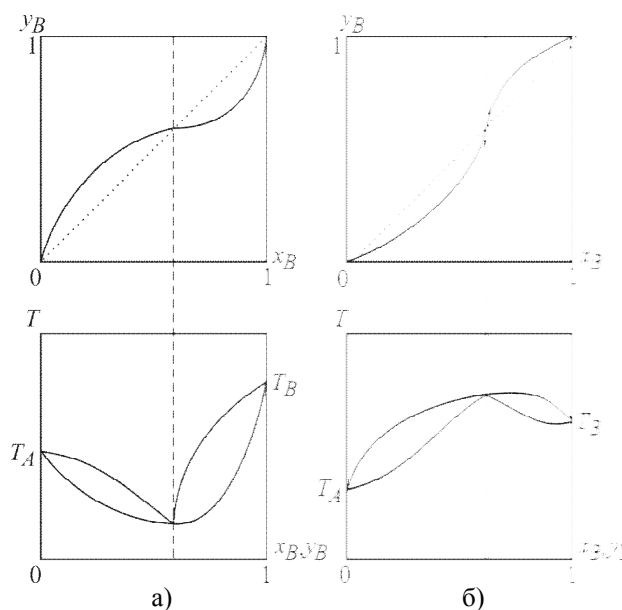


Рис. 1. Диаграммы равновесия пар-жидкость и диаграммы состояния состав-температура кипения для растворов с а) – положительными и б) – отрицательными отклонениями от идеальных растворов.

При ректификации смеси, имеющей минимум на диаграмме состав-температура, в дистиллят будет поступать азеотропная смесь, а в кубовый остаток то вещество, которое в исходной смеси содержалось в избытке по сравнению с азеотропным составом. Соответственно, в случае максимума, дистиллят обогащается компонентом, который находился в избытке по отношению к азеотропному раствору, а

состав кубового остатка будет приближаться к азеотропному, что соответствует третьему закону Вревского [3].

Способы решения проблемы разделения азеотропных смесей. При разделении трудно делимых бинарных систем, часто экономически обосновано использование третьего вещества – разделяющего агента.

Допустим, разделяющий компонент C является высококипящим по отношению к одному из двух компонентов исходной смеси B , который хорошо растворим в разделяющем агенте, а второй компонент A либо нерастворим, либо трудно растворим. Присутствие третьего, разделяющего (или экстрагирующего), компонента приводит к снижению сил притяжения нерастворимого компонента A в растворе к остальным частицам и в результате этого – к увеличению его относительной летучести в системе.

Таким образом, разделяющий агент обладает избирательным действием – повышает давление пара низкокипящего компонента (НК) в большей степени, чем давление пара высококипящего компонента (ВК). Это облегчает разделение исходных компонентов, но влечет за собой последующий процесс разделения смеси $B+C$ хорошо растворимого, B , и экстрагирующего, C , компонентов, которые удаляются с кубовым остатком. Описанный метод разделения называют экстрактивной ректификацией.

В отличие от экстрактивной ректификации, азеотропная ректификация использует в качестве разделяющего компонента вещество, образующее азеотроп с ВК или НК, или тройной азеотроп. Во всех случаях можно получить один из компонентов исходной смеси практически в чистом виде. Например, если при использовании разделяющего агента C , с компонентом A образуется с азеотроп $A+C$ с минимальной температурой кипения, то он уходит в виде дистиллята. В кубовом остатке в основном содержится вещество B . [1, 2, 6, 7].

Если исходная смесь состоит из частично растворимых компонентов, то возможно разделение их на двух колоннах. При этом поток исходной смеси совместно с потоками конденсата паров, образующихся в обеих колоннах, направляется в отстойник, где происходит расслоение разделяемой смеси на фракции. Легкая фракция из отстойника, подогревается до температуры кипения и направляется в верхнюю часть первой колонны в качестве флегмы и в кубовый остаток поступает компонент с более низкой температурой кипения. Во вторую колонну в качестве флегмы направляется тяжелая фракция, обогащенная компонентом с высокой температурой кипения, который отводится в качестве кубового остатка практически в чистом виде [11]. Ректификация частично растворимых компонентов, образующих азеотропные смеси с минимумом точки кипения, может быть осуществлена и в одной ректификационной колонне, если растворимости компонентов с понижением

температуры настолько заметно уменьшаются, что путем равновесного разделения в отстойнике сконденсированных дистиллятных паров, представляется возможным получение одного из компонентов с практически приемлемой степенью чистоты. Примером такого рода системы может служить раствор бутанол–вода или фурфурол–вода [6]. Именно такой способ ректификации и реализуется в рассматриваемой схеме.

Целью работы является оптимизация мощности потребляемых внешних утилит для экономически обоснованного значения минимального температурного напора в теплообменном оборудовании ректификационной установки разделения частично растворимой азеотропной смеси фурфурол–вода.

Обследование ректификационной установки разделения частично растворимой азеотропной смеси фурфурол–вода. Азеотропная смесь фурфурол–вода имеет минимум на диаграмме состояния состав-температура кипения (рис. 2), который соответствует точке 9,2 мол % или 35 мас % фурфурола в растворе. Температура кипения азеотропа 98°C. [8]

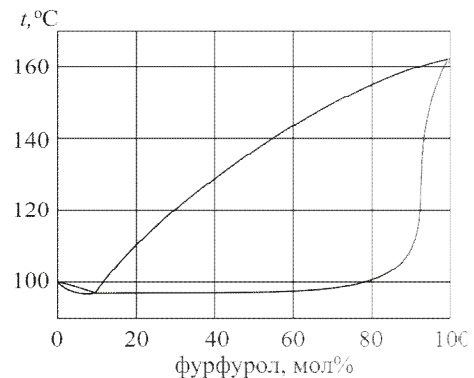


Рис. 2. Диаграмма состояния состав-температура кипения смеси фурфурол–вода при атмосферном давлении

Схема ректификационной установки представлена на рис. 3.

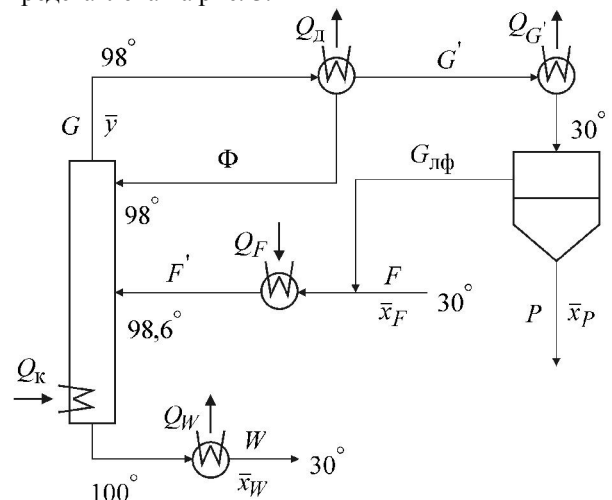


Рис. 3. Энергофункциональная схема процесса ректификации смеси фурфурол–вода

В центральную часть колонны подается исходная смесь с концентрацией 8,8 мас % фурфурола. Сверху колонны отбираются пары азеотропа, которые конденсируются в дефлегматоре, при этом часть конденсата в соответствии с флегмовым числом 4,23 направляется в виде флегмы в верхнюю часть колонны, а остальная часть охлаждается и попадает в отстойник, где происходит отделение легкой фракции с концентрацией 8,8 мас %, которая домешивается в исходную смесь.

Тяжелая фракция 94,2 мас % поступает в емкость продукта [9]. Кубовый остаток – это практически вода, содержащая 0,2 мас % фурфурола.

В системе отсутствует рекуперация энергии, подогрев осуществляется паром 120°C, а охлаждение – холодной водой.

Данные тепловых потоков, полученные после обследования существующей схемы и расчета материального и теплового баланса установки, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Данные потоков для интеграции

№	Название	G , кг/с	T_s , °C	T_t , °C	c , кДж/(кг·°C)	r , кДж/кг	ΔH , кВт	CP , кВт/°C
1	G'	5,517	98	30	3,298	–	115,9	1,704
2	W	1,542	100	30	4,179	–	451	6,443
3	G	2,702	98	98	–	1640	4431,4	∞
4	Куб	2,702	100	100	–	2262	4661,3	∞
5	F'	2,059	30	98,6	3,958	–	558,8	8,146

Таким образом, потребление горячих утилит (пара) в системе составляет 5220,2 кВт, холодных (охлаждающая вода) – 4998,2 кВт.

Для модернизации системы, в соответствии с принципами пинч-анализа [10,11], было выбрано экономически обоснованное значение минимального температурного напора в теплообменном оборудовании $\Delta T_{\min} = 5$ °C, были построены составные кривые горячих и холодных потоков и размещены на температурно-энтальпийной диаграмме таким образом, чтобы минимальное расстояние между ними по оси температур равнялось $\Delta T_{\min} = 5$ °C (рис 4).

Составные кривые дают нам точку пинча и разделение на две подсистемы – требующие нагревания с помощью горячих утилит (выше пинча) и охлаждения с помощью холодных утилит (ниже пинча). Пинч горячих потоков равен 98°C, холодных – 93°C. Минимальное потребление горячих утилит составляет 4694,1 кВт, холодных – 4472,2 кВт.

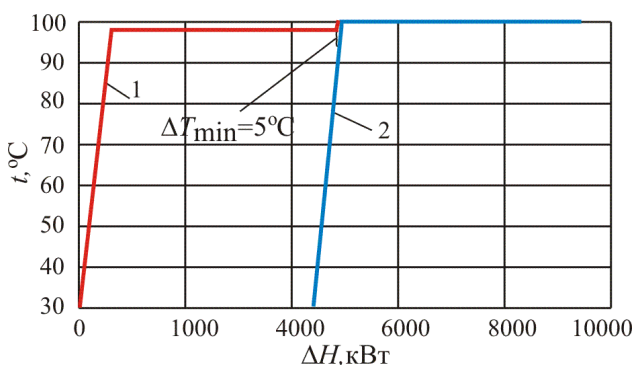


Рис. 4. Составные кривые: 1 – горячих потоков, 2 – холодных потоков

Для размещения теплообменного оборудования использовалась сеточная диаграмма. В области выше пинча находятся потоки 2, 4, 5. Очевидно, что поток 4 не имеет в системе партнеров для рекуперации, поэтому оставляем кубовый испаритель, который имелся в системе ранее. Поток 2 может быть полностью удовлетворен на входе в пинч, отдав тепло потоку 1. Поэтому устанавливаем рекуперативный теплообменник РТ1 с нагрузкой 12,9 кВт, после чего для подогрева потока 5 до температуры кипения устанавливаем нагреватель с нагрузкой 32,7 кВт.

В области ниже пинча потоки 1 и 2 по теплосодержанию перекрывают поток 5, однако температура исходной смеси равна целевым температурам кубового остатка и смеси в отстойнике, поэтому установка на них рекуперативных теплообменников привела к необходимости в двух охладителях. В связи с чем было принято решение довести потоки 1 и 2 до целевых температур с помощью внешних утилит, а подогрев потока 5 осуществить в параллельно установленном с существующим трубчатый дефлегматором конденсаторе РТ2. Таким образом, нагрузка на трубчатый дефлегматор понижается примерно на 20%.

Размещение теплообменников показано на сеточной диаграмме (рис. 5). Было принято решение по использованию пластинчатого теплообменного оборудования, характеризующего компактностью, высокими коэффициентами теплопередачи и простотой в обслуживании [12]. Теплообменные аппараты РТ1, С2, С3, паровой нагреватель Н2 и конденсатор РТ2 были подобраны с помощью программного обеспечения CAS 200 Alfa Laval.

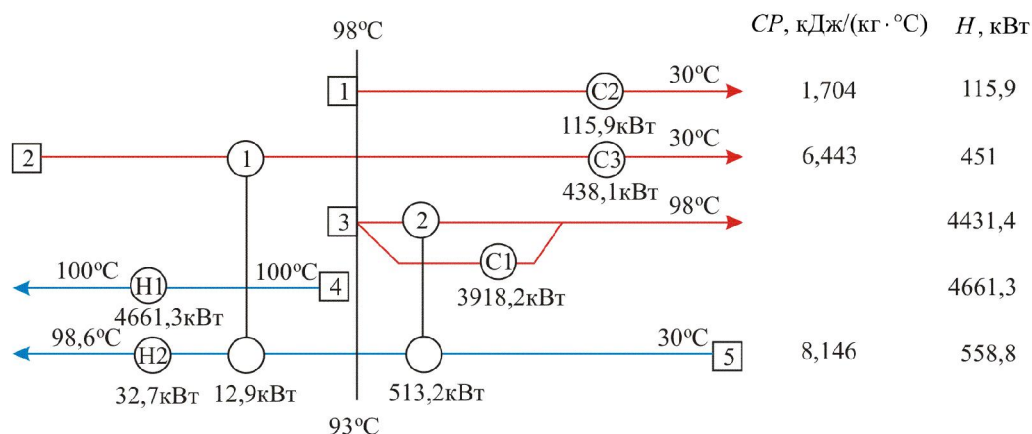


Рис. 5. Сеточная диаграмма процесса после модернизации

Выводы.

За счет осуществления интеграции тепловых потоков системы были достигнуты следующие результаты: мощность потребляемых горячих утилит снизилась с 5220,2 кВт до 4694,1 кВт, а холодных – с 4998,2 кВт до 4472,2 кВт. Это обуславливает

Список литературы

1. Товажнянський Л.Л. Процеси та апарати хімічної технології: Підручник у двох книгах. Кн. 2 / Л.Л. Товажнянський, А.П. Готлінська, В.О. Леценко [та ін.] – Харків: НТУ «ХПІ», 2007. – 538 с.
2. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация / В.Б. Коган. – Л.: ГОСХИМИЗДАТ, 1961. – 316 с.
3. Скворцов А.М. Фазовые равновесия в бинарных и тройных системах: учебное пособие / А.М. Скворцов, В.И. Куучук, А.В. Москвин, Л.В. Шихеева, [и др.] – СПб.: Изд-во СПХФА, 2007. – 60 с.
4. Романков П.Г. Процессы и аппараты химической промышленности / П.Г. Романков, М.И. Курочкина, Ю.А. Мозжерин, [и др.]. – Л.: Химия, 1989. – 560 с.
5. Левченков С. И. Термодинамика растворов / С. И. Левченков // Материалы к лекциям для студентов химфака – Кафедра физической и коллоидной химии Южного федерального университета, 2005. – Режим доступа: http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/Phys_Prg.html – Дата обращения: 5 августа 2016.
6. Багатуров С.А. Основы теории и расчета перегонки и ректификации. – Изд. 3-е, перераб. / С.А. Багатуров. – М.: Химия, 1974. – 440 с.
7. Скобло А.И. Процессы и аппараты нефтепереработки и нефтехимии: Учебник для вузов – 3-е изд., перераб. и доп. / А.И. Скобло, Ю.А. Молоканов, А.И. Владимиров, [и др.]. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 577 с.
8. Гурвич В.А. Избирательные растворители в переработке нефти (справочная книга) / В.А. Гурвич, Н.П. Сосновский. – М., Л.: ГОСТОПТЕХИЗДАТ, 1953. – 321 с.
9. Коррозия и защита химической аппаратуры, т. 9. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность / Под ред. А.М. Сухотина, А.В. Шрейдера, А.В. Арчакова. – М.: Химия, 1974. – 576 с.

следующий экономический эффект: годовой прирост чистой прибыли составит более 900 тысяч гривен, срок окупаемости проекта менее 9 месяцев, а эффективность капиталовложений составит 1,43

10. Смит Р. Основы интеграции тепловых процессов: Библиотека журнала ИТЭ / Р. Смит, Й. Клемей, Л.Л. Товажнянський, [и др.]. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2000. – 458 с.

Bibliography (transliterated)

1. Tovazhnyans'kyu L. L. Protsesy ta aparaty khimichnoyi tekhnolohiyi [Processes and devices of chemical technology]: Pidruchnyk u dvokh knykhakh. Kn. 2 / L. L. Tovazhnyans'kyu, A. P. Hotlins'ka, V. O. Leshchenko [ta in.] – Kharkiv: NTU «KhPI», 2007. – 538 s.
2. Kogan V.B. Azeotropnaja i jekstraktivnaja rektifikacija [Azeotropic and extractive rectification] / V.B. Kogan. – L.: GOSHIMIZDAT, 1961. – 316 s.
3. Skvorcov A.M. Fazovye ravnovesija v binarnyh i trojnyh sistemah: uchebnoe posobie [Phase equilibrium in the binary and triple systems] / A.M. Skvorcov, V.I. Kuuchuk, A.V. Moskvyn, L.V. Shiheeva, [i dr.] – SPb.: Izd-vo SPHFA, 2007. – 60 s.
4. Romankov P.G. Processy i apparaty himicheskoy promyshlennosti [Processes and devices of chemical industry] / P.G. Romankov, M.I. Kurochkina, Ju.A. Mozhherin, [i dr.]. – L.: Himija, 1989. – 560 s.
5. Levchenkov S. I. Termodinamika rastvorov [Thermodynamics of solutions] / S. I. Levchenkov // Materialy k lekcijam dlja studentov himfaka. – Kafedra fizicheskoy i kolloidnoj himii Juzhnogo federal'nogo universiteta, 2005. – Rezhim dostupa: http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/Phys_Prg.html – Data obrashhenija: 5 avgusta 2016. – 80 s.
6. Bagaturov S.A. Osnovy teorii i rascheta peregonki i rektifikacii. [Bases of theory and calculation of distillation and rectification] – Izd. 3-e, pererab. / S.A. Bagaturov. – M.: Himija, 1974. – 440 s.
7. Skoblo A.I. Processy i apparaty neftepererabotki i neftehimii [Processes and devices of oil refining and petrochemistry]: Uchebnik dlja vuzov – 3-e izd., pererab. i dop. / A.I.

- Skoblo, Ju.A. Molokanov, A.I. Vladimirov, [i dr.]. – M.: ООО «Nedra-Biznescentr», 2000. – 577 s.
8. *Gurvich V.A.* Izbiratel'nye rastvoriteli v pererabotke nefi [Selective solvents in oil refining](spravochnaja kniga) / V.A. Gurvich, N.P. Sosnovskij. – M., L.: GOSTOPTENIZAT, 1953. – 321 s.
9. Korrozija i zashhita himicheskoj apparatury [Corrosion and protection of chemical equipment], t. 9.
- Neftepererabatyvajushhaja i neftehimicheskaja promyshlennost' / Pod red. A.M. Suhotina, A.V. Shrejdera, A.V. Archakova. – M.: Himija, 1974. – 576 s.
10. *Smit R.* Osnovy integracii teplovyh processov [Basics integration of thermal processes]: Biblioteka zhurnala ITJe / R. Smit, J.

Поступила (received) 23.10.2016

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Модернізація процесу ректифікації частково розчинної азеотропної суміші фурфурол-вода / Т. Г. Бабак, О. О. Голубкіна, Ю. В. Малишко, Є. Д. Пономаренко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – X : НТУ «ХПІ», 2016. – № 29 (1201). – С. 38–42. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2220-4784.

Модернизация процесса ректификации частично растворимой азеотропной смеси фурфурол-вода / Т. Г. Бабак, О. А. Голубкина, Ю. В. Малышко, Е. Д. Пономаренко // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів. – X : НТУ «ХПІ», 2016. – № 29 (1201). – С. 38–42. – Библиогр.: 10 назв. – ISSN 2220-4784.

Modernization of partially soluble mixture furfural-water rectification / T. G. Babak, O. A. Holubkina, Yu. V. Malyshko, E. D. Ponomarenko // Bulletin of NTU «KhPI». Series: Innovation researches in students' scientific work. – Kharkiv : NTU «KhPI», 2016. – № 29 (1201). – С. 38–42. – Bibliogr.: 10 titles. – ISSN 2220-4784.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Бабак Тетяна Геннадіївна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри Інтегрованих технологій, процесів і апаратів; тел.: +3800505669654; e-mail: tgbabak@gmail.com.

Бабак Татьяна Геннадиевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры Интегрированных технологий, процессов и аппаратов; тел.: +380505669654; e-mail: tgbabak@gmail.com.

Babak Tatyana Gennadyevna – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», an assistant professor of integrated technologies, processes and devices; tel: +380505669654; e-mail: tgbabak@gmail.com.

Голубкіна Ольга Олександрівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший викладач кафедри Інтегрованих технологій, процесів і апаратів; тел.: +380977133599; e-mail: oalgotubkina@gmail.com.

Голубкина Ольга Александровна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», старший преподаватель кафедры Интегрированных технологий, процессов и аппаратов; тел.: +380977133599; e-mail: oalgotubkina@gmail.com.

Holubkina Olga Aleksandrovna – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», a senior lecturer in integrated technologies, processes and devices; tel.: +380977133599; e-mail: oalgotubkina@gmail.com

Малишко Юрій Валерійович – бакалавр, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», тел.: +380957339946; e-mail: yur.malishko@yandex.ua.

Малышко Юрий Валериевич – бакалавр, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», тел.: +380957339946; e-mail: yur.malishko@yandex.ua.

Malyshko Yuri Valerievich – Bachelor, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», tel.: +380957339946; e-mail: yur.malishko@yandex.ua.

Пономаренко Євгенія Дмитрівна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри Інтегрованих технологій, процесів і апаратів; тел.: +380681185532; e-mail: yevgeniya.ponomarenko@gmail.com.

Пономаренко Евгения Дмитриевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры Интегрированных технологий, процессов и аппаратов; тел.: +380681185532; e-mail: yevgeniya.ponomarenko@gmail.com.

Ponomarenko Evgenija Dmitrievna – National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», an assistant professor of integrated technologies, processes and devices; tel.: +380681185532; e-mail: yevgeniya.ponomarenko@gmail.com.