

5. Бурдо О. Г. Мікро – і нанотехнології – новий напрямок в АПК. Наукові праці. – Випуск 29. - Одеса: Одеська національна академія харчових технологій -2006.-С.3-9.
6. Бурдо О.Г., Ряшко Г.М. Экстрагирование в системе «кофе- вода».- Одесса, 2007.- 176с.
7. Бурдо О.Г.Эволюция сушильных установок – Одесса: Полиграф, 2010 – 368с.
8. Бурдо О.Г., Рыбина О.Б. Процессы инактивации микроорганизмов в микроволновом поле – Одесса: Полиграф, 2010 – 200с.
9. Бурдо О.Г., Милинчук С.И., Мордынский В.П., Харенко Д.А. Техника блочного вымораживания – Одесса: Полиграф, 2011 – 294с.
10. Бурдо О. Г., Рибіна О.Б., Сталімбовская А.С. Энергетическая эффективность пищевых нанотехнологий. /Інтегровані технології та енергозбереження – Харьков: НТУ „ХПІ” 2006.–№2.
11. Бурдо О.Г. Нанотехнологии. Флагманские, перспективные и фундаментальные проекты в АПК //Наук. праці Од. націон. акад. харчових технологій. – Одеса: 2006. – Вип.28, Т2. – с.242-251.

УДК 669.04:66.021.04; 669.04:66.021.3

ТРАДИЦИОННЫЙ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЙ ПИНЧ-ПОТЕНЦИАЛ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Ульев Л.М., д-р техн. наук, профессор, Сивак В.В., соискатель, Мельниковская Л.А., аспирант Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Государственное предприятие «Запорожский титано-магнєвий комбїнаї», г. Запорожье

Данная работа посвящена определению энергосберегающего потенциала в процессе очистки тетрахлорида титана с помощью классических методов пинч-анализа. Определена оптимальная величина движущих сил теплообмена в процессе и построены составные кривые технологических потоков. Актуальность темы обусловлена тем, что рост цен на энергию заставляет экономнее использовать энерго-ресурсы с тем, чтобы уменьшить удельные издержки производства.

The energy saving potential for titanium tetrachloride cleaning process with rectification method with simultaneous vanadium oxitrichloride production was defined in the paper with the help of classic pinch-analysis methods. The optimum value of ΔT_{min} for process was received and the process composite curves were built too. A theme is actuality, because a price advance on energy induces economy to utilize energy resources, to decrease general charges.

Ключевые слова: тетрахлорид титана, система потоков, теплообмен, пинч-анализ, составные кривые, утилиты, энергосберегающий потенциал.

Введение

В конце 80-х годов прошлого века Украина обладала действующими предприятиями всех переделов в производстве титана: горно-обоганительные комбинаты, производства диоксида титана и производство титановой губки, производство титановых слитков, производство проката и штамповки, а также производство порошковой металлургии. С распадом СССР сильно сократилось производство литья, а затем остановилось и производство титановой губки. И только несколько лет назад титановое производство Украины начало возрождаться, хотя экономический кризис последних лет снизил темпы возрождения, что характерно для мирового титанового рынка в целом. Украина обладает большими возможностями для повышения своей роли в мировой титановой промышленности. По некоторым оценкам запасы ильменита и рутила в Украине составляют 30 % от зафиксированных мировых запасов [1]. Но для выхода Украины в лидеры титанового рынка необходимо модернизировать все процессы производства титана, сократить издержки производства, и прежде всего, повысить его энергоэффективность.

Наиболее распространенным методом получения титана является восстановление тетрахлорида титана магнием или натрием (натрийтермический и магнийтермический методы, мало отличаются друг от друга). В результате восстановления образуется титановая губка с примесями магния и дихлоридами магния. Титановая губка может быть очищена от магния и хлорида магния, а также низших хлоридов титана гидрометаллургическим способом или вакуумной сепарацией.

Процесс получения четыреххлористого титана имеет четыре стадии: подготовка сырья, хлорирование, конденсация, очистка технического продукта. Наиболее трудноудаляемой примесью данного соединения является окситрихлорид ванадия. $VOCl_3$ появляется в техническом продукте в результате хлорирующего обжига титаносодержащего сырья.

Наибольшее распространение получила очистка технического четыреххлористого титана с помощью ректификации, хотя она значительно осложнена из-за близости температур кипения $TiCl_4$ и $VOCl_3$ — 127 и 136 °С соответственно. Важным преимуществом метода ректификации является сохранение молекулярной формы $VOCl_3$, которая является важным звеном в технологии получения ванадия и его соединений. Металлический ванадий и его сплавы представляют интерес для развития таких отраслей, как ракетостроение, атомная промышленность [3].

Главным образом, четыреххлористый титан применяется для получения металлического титана, а также его сплавов. Помимо этого, тетрахлорид титана применяется в производстве титаносодержащей керамики [4], пигментного диоксида титана, как дымообразователь и др.

Производство титановой губки является материалоемким и энергоёмким. Качество проведения данного процесса и получения необходимых продуктов зависит от чистоты используемого тетрахлорида титана. Таким образом, одной из основных задач в производстве титана является повышение эффективности очистки исходного сырья ($TiCl_4$) от примесей.

Технологическая схема и экстракция данных

Технический тетрахлорид титана $TiCl_4$ (ТТТ) (поток 1) (рис. 1) после подогрева в электрическом котле К-0 подается в ректификационную колонну РК-1. ТТТ на этой стадии освобождается от растворенных газов и легкокипящих примесей, выводятся с верха колонны (поток 4). Жидкость после охлаждения из него поступает в рефлюксную емкость (поток 7), откуда одна часть (поток 5) в виде флегмы подается на орошение верха колонны РК-1, а другая часть, содержащая, в основном, $TiCl_4$ и легкокипящие примеси, выводится на переработку. Твердые примеси, содержащиеся в ТТТ, выводятся на утилизацию (поток 3). Обогрев колонны РК-1 происходит с помощью электрического куба-кипятильника.

Очищенный тетрахлорид титана (поток 13) из куба-кипятильника поступает на дальнейшую очистку от $VOCl_3$ в ректификационную колонну. Пары из верхней части РК-2И (поток 11) по трубе поступают в кубовую часть РК-2У. Сюда же поступают и пары из куба К-1. Жидкость из кубовой части РК-2У подается на орошение верха РК-2И (поток 12).

Пары, уходящие из верха РК-2У (поток 10) поступают в дефлегматор. Жидкость из дефлегматора (поток 16) стекает в рефлюксную емкость РЕ-2, откуда одна часть в виде флегмы (поток 14) подается на орошение верха колонны РК-2У, а другая часть (поток 15) отбирается как ванадиевый поток. Обогрев колонны РК-2И происходит с помощью куба-кипятильника К-2 электричеством.

Нижний продукт колонны РК-2И (поток 17) подается на окончательную очистку в куб-кипятильник К-5 дистиляционной колонны ДК. Очистка от остаточного $VOCl_3$ тетрахлорида титана осуществляется подачей в К-5 химического реагента (поток -18). В дистиляционной колонне происходит отделение от $TiCl_4$ твердых продуктов реакции и окончательная очистка от тяжелокипящих примесей.

Верхний продукт дистиляционной колонны (поток 19) поступает на конденсацию и охлаждение в дефлегматор и стекает в рефлюксную емкость РЕ-5 (поток 21), откуда одна часть в виде флегмы (поток 20) подается на орошение верха колонны ДК, а другая часть отбирается как очищенный тетрахлорид титана (ОТТ) (поток 22) в сборник готового продукта С-1. Обогрев колонны ДК происходит с помощью электрического куба-кипятильника К-5. Из куба К-5 вместе с $TiCl_4$ выводятся твердые продукты реакции в куб-кипятильник К-1 для повторной переработки.

Первичный ванадиевый дистиллят из емкости РЕ-2 (поток 15) подается в ректификационную колонну РК-3. В колонне происходит концентрирование оксотрихлорида ванадия до заданной концентрации. Пары, выходящие из колонны (поток 30), конденсируются и охлаждаются в дефлегматоре, жидкость (поток 33) поступает в рефлюксную емкость РЕ-3. Из нее часть жидкости (поток 31) в качестве флегмы подается на орошение колонны РК-3, а другая часть (поток 32), вторичный ванадиевый дистиллят, отбирается в емкость Е-2. Нижний продукт колонны РК-3 (поток 35), содержащий преимущественно $TiCl_4$ и $VOCl_3$, поступает в куб-испаритель К-3, откуда, в заданном количестве, отбирается в колонну РК-2 (поток 9). Обогрев колонны РК-3 осуществляется с помощью куба-испарителя К-3 электричеством.

Состав примесей в техническом тетрахлориде титана не является постоянным. Поэтому, для получения $VOCl_3$ требуемого качества, предусмотрена ректификационная колонна РК-4. В этой колонне происходит окончательная очистка $VOCl_3$. Пары, выходящие из колонны РК-4 (поток 36) конденсируются и охлаждаются в дефлегматоре, а жидкость (поток 40) поступает в рефлюксную емкость РЕ-4. Из нее часть жидкости в качестве флегмы (поток 37) подается на орошение колонны РК-4, а другая часть (поток 38), в зависимости от анализа: при высоком содержании легколетучих примесей — направляется на повторную переработку в ректификационную колонну РК-1, а при низком, очищенный $VOCl_3$ — в емкость Е-3, где

накапливается и периодически передается на склад готовой продукции. Обогрев колонны РК-4 осуществляется с помощью куба-испарителя К-4 электричеством.

Анализ технологической схемы и литературы [2-5] позволил определить теплофизические и потоковые данные технологических потоков рассматриваемого процесса и представить их в виде потоковой таблицы, которая является цифровым отображением процесса.

Определение энергосберегающего потенциала

Используя энерготехнологическую схему процесса и потоковую таблицу, полученную в работе [9], построим на энтальпийно-температурной плоскости составные кривые горячих и холодных технологических потоков [6] (рис. 2). Проекция составной кривой горячих технологических потоков (горячей составной кривой) на энтальпийную ось показывает величину мощности, которую необходимо отвести от процесса для его выполнения, т.е. значение мощности холодных утилит — Q_C . Проекция составной кривой холодных технологических потоков (холодной составной кривой) на энтальпийную ось показывает величину мощности, которую необходимо подвести к процессу для его выполнения — т.е. значение мощности горячих утилит — Q_H .

Для снижения энергопотребления в химико-технологической системе (ХТС) необходимо уменьшение минимальной разности температур ΔT_{\min} между теплоносителями в теплообменных аппаратах. Это достигается путем сближения составных кривых вдоль энтальпийной оси. Значение ΔT_{\min} , которое может быть достигнуто в теплообменной сети ХТС, определяется как спецификацией теплообменного оборудования, так и теплофизическими свойствами теплоносителей, которые, в свою очередь, конечно, влияют на выбор спецификации теплообменного оборудования.

Для того чтобы экономически оптимально интегрировать рассматриваемый процесс, нам необходимо выяснить наиболее важные экономические значения, существенно влияющие на приведенную стоимость выполненного проекта.

Стоимость горячих утилит, использованных в процессе, оценим исходя из величины тарифа для промышленных предприятий Украины: 93.46 коп за кВт/час, что ведет к стоимости горячих утилит ~ 980 долл. США за 1 кВт/год.

Стоимость холодных утилит принимаем стоимости природного газа. В настоящее время эта величина составляет значение ~ 520 долл. США за 1000 м³, что дает значения 47 долл. США за 1 кВт год.

Используя цены на теплообменное оборудование, полученные от его производителей, можно еще до выполнения проекта реконструкции оценить необходимые капиталовложения и срок их окупаемости [10]. Итак, капитальную стоимость одного теплообменного аппарата можно определить выражением [11]:

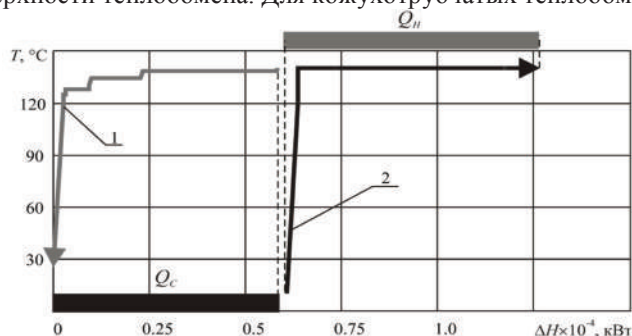
$$\text{Кап. стоимость} = A_T + B_T(S)^c,$$

где $A_T = 40000$ долл. США — стоимость установки одного теплообменного аппарата, для пластинчатых теплообменных аппаратов $A_T = 5000$ долл. США;

B_T — коэффициент, эквивалентный стоимости 1 м² площади поверхности теплообмена, для кожухотрубчатых теплообменных аппаратов $B_T = 800$, для пластинчатых $B_T = 1000$;

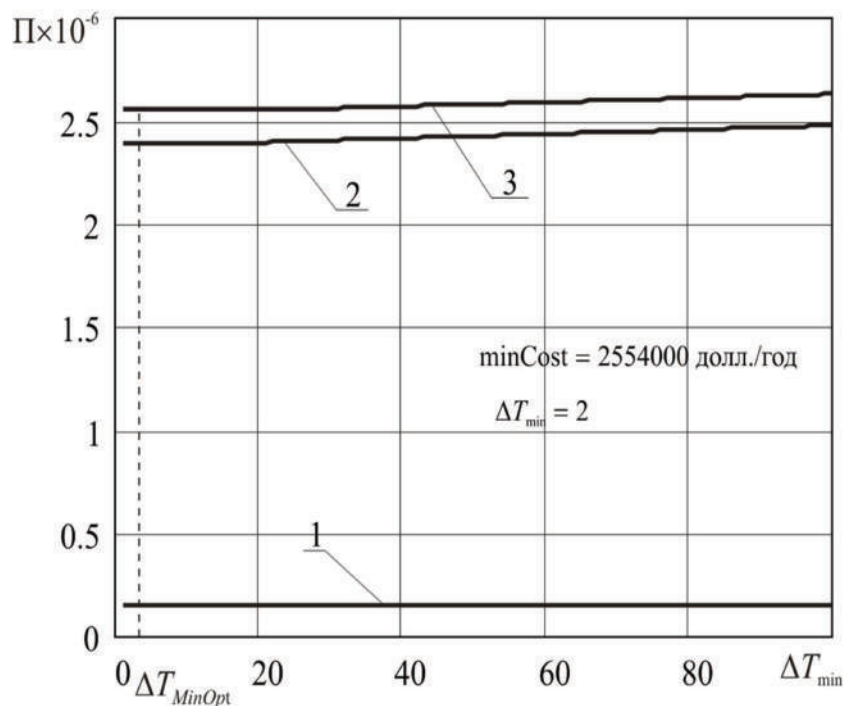
S — площадь поверхности теплообмена теплообменного аппарата;

c — коэффициент, отражающий нелинейную зависимость стоимости теплообменника от величины его поверхности теплообмена. Для кожухотрубчатых теплообменников $c = 0.8$.



1 — составная кривая горячих потоков; 2 — составная кривая холодных потоков; Q_H , Q_C — потребляемая мощность горячих утилит, холодных утилит и мощность рекуперации. $Q_H \approx 6590$ кВт, $Q_C \approx 5822$ кВт

Рис. 2 — Составные кривые процесса очистки четыреххлористого титана для процесса без рекуперации тепловой энергии



1 – приведенные капитальные затраты; 2 – годовая стоимость энергии; 3 – общая приведенная стоимость проекта реконструкции

Рис. 3 – Приведенная (дисконтированная) стоимость проекта реконструкции системы теплообмена процесса очистки тетрахлорида титана

Будем считать, что для выполнения проекта предприятие берет в банке кредит сроком на 5 лет с 10% кредитной ставкой. Для расчета общей целевой площади поверхности теплообмена будем использовать потоковые данные, приведенные в работе [9], к которым добавим характерные значения коэффициентов теплоотдачи технологических потоков.

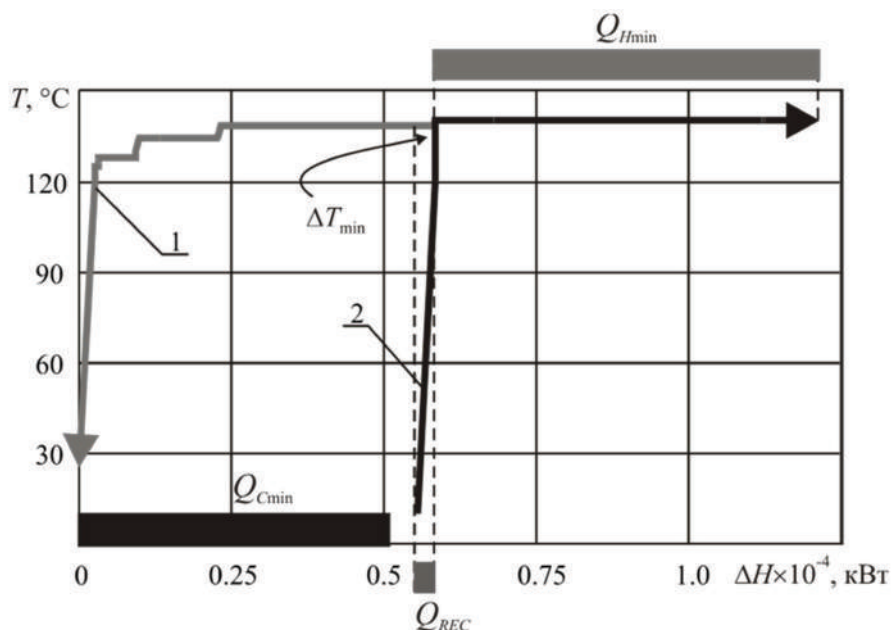
Расчет дисконтированных величин стоимостей проекта реконструкции [6, 10] процесса очистки тетрахлорида титана позволяет определить значение минимальной разности температур между теплоносителями в будущей системе рекуперации тепловой энергии с учётом существующего теплообменного оборудования, $\Delta T_{\min} \approx 2^\circ\text{C}$ (рис. 3).

Построим составные кривые для $\Delta T_{\min} = 2^\circ\text{C}$ (рис. 4). Мы видим, что пинч локализуется на температуре для горячих потоков, раной 140°C , и соответственно для холодных потоков — 138°C . Составные кривые показывают, что горячие утилиты при этом приобретают значение равно $Q_{H\min} = 6296.1$ кВт. Холодные утилиты уменьшаться до величины $Q_{C\min} = 5528.1$ кВт. При этом рекуперация тепловой энергии станет равной $Q_{\text{REC.}} \approx 293.5$ кВт (рис. 4.), которая и является выражением энергосберегающего потенциала.

Принимая во внимание стоимость горячих и холодных утилит в процессе очистки тетрахлорида титана, получаем величину возможной годовой прибыли равной ~ 300 тыс. долл США.

Выводы

На основании детального анализа технологической схемы процесса очистки четыреххлористого титана методом ректификации с одновременным получением оксотрихлорида ванадия заданной чистоты определены технологические потоки, которые могут участвовать в теплоэнергетической интеграции процесса, и определены их технологические параметры. Построены составные кривые горячих и холодных технологических потоков процесса без теплоэнергетической интеграции. Определена величина движущих сил теплообмена в области пинча, которая дает минимальную приведенную стоимость проекта рекуперации тепловой энергии процесса. Построение составных кривых процесса для определенного оптимального значения движущих сил теплообмена, позволило определить энергосберегающий пинч-потенциал процесса. В денежном выражении он составляет величину прибыли ~ 300 тыс. долл США в год.



1 – составная кривая горячих потоков; 2 – составная кривая холодных потоков; Q_{Hmin} , Q_{Cmin} , Q_{REC} – целевые значения потребляемой мощности горячих утилит, холодных утилит и мощность рекуперации.

$$Q_{Hmin} = 6296.2 \text{ кВт}, Q_{Cmin} = 5528.1 \text{ кВт}, Q_{REC} \approx 293.5 \text{ кВт}, \Delta T_{min} = 2^\circ\text{C}$$

Рис. 4 – Составные кривые системы теплообмена процесса очистки четыреххлористого титана с углубленной тепловой интеграцией

Литература

1. Ремизов Г.О. Перспективы развития титановой промышленности на Украине / Г.О. Ремизов, В.Я. Саенко, Я.В. Белоконь. – Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра: Матеріали ІХ Міжнародної науково-практичної конференції) – К.: НТУУ «КПІ», 2011. – С. 297-307.
2. Войтович Б.А. Физико-химические основы разделения продуктов хлорирования титаносодержащих материалов / Б.А. Войтович, А.С. Барабанова. – К.: Наукова думка, 1969. – 608 с.
3. Крамник В.Ю. Металлургия титана / В.Ю. Крамник. – М.: Металлургия, 1968. – 480 с.
4. Музгин В.Н. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина, В.Л. Золотавин, И.Я. Безруков. – М.: Наука, 1981. – 870 с.
5. Гармата В.А. Титан: Свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения / В.А. Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В. Галицкий. – М.: Металлургия, 1983. – 558 с.
6. Основы интеграции тепловых процессов / [Смит Р., Товажнянский Л.Л., Клемеш Й. Капустенко П.А., Ульев Л.М.]. – Х.: ХГПУ. 2000. – 457 с.
7. Smith R. Chemical Process Design and Integration / R. Smith – Chichester: John Wiley & Sons Ltd. – 2005. – 688 p.
8. Kemp I.C. Pinch Analysis and Process Integration / I.C. Kemp – Oxford. Elsevier. – 396 p.
9. Сивак В.В. Экстракция данных для теплоэнергетической интеграции процесса очистки четыреххлористого титана методом ректификации / В.В. Сивак, Л.М. Ульев, А.Н. Сулима. – Интегровані технології та енергозбереження. –2011, –№ 3. –С. 15–19.
10. Альтернативная энергетика и энергосбережение: современное состояние и перспективы / [Капустенко П.А., Кузин А.К., Макаровский Е.Л., ТОВАЖНЯНСКИЙ Л.Л., УЛЬЕВ Л.М., ЧЕРНАЯ Е.Б.]. – Харьков. ООО Издательский дом «Вокруг цвета». 2004.–312 с.
11. Nordman R. New process integration methods for heat – saving retrofit projects in industrial systems / R. Nordman – Chalmers University of Technology. Goteborg, Sweden. – 2005. – 77 p.