

На правах рукописи

Бубенцов Владимир Юрьевич

**Разделение бинарных водно-солевых систем методом адиабатной
кристаллизации**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий

МОСКВА – 2006 г.

Работа выполнена на кафедре «Процессы и аппараты химической технологии» государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова»

Научный руководитель: - доктор технических наук, профессор
Носов Геннадий Алексеевич

Официальные оппоненты: - доктор технических наук, профессор
Тимонин А.С.
- кандидат технических наук
Романенко Николай Яковлевич

Ведущая организация: Федеральное государственное
унитарное предприятие "Государственный ордена Трудового Красного Знамени
научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых
химических веществ "ИРЕА"

Защита диссертации состоится «21» ноября 2006 г. в « 14³⁰ » часов на заседании диссертационного совета Д 212.120.02 при Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова: 119571, г. Москва, проспект Вернадского, 86.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан « _ » октября 2006 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук**

Е.А. Анохина

Общая характеристика работы.

Актуальность работы.

Процесс адиабатной кристаллизации в настоящее время довольно часто применяется для выделения веществ из водно-солевых растворов. Он может также быть использован для концентрирования разбавленных растворов методом вымораживания. Такое концентрирование особенно перспективно для растворов биологически активных и термолабильных веществ. В сочетании с сублимационной сушкой адиабатная кристаллизация может применяться для получения ультратонких порошкообразных материалов (пищевых добавок, лекарств, окислителей и др.). Теоретическое описание данного процесса, как правило, базируется на уравнениях материальных и тепловых балансов, сходных с аналогичными уравнениями для обычной фракционной кристаллизации. Существующие модели данного процесса практически не учитывают кинетические и фазовые особенности процессов кристаллизации, протекающих под вакуумом. Поэтому разработка модели, учитывающей указанные факторы, является актуальной задачей.

Работа выполнялась в соответствии с координационными планами РАН по направлению «Теоретические основы химической технологии» и включена в планы НИР МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

Целью работы является теоретический анализ процесса адиабатной кристаллизации применительно к концентрированию водно-солевых растворов в аппаратах емкостного типа, а также к концентрированию растворов, диспергированных в среду с пониженным давлением; анализ влияния основных параметров на выходы продуктов разделения; разработка математической модели процесса адиабатной кристаллизации диспергированных растворов и формулировка рекомендаций по разработке оборудования.

Научная новизна. Выполнен теоретический анализ процесса адиабатной кристаллизации применительно к концентрированию водно-солевых растворов в аппаратах емкостного типа. Получены теоретические зависимости,

описывающие как стадию простого адиабатного испарения, так и стадию кристаллизации. Выявлено влияние основных параметров (исходной концентрации раствора, его температуры, остаточного давления и др.) на выход паровой, жидкой и кристаллической фаз, а также на их состав. Исследовано влияние на ход рассматриваемого процесса температурной депрессии разделяемых растворов и их физико-химических свойств.

Проанализирован процесс адиабатной кристаллизации для диспергированных водно-солевых растворов в среду с пониженным давлением. Предложена математическая модель процесса, учитывающая теплоперенос в жидкой, паровой и кристаллической фазах. Показано, что в области низких давлений могут одновременно протекать процессы кристаллизации из жидкой фазы и сублимации льда. Используя метод натуральных масштабов, были установлены лимитирующие стадии процесса и выявлены основные параметры, влияющие на его ход.

Проведены экспериментальные исследования, позволяющие сделать вывод о применимости полученных моделей для описания процесса адиабатной кристаллизации как в большом объеме раствора, так и в диспергированных каплях.

Практическая значимость. Разработаны методики расчета процесса разделения водно-солевых систем методом адиабатной кристаллизации в емкостных аппаратах с учетом влияния температурных депрессий растворов, и при диспергировании растворов в среде под разрежением с учетом теплопереноса в жидкой, твердой и газовой фазах. Адекватность полученных результатов подтверждена экспериментами. Методики пригодны для инженерных расчетов процесса адиабатной кристаллизации в рассмотренных вариантах исполнения. Даны рекомендации по разработке оборудования для проведения исследованных процессов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на III и IV международных конференциях «Научно-технические химические»

технологии» (Тверь, 1995; Волгоград, 1996), а также на III международной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации» (Иваново, 2004 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 печатных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах и 2 патента на изобретения.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложения; изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 31 рисунок, 11 таблиц и список литературы из 143 наименований.

Основное содержание работы.

Во введении подчеркнута актуальность процесса адиабатной кристаллизации для снижения энергетических затрат при концентрировании водных растворов и получения некоторых продуктов химического производства, поставлены цели работы.

В первой главе работы изложены результаты обзора литературы по методам фракционной кристаллизации, описано состояние вопроса по адиабатной кристаллизации и показано её место среди остальных методов, обоснована необходимость изучения и дальнейшей проработки этого метода. В результате анализа литературных данных сформулированы цель и задачи исследований.

Во второй главе содержится теоретический анализ процесса адиабатной кристаллизации в больших объемах раствора. В целях удобства рассмотрения процесс был разбит на две стадии - стадию простого испарения в адиабатических условиях при пониженном давлении и стадию собственно адиабатной кристаллизации. Исследование выполнено на примере водно-солевых растворов.

При адиабатной кристаллизации в емкостных аппаратах растворов с концентрацией x_F , меньшей концентрации эвтектики x_E , происходит образование кристаллов льда, маточник обогащается растворенным веществом. При кристаллизации исходных растворов с концентрацией $x_F > x_E$ происходит

выделение кристаллов растворенных веществ. Принципиальная схема такого процесса представлена на рис.1.

Процесс адиабатной кристаллизации может осуществляться в периодическом или непрерывном режимах. При периодическом разделении исходная смесь F загружается в кристаллизатор АК. С помощью вакуумного насоса ВН и поверхностного конденсатора Т в кристаллизаторе создается разрежение. При понижении давления P в кристаллизаторе ниже давления насыщенных паров летучего компонента (воды) В раствор закипает. Образующиеся при этом пары P отводятся из кристаллизатора и поступают в конденсатор Т, где они при охлаждении конденсируются и в виде потока V отводятся из конденсатора. Неконденсирующаяся парогазовая смесь удаляется из установки вакуум-насосом ВН. В результате частичного испарения растворителя концентрация раствора в кристаллизаторе постепенно повышается, а его температура за счет адиабатического испарения снижается. Ход такого процесса на диаграмме равновесия фаз рис.2. изображается рабочей линией FH . Стадия простого испарения продолжается до тех пор, пока кипящий раствор не достигает насыщенного состояния, которое соответствует точке H , лежащей на кривой ликвидуса разделяемой смеси. При этом температура кипящего раствора будет равна t_H , а его концентрация равна x_H .

При дальнейшем понижении давления в кристаллизаторе испарение растворителя будет сопровождаться образованием кристаллов льда K_B . Ход процесса адиабатной кристаллизации на диаграмме равновесия фаз изображается рабочей линией HN . Кристаллическая суспензия состоит из кристаллов льда K_B и маточника M_B , обогащенного компонентом А. При этом состав маточника соответствует точкам, лежащим на отрезке линии ликвидуса HE . При достижении заданной температуры фракционирования t_ϕ испарение прекращается, и полученная суспензия направляется на стадию сепарации Ф, которая может осуществляться методом вакуумной или центробежной фильтрации.

При непрерывной адиабатной кристаллизации в кристаллизаторе постоянно поддерживается остаточное давление P_ϕ , равное давлению насыщенных паров воды при температуре фракционирования t_ϕ . При этом исходный раствор может подаваться в кристаллизатор, через дроссельный вентиль ДВ или же через специальное сопловое устройство.

В ходе **периодического процесса** при отсутствии уноса капель раствора зависимости, описывающие выход паровой и жидкой фаз, имеют следующий вид:

$$\varphi_W = \frac{W}{F} = 1 - \varphi_{II} = \frac{x_F}{x_W}, \quad (1)$$

$$\varphi_{II} = \frac{\Pi}{F} = \frac{c_F t_F - c_W t_W}{i_{II} - c_W t_W}. \quad (2)$$

Величина температурной депрессии δ зависит от концентрации кипящего раствора x_W , давления P и свойств разделяемой смеси. Используя уравнение Тищенко И.А., нами была получены зависимости для расчета температурной депрессии:

$$\delta = \omega N \frac{T_B^2}{r_B} \frac{x_W}{1 - x_W}, \quad \omega = \frac{R \bar{T}_B^2}{\bar{r}_B} \frac{M_B}{M_A}, \quad (3)$$

и температуры кипения раствора:

$$t_W = \frac{\bar{B}}{A - \lg P} - 273 + \omega N \frac{T_B^2}{r_B} \frac{x_F}{1 - \varphi_{II} - x_F}, \quad (4)$$

а также уравнение для расчета выхода паровой фазы φ_{II} на стадии простого испарения:

$$\begin{aligned} & \varphi_{II}^2 [t_B c_B - i_{II}] - (1 - x_F) c_F t_F + \varphi_{II} \left\{ -c_B \left[t_B (1 - x_F) + \frac{\omega N}{r_B} T_B^2 x_F \right] - \right. \\ & \left. - [c_B - x_F (c_B - c_A)] t_B + (1 - x_F) i_{II} + c_F t_F \right\} + \\ & + \left[t_B (1 - x_F) + \frac{\omega N}{r_B} T_B^2 x_F \right] [c_B - x_F (c_B - c_A)] = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

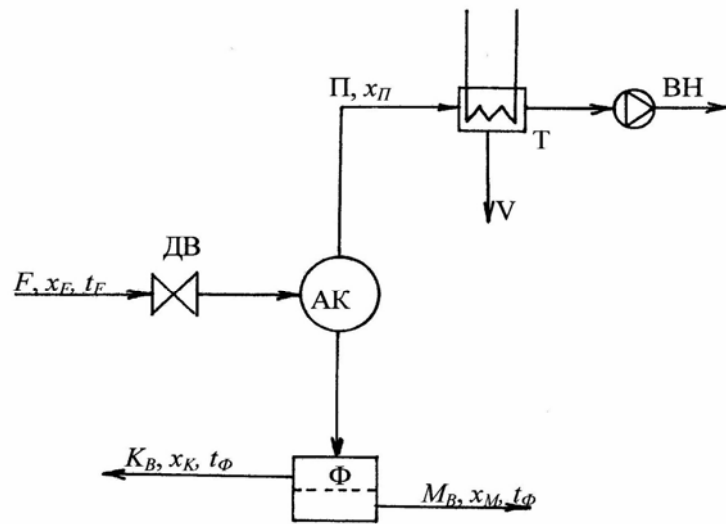


Рисунок 1 - Принципиальная схема разделения

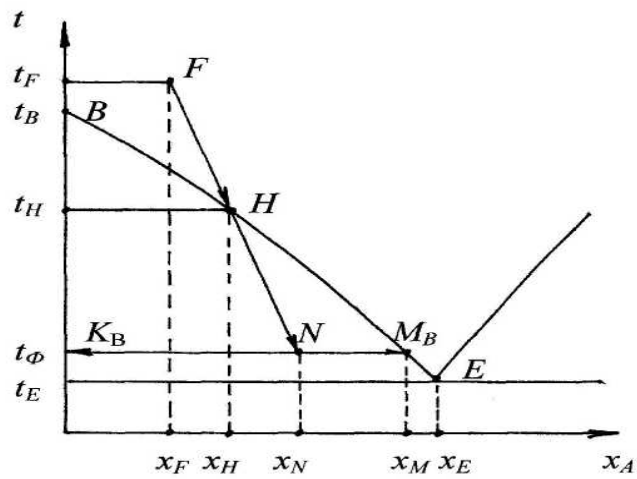


Рисунок 2 - Изображение процесса разделения на диаграмме равновесия фаз

При расчете адиабатной кристаллизации возникает задача определения точки насыщения раствора, которая характеризуется значениями температуры t_H и концентрации x_H .

Для растворов, близких к идеальным, равновесие фаз в бинарных системах часто описывается уравнением Шредера, которое в случае кристаллизации в кристаллизационном поле воды имеет вид:

$$\ln X = b - \frac{a}{T}. \quad (6)$$

Для систем, отличающихся от идеальных, равновесие часто описывают различными эмпирическими зависимостями. В случае, когда линии ликвидуса близки к прямым, можно использовать зависимость:

$$t = t_{пв} + a_x x, \quad (7)$$

где a_x - коэффициент, характерный для рассматриваемой системы.

Зная температуру насыщения t_H , можно определить выход паровой фазы в момент насыщения раствора:

$$\varphi_{пн} = \frac{П_H}{F} = \frac{x_H - x_F}{x_H} = \frac{c_F t_F - c_H t_H}{i_H - c_H t_H}. \quad (8)$$

Зависимость для определения концентрации раствора в момент его насыщения имеет вид:

$$a_1 x_H^2 + b_1 x_H + c_1 = 0, \quad (9)$$

где $a_1 = -a_x x_F (c_B - c_A)$; $b_1 = -(i_H - c_F t_F - a_x x_F c_F)$; $c_1 = x_F i_H$.

На стадии кристаллизации температура кипения суспензии (фракционирования) t_ϕ определяется уравнением:

$$t_\phi = t_B + \omega N \frac{T_B^2}{r_B} \frac{x_M}{1 - x_M}. \quad (10)$$

Выход кристаллической фазы определяется выражением:

$$\varphi_{ПК} = \frac{(r_{кр} - c_K a_a x_M)(x_M - x_H) - (x_H a_a c_M - c_M t_M) x_M}{(i_{II} + r_{кр} - c_K a_a x_M) x_M}. \quad (11)$$

Зависимость для определения концентрации маточника имеет вид:

$$x_M = \frac{1}{2a} \left(\omega N \frac{T_B^2}{r_B} - t_B - a_a \right) + \frac{1}{2a} \sqrt{\left(\omega N \frac{T_B^2}{r_B} - t_B - a_a \right)^2 - 4a_a t_B}. \quad (12)$$

Для непрерывного процесса адиабатной кристаллизации также найдены зависимости для определения выхода паровой фазы φ_{II} , маточника φ_M и кристаллической фазы φ_K . Для расчета выхода паровой фазы было получено уравнение:

$$\varphi_{II} = \frac{(r_{кр} - c_K t_\phi)(x_M - x_F) + c_M t_\phi x_M - c_M t_\phi x_F}{(i_{II} + r_{кр} - c_K t_\phi) x_M}. \quad (13)$$

Третья глава посвящена анализу влияния различных факторов на протекание процесса концентрирования методом адиабатной кристаллизации на примере разделения бинарных эвтектикообразующих смесей вода – NaCl, вода – мочевины и вода – сахара. Этот анализ был выполнен с использованием полученных теоретических зависимостей.

На рис. 3 показаны зависимости температуры насыщения t_H и давления паров воды над насыщенным раствором P_H от концентрации раствора x_w . По мере увеличения концентрации x_w давление и температура насыщения снижаются.

Положение кривых $P_H = f(x_w)$ зависит от величины температурных депрессий растворов. Проведенные расчеты показали, что по мере понижения давления влияние температурной депрессии на ход процесса кристаллизации постепенно снижается.

На рис. 4 показаны зависимости температуры кипения растворов t_w от давления P на стадии простого испарения. С понижением величины P темпера-

тура t_w понижается, постепенно приближаясь к линии кипения насыщенных растворов $t_H = f(P)$.

Положение линий, описывающих зависимость температуры кипения ненасыщенных растворов от давления $t_w = f(P)$ зависит как от исходной концентрации раствора x_F , так и от температурных депрессий растворов. При одинаковых значениях давления в аппарате с увеличением исходной концентрации x_F разность между температурами t_w и t_H возрастает. Аналогичная картина наблюдается с ростом величины температурной депрессии растворов.

Изменение температуры кипения растворов t_w и их состава x_w при периодическом разделении показано на рис. 5. В результате частичного испарения растворителя концентрация раствора x_w повышается, а его температура кипения t_w снижается. При этом сравнительно небольшое изменение концентрации x_w вызывает существенное изменение температуры t_w . С понижением концентрации x_F насыщение достигается при более высоком остаточном давлении. Растворы с более низкими концентрациями x_F достигают насыщенного состояния при меньших значениях $\varphi_{\text{пл}}$, чем растворы с высокими значениями x_F . Это связано с тем, что при понижении содержания растворенного вещества в исходном растворе увеличивается температура начала кристаллизации воды.

При увеличении начальной концентрации x_F выход кристаллической и паровой фаз снижается. Аналогичное влияние на ход процесса оказывает исходная температура раствора.

Четвертая глава посвящена исследованию процесса адиабатной кристаллизации диспергированных растворов, оформленного как процесс распыления раствора под вакуумом, причем стадии простого испарения и образования слоя твердого вещества на поверхности капли происходят в режиме пневмотранспорта или свободного падения капли.

Исходный раствор форсункой диспергируется в газовый поток, находящийся под разрежением. При этом происходит испарение растворителя с поверхности капель за счет внутренней энергии раствора и охлаждение раствора вплоть до образования кристаллического слоя на поверхности капель. После образования кристаллического слоя может происходить сублимация из твердой фазы. При этом в каплях образуются две границы раздела фаз.

На внешней поверхности капель, покрытых слоем льда, будет происходить процесс сублимации, сопровождающийся поглощением тепла. На внутренней поверхности слоя льда будет проходить процесс кристаллизации воды, который сопровождается выделением теплоты фазового перехода «жидкость – твердая фаза». В результате кристаллизации воды концентрация раствора внутри капель будет повышаться и может достичь концентрации эвтектики. Если в результате адиабатного испарения воды температура внутри капель снизится ниже температуры кристаллизации эвтектики, то произойдет полное отверждение раствора. Далее имеет место лишь процесс сублимации льда.

При анализе процесса адиабатной кристаллизации диспергированных растворов были приняты следующие допущения: после диспергирования капли раствора быстро принимают сферическую форму и далее их форма остается неизменной; конвективный перенос любой субстанции внутри капли затухает за время $\tau_* \sim 10^0 c$; основной процесс дегазации раствора происходит еще до разбиения струи на капли; в результате процесса кристаллизации образуется однородный слой льда; сублимация происходит в основном с внешней поверхности слоя льда.

Перенос вещества в каплях раствора можно описать уравнением нестационарной массопроводности:

$$\frac{\partial C_p}{\partial \tau} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right), \quad 0 \leq r \leq R_k, \quad \tau \leq \tau_* . \quad (14)$$

Начальные условия:

$$C_p(r, \tau = 0) = C_{0p} = const , \quad (15)$$

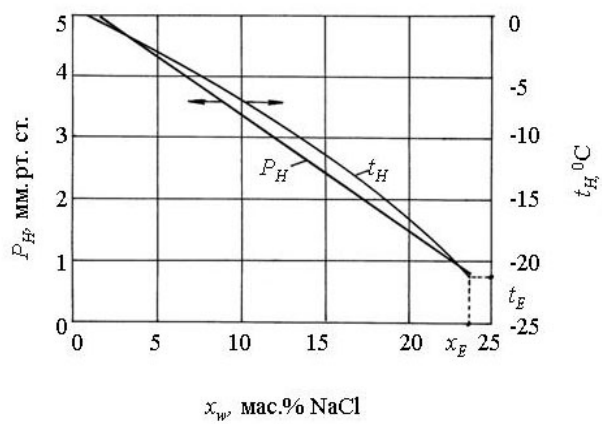


Рисунок 3 - Зависимость давления паров воды над насыщенным раствором P_H и температуры его кипения t_H от концентрации раствора (система вода-сахароза; $x_F < x_E$)

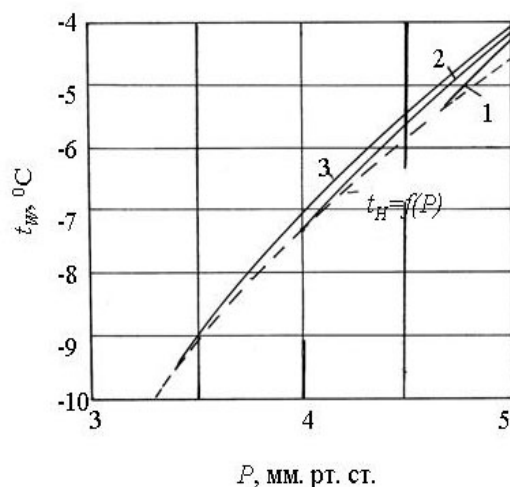


Рисунок 4 - Зависимость температуры кипения раствора от давления (вода – мочеви́на, $t_F = 60^{\circ}\text{C}$): 1- $x_F = 15\%$ моч.; 2 - $x_F = 20\%$; 3 - $x_F = 25\%$

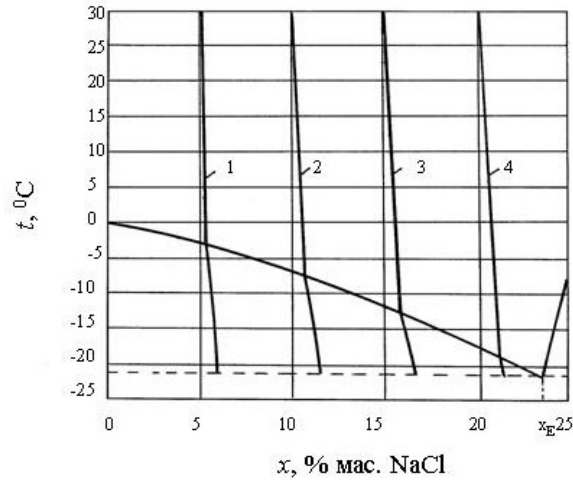


Рисунок 5 - Изменение температуры раствора и концентрации в процессе адиабатной кристаллизации (вода – NaCl, $t_F=300C$); 1 - $x_F=5\%$ NaCl; 2 - $x_F=10\%$; 3 - $x_F=15\%$; 4 - $x_F=20\%$.

граничные условия:

$$\text{при } r = R_{II} \quad -D \frac{\partial C_p}{\partial r} = \beta (C_p^n - C_f), \quad (16)$$

$$\text{при } r = 0 \quad \frac{\partial C_p(r=0, \tau)}{\partial r} = 0. \quad (17)$$

Для описания интенсивности внешнего массопереноса можно применить известную зависимость:

$$Nu = \frac{\beta d_k}{D_f} = 2, \text{ откуда имеем } \beta = \frac{2D_f}{d_k} = \frac{D_f}{R_k}. \quad (18)$$

Концентрацию паров растворителя (воды) у поверхности капли можно определить, используя модель идеального газа. На основе уравнения Клаузиуса – Клапейрона, нами была получена зависимость для определения давления в газовом потоке:

$$P_{II} = x_p P_0 \exp \left[\frac{\Delta H_{II}}{RT_0} \frac{T - T_0}{T} \right]. \quad (19)$$

Давление же паров растворителя над поверхностью капель рассчитывали по уравнению Томсона-Кельвина. С учетом этих зависимостей уравнение для граничных условий будет иметь вид:

$$-D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} = \frac{C_p}{C_p + C_B} \frac{D_f}{r} \left[\left(1 + \frac{2\sigma M_B}{\rho_p R_K R_0 T_{II}} \right) \frac{P_0}{R_0 T_{II}} \exp \left\{ \frac{\Delta H_{II}}{RT_0} \frac{T_R - T_0}{T_R} \right\} - \frac{P_f}{R_0 T_f} \right]. \quad (20)$$

Скорость изменения массы капли во времени описывается уравнениями:

$$\frac{dM(\tau)}{d\tau} = q_p M_p 4\pi r^2, \quad (21)$$

$$\frac{dM(\tau)}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \int_0^{R_K} (M_p C_p(r, \tau) + M_B C_B(r, \tau)) \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (22)$$

а скорость изменения размера капель во времени уравнением:

$$\frac{dR_K(\tau)}{d\tau} = \frac{2q_p(\tau)M_p}{M_p C_p + M_B C_B} \frac{2 \int_0^{R_K} (M_p \frac{\partial C_p}{\partial \tau} + M_B \frac{\partial C_B}{\partial \tau}) r^2 dr}{M_p C_p + M_B C_B}. \quad (23)$$

Перенос тепла в капле можно описать уравнением:

$$(M_p C_p(r; \tau) + M_B C_B(r; \tau)) c_{ж}(r, \tau) \frac{\partial T(r, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \lambda_{ж} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T(r, \tau)}{\partial r} \right), \quad (24)$$

$$0 \leq r \leq R_K; \quad \tau \geq \tau_*. \quad (24)$$

Начальные условия:

$$T(r, \tau = 0) = T_0 = const. \quad (25)$$

Граничные условия:

$$\text{при } r = R_K \quad -\lambda_{ж} \frac{\partial T}{\partial r} = \Delta H_{II} q_p M_p + \frac{\lambda_f}{R_K} (T_R - T_f), \quad (26)$$

$$\text{при } r = 0 \quad \frac{\partial T(\tau)}{\partial r} = 0. \quad (27)$$

На стадии кристаллизации массоперенос в жидком ядре капли описывается уравнением:

$$\frac{\partial C_p}{\partial \tau} = D_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right), \quad \tau \geq 0, \quad 0 \leq r \leq \eta(\tau), \quad (28)$$

а перенос тепла в жидкой фазе – уравнением:

$$c_p \rho_{ж} \frac{\partial T_{ж}}{\partial \tau} = \lambda_{ж} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_{ж}}{\partial r} \right), \quad \tau \geq 0, \quad 0 \leq r \leq \eta(\tau). \quad (29)$$

Теплоперенос в кристаллическом слое капли и скорость движения фронта сублимации описываются уравнениями:

$$c_p \rho_p \frac{\partial T_p^T}{\partial \tau} = \lambda_T \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_p^T}{\partial r} \right); \quad \tau \geq 0, \quad \eta(\tau) \leq r \leq \xi(\tau), \quad (30)$$

$$\rho_{п} \frac{d\xi(\tau)}{d\tau} = \beta_c (C_p^n - C_f). \quad (31)$$

С учетом приведенных зависимостей уравнение (31) для скорости движения фронта сублимации будет иметь вид:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \frac{2D_f}{\xi(\tau)} \left[1 - \frac{P_f T_\xi}{R_0 T_f} \exp \left\{ - \frac{\Delta H_c}{R_0} \frac{T_0 - T_\xi}{T_0 T_\xi} \right\} \right]. \quad (32)$$

Учитывая сложность поставленной задачи, для её решения нами был использован метод натуральных масштабов.

Была получена система определительных уравнений, используя которые, нами были найдены натуральные масштабы искомых функций (концентрации, размера капли, температуры).

Анализ натуральных масштабов стадии простого испарения показал, что в нашем случае можно говорить о стационарном распределении температуры по радиусу капли. Релаксация изменений концентрации происходит на 2 порядка медленнее, чем релаксация изменений температуры в капле. Масштаб времени

уменьшения размера капли тот же, что и масштаб скорости изменений концентрации летучего растворителя.

Лимитирующим фактором рассматриваемого процесса является массоперенос летучего растворителя.

Оценка времени достижения каплей состояния насыщения раствора на поверхности при размере капли $d \sim 10^{-3} \text{ м}$ дает величину порядка 3 минут.

Масштабы, полученные для стадии кристаллизации, позволяют говорить о том, что глубина влияния процесса сублимации на изменение температуры в твердом кристаллическом слое и тем более глубина влияния лучистого теплообмена оказались много больше характерного размера самой частицы ($\xi_s \sim d \sim 10^{-3} \text{ м}$). Интенсивность поглощения тепла на поверхности кристаллического слоя из-за процесса сублимации такая большая, что изменений температуры в глубине кристаллического слоя за счет лучистого теплообмена извне практически не происходит.

Время изменения переменных и в кристаллическом слое, и в растворе равно времени подвода летучего растворителя к границе фазового перехода «жидкость-твердое»

$$\tau_* \sim 1100 \text{ с} \approx 18 \text{ мин}$$

Это время переноса лимитирует все остальные процессы. Изменения температуры в этом масштабе времени близко к стационарному по пространству капли.

В процессе изучения адиабатной кристаллизации в диспергированном растворе были также рассмотрены процессы переноса в облаке капель раствора.

Было произведено сравнение полученных при этом рассмотрении масштабов с масштабами, полученными для одной капли. Полученные при этом масштабы рассматриваемых процессов переноса были сравнены с соответствующими масштабами, полученными для одиночных капель.

В пятой главе приведены данные экспериментальных исследований. В ходе эксперимента было установлено, что с понижением давления в системе

происходит довольно интенсивное испарение паров легколетучего компонента и снижение температуры разделяемой смеси. После снижения температуры в системе ниже точки насыщения наблюдается процесс массовой кристаллизации. Значение исходной концентрации влияет на разность между начальной температурой вакуумирования и температурой насыщения. Образование льда на поверхности раствора существенно влияет на процесс, снижая скорость изменения температуры раствора. Опытные данные хорошо согласуются с полученными теоретическими зависимостями.

Приведены рекомендации по общей схеме устройства аппарата для проведения процесса адиабатной кристаллизации диспергированных растворов и некоторым технологическим параметрам процесса.

Основные выводы и результаты работы

1. Выполнен теоретический анализ процесса адиабатной кристаллизации применительно к концентрированию водно-солевых растворов в аппаратах емкостного типа. Получены теоретические зависимости, описывающие как стадию простого адиабатного испарения, так и стадию кристаллизации.
2. На основе полученных зависимостей проанализировано влияние основных параметров (исходной концентрации раствора, его температуры, остаточного давления и др.) на выход паровой, жидкой и кристаллической фаз, а также на их состав. Выявлено также влияние на ход рассматриваемого процесса температурной депрессии разделяемых растворов и их физико-химических свойств.
3. Проанализирован процесс адиабатной кристаллизации для диспергированных водно-солевых растворов в среде с пониженным давлением. Предложена математическая модель, учитывающая теплоперенос в жидкой, паровой и кристаллической фазах. Показано, что в области низких давлений могут одновременно протекать процессы кристаллизации из жидкой фазы и сублимации льда.

4. С использованием метода натуральных масштабов были установлены лимитирующие стадии процесса адиабатной кристаллизации и выявлены основные параметры, влияющие на его ход.

5. Проведены экспериментальные исследования, позволяющие сделать вывод о применимости полученных моделей для описания процесса адиабатной кристаллизации как в большом объеме раствора, так и в диспергированных каплях. Разработаны рекомендации, необходимые для выдачи исходных данных на проектирование оборудования для проведения исследованных процессов.

Основные условные обозначения

A, B – компоненты смеси; \bar{A}, \bar{B} – константы уравнения Антуана; a, b – константы уравнения Шредера; $c_A, c_B, c_W, c_K, c_M, c_H$ – удельные теплоемкости компонента A, B , раствора, кристаллической фазы, маточника, насыщения; $C_p, C_B, C_f, C_p^{\text{II}}$ – мольно-объемная концентрация растворителя, растворенного вещества в растворе, паров растворителя в потоке паро-газовой смеси, у поверхности капли; D_p и D_f – коэффициенты диффузии растворителя в растворе капли и паров растворителя во внешней среде; d – диаметр капли; F – масса исходной смеси; i_{II} – энтальпия паров растворителя; K – кристаллическая фаза; M – масса маточника после кристаллизации; M_A, M_B – молекулярные массы компонентов A и B ; N – число частиц в единичном объеме; Π – паровая фаза; P – давление; $P_\phi, P_{\text{II}}, P_f$ – давление фракционирования, парциальное, паро-газовой смеси во внешней среде; q_p – поток растворителя с поверхности капли; R – газовая постоянная растворителя; R_K – внешний радиус капли; r – радиус слоя; R_0 – универсальная газовая постоянная; r_{KP} – теплота кристаллизации; $t_H, t_W, t_F, t_B, t_{\text{II}}, t_\phi$ – температура насыщения, кипения раствора, исходного раствора, чистой воды, кристаллизации воды, фракционирования, град. Цельсия; $T_0, T_\xi, T_R, T_f, T_p^T, T_{\text{ж}}$ – температура кипения воды при нормальном давлении, на фронте

сублимации, на поверхности капли, паров во внешней среде, в кристаллическом слое капли, в жидкой фазе, град. Кельвина; \bar{T}_B - абсолютная температура кипения воды при нормальном давлении; V - объем; W - масса маточника, масса раствора; x_F , x_{II} , x_W , x_M - массовая концентрация исходного раствора, упаренного раствора, паровой фазы, маточника; α - коэффициент теплоотдачи; β и β_c - коэффициенты массоотдачи от поверхности капли и внешней поверхности льда в паро-газовую среду; ΔH_c , ΔH_{II} - энтальпия сублимации льда, испарения воды при нормальных условиях; $\lambda_{ж}$, λ_f , λ_T - коэффициент теплопроводности жидкой фазы, внешней среды, твердой фазы; μ - коэффициент динамической вязкости парогазовой смеси; ν - коэффициент кинематической вязкости; σ - коэффициент поверхностного натяжения; ξ и η - координаты на границе сублимации и на фронте кристаллизации; φ_{II} , φ_W , $\varphi_{ПК}$, $\varphi_{ПН}$ - выход паровой и жидкой фаз, выход кристаллической фазы и выход паровой фазы в момент насыщения раствора; ρ_{II} , ρ_P^T , $\rho_{ж}$ - плотность паров растворителя, твердой фазы, жидкой фазы; τ - время.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Бубенцов В.Ю. Разделение и очистка веществ сочетанием фракционной кристаллизации с другими массообменными процессами./ Г.А.Носов, В.Ю. Бубенцов //Хим. пром. – 1995. - № 8. – С. 38-43.
2. Бубенцов В.Ю. Разделение и очистка веществ путем сочетания различных массообменных процессов./ Г.А.Носов, В.Ю. Бубенцов // Научно-технические проблемы химической технологии - 1995: тез. докл. III Междунар. конф./ г. Тверь, 1995. - С.52-53.
3. Бубенцов В.Ю. Разделение бинарных смесей методом дистиллятивной кристаллизации./ Г.А. Носов, В.Ю. Бубенцов // Научно-технические проблемы химической технологии - 1996: тез. докл. IV Междунар. конф./ г. Волгоград, 1996. - С. 83-84.

4. Бубенцов В.Ю. Разделение бинарных водно-солевых систем методом адиабатной кристаллизации./ Г.А.Носов, В.Ю. Бубенцов // Кинетика и механизм кристаллизации – 2004: тез. докл. III Междунар. конф./ г. Иваново, 2004. - с.44.
5. Пат. 2239617 RU, МКИ C05C1/02; C05G3/04. Способ получения гранулированного азотного удобрения/ В.Р. Багдасаров, В.Ю. Бубенцов, А.А. Казаченко, А.А. Кузнецова, М.К. Рустамбеков. – Заяв. 15.07.2003; Оpubл. 10.11.2004.
6. Бубенцов В.Ю. Концентрирование водных растворов методом адиабатной кристаллизации/ Г.А. Носов, В.Ю. Бубенцов //Хим. технология. – 2005. - № 8. – С. 43-48.
7. Пат. 2277011 RU, МКИ B01J2/02. Гранулятор/ В.Ю. Бубенцов, Е.В. Долгалев, В.Ю. Поплавский, М.К. Рустамбеков, С.А. Сундиев, А.Л. Таран, О.А. Трошкин – Заяв. 06.09.2004; Оpubл. 27.05.2006.