

## 12.Uparjanje

Uparjanje je zelo pogosta operacija, s katero koncentriramo praktično nehlapne topljence z izganjanjem topila iz vrele raztopine. Hlapov pri tem ne ločujemo v posamezne komponente, če so sestavljeni. Večinoma nastopa kot topilo voda, vodna para pa nam služi kot sredstvo, s katerim dovedemo raztopini potrebno toplotno energijo posredno.

Uporaba uparjanja: v industriji sladkorja, celuloze (Tovarna celuloze Krško), desalinacija voda, farmaciji, živilska industrija (sokovi), Tanin (Sevnica), TKI Hrastnik, Belinka, NEK...

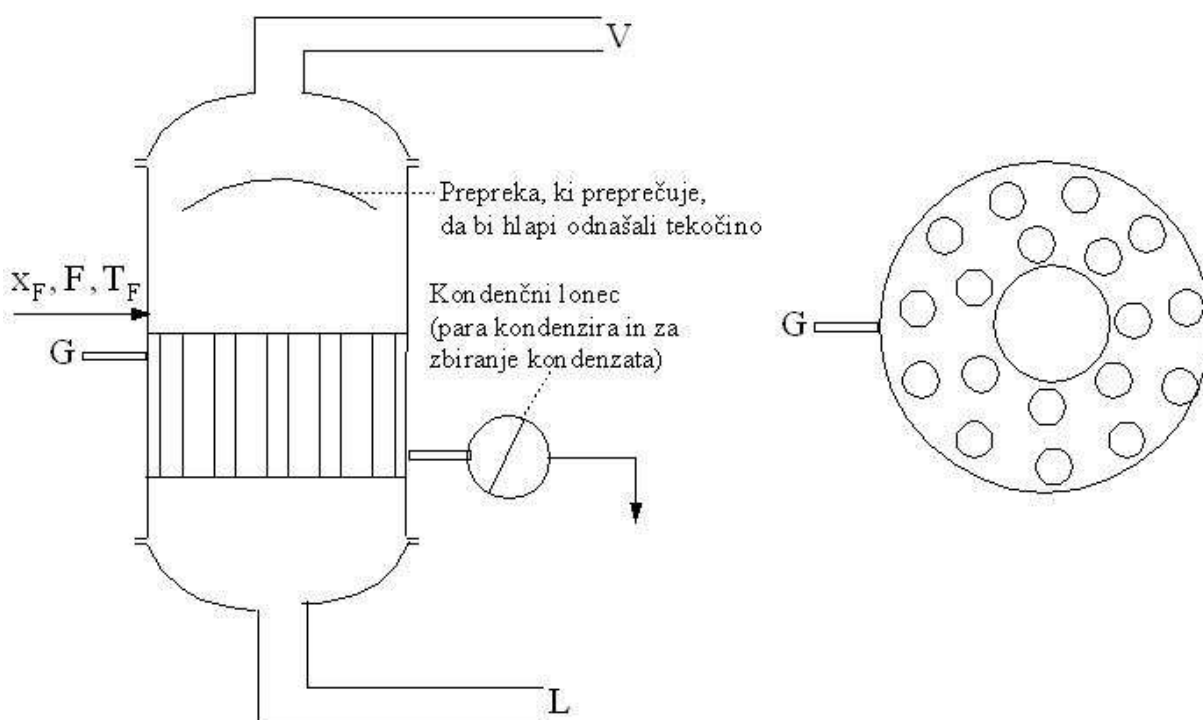
Kot posebna oblika uparjanja je uparjanje v vakuumu. Prednost tega postopka je, da vključitev vakuuma omogoča uparjanje v seriji. Pri tem pa služijo hlapi iz predhodnjega uparjalnika kot grelni medij za naslednjega. Pogoji za to je  $P_i > P_{i+1}$ .

Zahteve, ki jih mora zadostiti vsak zadovoljivo delujoč uparjalnik, so:

- omogočiti mora prenos velikih količin toplotne energije, to je okoli 2256 kJ za vsak kilogram izparjene vode;
- omogočiti mora učinkovito ločitev hlapov od tekočine;
- učinkovito in ekonomično mora uporabiti razpoložljivo toplotno energijo;
- ustrezati mora pogojem, ki jih postavljajo lastnosti raztopine.

Uparjalnike s cevnimi grelniki delimo:

- uparjalnike s potopljenim grelnikom in kratkimi cevmi, v katerih povzroči vzgon parnih mehurčkov obtok raztopine v ceveh (Robertov);
- uparjalnike s prisilni cirkulacijo, v katerih povzročimo obtok raztopine s črpalko ali propelerjem, pri čemer lahko raztopina v ceveh zavre ali pa ne;
- uparjalnike z dolgimi cevmi, v katerih omogočimo pretok, ne pa vedno tudi obtoka raztopine v ceveh, z gravitacijo ali vzgonom;
- tankoslojne uparjalnike z mešalom in enkratnim pretokom raztopine skozi cev.



Slika 12.1. Robertov uparjalnik v stranskem risu in prerezu.

**Uparjanje v seriji**

Ekonomska logika narekuje, da hlape, izgnane iz prejšnje stopnje, uporabimo kot grelna sredstvo v naslednji stopnji. Pri tem nastopajo tehnične omejitve, ki so karakterizirane z razpoložljivimi padci tlaka, ki določa razpoložljivo temperaturno diferenco entalpije, npr. sveža para 120°C, 2 bar; tlak v zadnjem uparjalniku 200mbar, temperatura 60°C.

Neto razpoložljivo temperaturno razliko dobimo, če celotni odštejemo ebulioskopsko diferenco, ki je posledica razopljene snovi v topilu (zvišanje vrelišča):

$$\Delta T_{BRUTO} - \sum \Delta T_{ebulio,i} = \Delta T_{neto} \quad (12.1)$$

Minimalna temperaturna diferenca, ki je potrebna za pogon toplotnega toka in ustvarjanje mehurčkov je 10°C.

Drugi kriteriji za določitev števila uparjalnikov v seriji pa je kompromis med investicijskimi in obratovnimi stroški:

$$C = C_{INV} + C_{OBR} \quad (12.2)$$

kjer je C celotni stroški,  $C_{INV}$  investicijski stroški,  $C_{OBR}$  pa obratovni stroški.

Investicijski stroški so definirani:

$$C_{INV} = N \cdot C_{uparjalnika} \cdot f = K_{INV} \cdot N \quad (12.3)$$

Obratovni stroški pa so definirani:

$$C_{OBR} = \frac{V \cdot (G/V)_{prakt} \cdot 1}{N} \cdot 24 \text{ h} \cdot D \cdot C_{pare} \cdot 10^3 = K_{OBR} \cdot \frac{1}{N} \quad (12.4)$$

V enačbah 12.3 in 12.4 predstavlja N število uparjalnikov, f faktor amortizacije, V tok hlapov, G/V specifična poraba pare, D premer aparata,  $C_{PARA}$  pa ceno pare.

Specifična poraba pare je določena glede na število uparjalnikov. Potrebne podatke lahko pridobimo v ustrezni literaturi:

<i>N</i>	<i>(G/V)<sub>TEORETIČNA</sub></i>	<i>(G/V)<sub>PRAKTIČNA</sub></i>
1	1	1,1
2	0,5	0,55
3	0,33	0,38

Masna bilanca pa nam poda tok hlapov:

$$\text{CMP:} \quad F = L + V \quad (12.5)$$

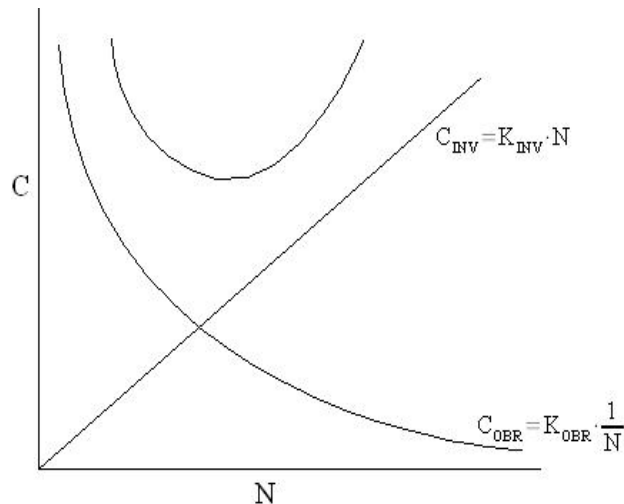
$$\text{KMB:} \quad F \cdot x_F = L \cdot x_L \quad (12.6)$$

Tok hlapov dobimo iz enačb 12.5 in 12.6:

$$V = F \left( 1 - \frac{x_F}{x_L} \right) \quad (12.7)$$

Optimalno število uparjalnikov tako določimo z presečiščem krivulj za obratovne in investicijske stroške:

$$0 = \frac{dC}{dN} = K_{INV} - K_{OBR} \cdot \frac{1}{N^2} \Rightarrow N_{OPT} = \sqrt{\frac{K_{OBR}}{K_{INV}}} \quad (12.8)$$



Slika 12.2. Presečišče krivulj za obratovne in investicijske stroške.

**Računski primer:**

30.000 ton sladkorja pridobimo v 100 dneh. Po ekstrakciji trdno – tekoče dobimo 14% raztopino, kot koncentrat pa želimo 50% raztopino preden koncentrat vodimo na kristalizacijo. Specifična poraba pare (G/V) je 1,1, cena pare je 0,02 € na kg, cena enega uparjalnika je 1.000.000€, faktor amortizacije pa 0,1. Optimalno število uparjalnikov?

$$N_{OPT} = \sqrt{\frac{K_{OBR}}{K_{INV}}} = 5,8(6)$$

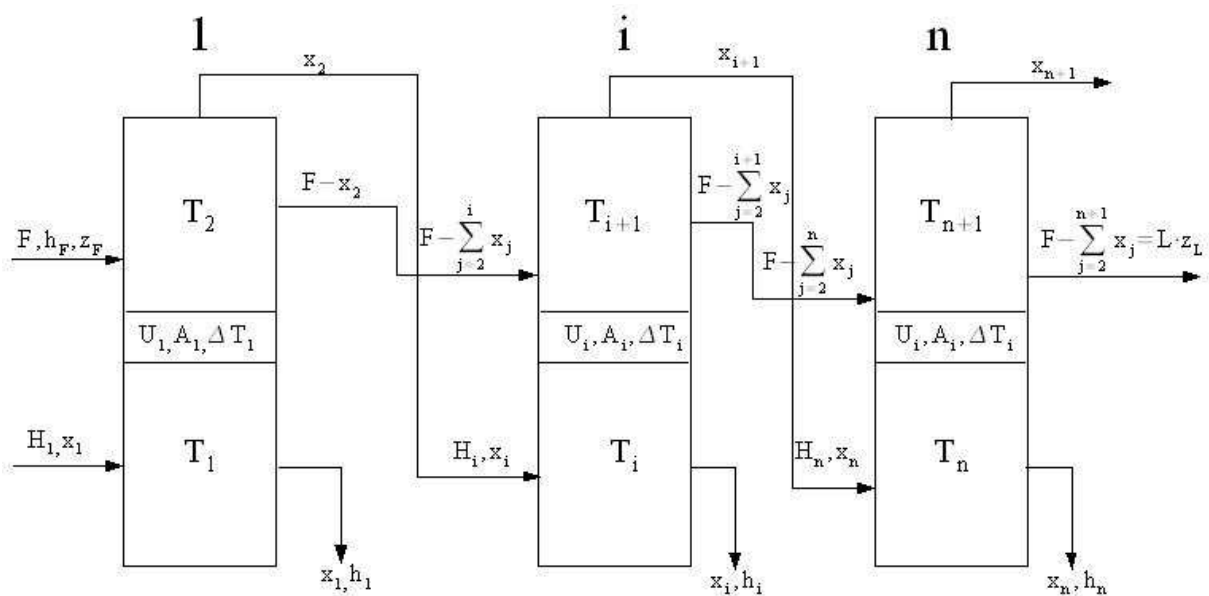
$$K_{INV} = C_{up} \cdot f$$

$$K_{OBR} = V \cdot (G/V)_{prak} \cdot 24 \text{ h} \cdot D \cdot C_{pare} \cdot 10^3$$

$$V = F \left( 1 - \frac{x_F}{x_L} \right) = 90 \text{ t/h} \left( 1 - \frac{0,14}{0,5} \right) = 65 \text{ t/h}$$

**Načrtovanje večstopenjske uparjalne baterije**

Shema uparjalne baterije je predstavljena na sliki 12.3.



Slika 12.3. Večstopenjska uparjalna baterija.

Vsoto vseh hlapov, ki jih moramo izgnati, predstavlja naslednja enačba:

$$V = \sum_2^{n+1} x_i \quad (12.9)$$

Toplotna in masna bilanca  $i$ -te komponente ( $i = 2, \dots, n$ ):

$$x_i \cdot H_i + (F - \sum_{j=2}^i x_j) \cdot c_p \cdot (T_i - T_r) = x_{i+1} \cdot H_{i+1} + (F - \sum_{j=2}^{i+1} x_j) \cdot c_p \cdot (T_{i+1} - T_r) + x_i h_i \quad (12.10)$$

Opomba:  $T_r = 0^\circ\text{C}$

Izparilno entalpijo zapišemo kot:

$$x_i H_i - x_i h_i = x_i \Delta H_i \quad (12.11)$$

Z upoštevanjem enačbe 12.11 dobimo:

$$x_i \cdot \Delta H_i + (F - \sum_{j=2}^i x_j) \cdot c_p \cdot (T_i - T_{i+1}) = x_{i+1} \cdot \Delta H_{i+1} \quad (12.12)$$

Toplotna bilance prve stopnje:

$$x_1 \cdot \Delta H_1 = F \cdot c_p \cdot (T_2 - T_F) + x_2 \cdot \Delta H_2 \quad (12.13)$$

Sedaj pa nas zanima porazdelitev temperaturnih diferenc, površine toplotnih menjalnikov, površine za kapaciteto oziroma kapacitete ob znanih površinah.

Porazdelitev temperaturnih diferenc bomo razložili v nadaljevanju. Najprej predpostavimo naslednje:

- ni izgub  $Q_{izg} = 0$
- ni ebulioskopskih sprememb ( $\Delta T_{e,i} = 0$ )
- površine uparjalnikov so enake ( $A_i = A_{i+1}$ )

Toplotni tokovi so enaki, če enačbe zapišemo razdelane in upoštevamo predpostavke, dobimo:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_1 &= \dot{Q}_2 = \dot{Q}_i = \dot{Q}_n \\ U_1 \cdot A_1 \cdot \Delta T_1 &= U_2 \cdot A_2 \cdot \Delta T_2 = U_i \cdot A_i \cdot \Delta T_i \\ U_1 \cdot \Delta T_1 &= U_i \cdot \Delta T_i \\ \frac{U_i}{U_1} &= \frac{\Delta T_1}{\Delta T_i} \end{aligned} \quad (12.14)$$

Z zapisom diferenc kot razlik temperatur, poznavanjem začetne ( $T_1$ ) in končne ( $T_{n+1}$ ) temperature ter toplotnih prehodnosti  $U_i$  dobimo enačbo za izračun  $\Delta T_1$ :

$$\begin{aligned} U_1 \cdot \Delta T_1 &= U_1 \cdot (T_1 - T_2) \\ U_1 \cdot \Delta T_1 &= U_2 \cdot (T_2 - T_3) \\ U_1 \cdot \Delta T_1 &= U_n \cdot (T_n - T_{n+1}) \end{aligned}$$

OP: (upoštevamo enakosti, zapišemo temperaturne diference kot razlike temperatur, delimo z  $U_1$ -ji in seštejemo)

$$\Delta T_1 \cdot \sum_{i=1}^n \frac{U_i}{U_1} = (T_1 - T_{n+1}) \quad (12.15)$$

Tako imamo podane vse temperaturne diference in s kombinacijo enačb 12.14 in 12.15 lahko izračunamo vse temperature v kondenzacijskih in vrelnih prostorih. Za izračun površin

uparjalnikov moramo poleg toplotnih bilanc upoštevati še masni bilanci. Sistem enčb izračunamo s ciljem, da pridobimo tok sveže pare  $x_i$  in tokove hlapov iz posameznih uparjalnikov in na podlagi toplotnih bilanc izračunamo površine uparjalnikov. Enačba za izračun  $i$ -te površine uparjalnika pa je sledeča:

$$A_i = \frac{x_i \cdot \Delta H_i}{U_i \cdot \Delta T_i} \quad (12.16)$$

Izkaže se, da so si površine uparjalnikov po prvem izračunu različne, zato sledi normiranje. Na podlagi različnih površin izračunamo povprečno površino uparjalnikov po enačbi 12.17:

$$\bar{A}_i = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} \quad (12.17)$$

Na podlagi  $\bar{A}_i$  in zveze:

$$A_i \cdot \Delta T_i = \bar{A}_{i,nova} \cdot \Delta T_{i,nova} \quad (12.18)$$

izračunamo novo  $\Delta T_i$ . Postopek ponavljamo toliko časa, dokler ne velja naslednji kriterij:

$$|\bar{A} - A_i| < \varepsilon \quad (12.19)$$

Seminar 8. Večstopenjska uparjalna baterija – načrtovanje.

### 13. Kristalizacija

Kristalizacija je oblikovanje trdnih delcev v homogeni fazi: v plinu, v talini ali raztopini. V kemijski tehniki je najpomembnejša operacija kristalizacija iz raztopin. Široka uporaba kristalizacije iz raztopin v industriji temelji na dejstvu, da so kristali navadno čistejši od raztopine, iz katere so nastali, in da so tista oblika snovi, ki je primerna za skladiščenje, transport in uporabo.

Pri prenosu snovi iz taline, plinske zmesi ali raztopine želimo pridobiti kristale, ki ustrezajo zahtevnim tržnim standardom, kot so velikost in porazdelitev delcev, belina, trdota, specifična površina, nasipna teža, sestava, vlažnost...

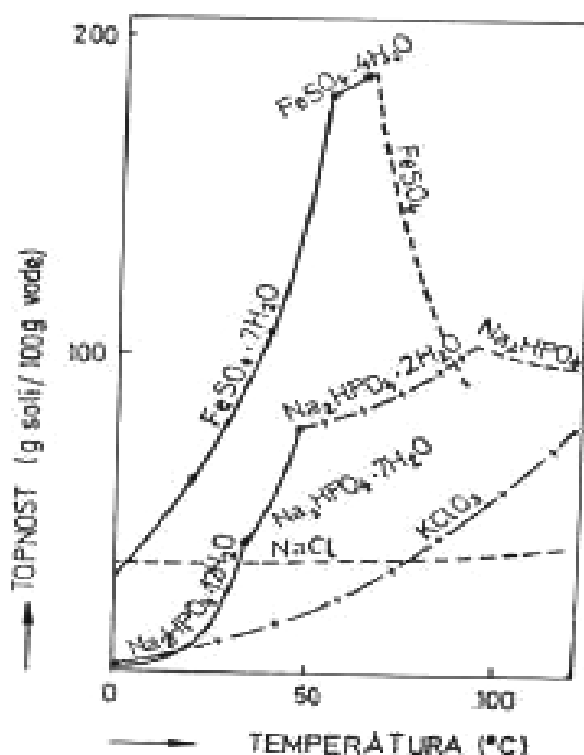
Produktno inženirstvo je pojem, pod katerim razumemo znanje o procesnih pogojih, ki vplivajo na končne karakteristike produkta, kot so obarjeni  $\text{CaCO}_3$ , natrijev perkarbonat, silikati, zdravila, prehrambeni proizvodi.

#### Ravnotežje

Pri kristalizaciji iz raztopin nastopa ravnotežje tekoče – trdno. Dosežemo ga, ko postane matična lužnica nasičena.

Po Gibbsovem faznem pravilu je število prostostnih stopenj enako 2, vendar je neodvisna spremenljivka le ena, in sicer topnost ( $y$ ). Vseh spremenljivk je štiri ( $P$ ,  $T$ ,  $y$  in  $x = 1$ ).

Topnost kot funkcijo temperature lahko prikažemo v diagramih s krivuljami, ki so za različne snovi različne. V večini primerov topnost s temperaturo narašča, včasih je od temperature skoraj neodvisna ali pa celo pada. Če tvori raztopljen snov s topilom solvate, je topnostna krivulja lomljena in pripada vsak del drugemu solvatu.



Slika 13.1. Krivulje topnosti.

Podatki, ki jih dobimo iz takih diagramov, veljajo le za večje kristale topljenca. Topnost majhnih kristalov z enim ali nekaj mikroni premera je večja, ker imajo taki kristali mnogo večjo površinsko energijo na enoto mase kot veliki. Droben kristal je zato lahko v ravnotežju s prenasičeno raztopino. Vendar je to ravnotežje nestabilno. Če je namreč v raztopini tudi velik kristal, se bo mali kristal raztapljal, veliki pa raste, dokler mali ne bo izginil.

Raztopina začne kristalizirati le, če je prenasičena. Prenasičeno napravimo pri snoveh, katerih topnost strmo raste s temperaturo, z ohlavitvijo, pri snoveh, pri snoveh, pri katerih temperatura na topnost mnogo ne vpliva, pa z uparjanjem nasičene raztopine.

Pri številnih industrijskih kristalizacijah so kristali z matično lužnico dovolj časa v stiku, da se doseže ravnotežje. V takih primerih lahko dobitok kristalov izračunamo iz začetne koncentracije raztopine in iz topnosti pri končni temperaturi. Če pri tem izpari del topila, je treba to v računu upoštevati. Kadar pa je rast kristalov počasna, ostane lahko končna matična lužnica prenasicena in bo dobitok manjši od tistega, ki ga izračunamo na osnovi podatka o topnosti. To se zgodi zlasti takrat, ko je raztopina zelo viskozna ali ko se kristali zbirajo na dnu kristalizatorja in pride tako le majhen del površine kristalov v stik s prenasičeno raztopino.

### Tipi kristalov

Poznamo 7 oblik in 6 sistemov kristalov.

Oblike: monoklinski, triklinski, ortorombski, tetragonalni, heksagonalni in kubični.

Sistemi: ionski, kovinski, kovalentni, molekulski, polprevodniški in koordiantivni.

### Kinetika

Snovni prenos s kemijsko reakcijo, to je uvrščanje v kristalno rešetko.

Za prenos snovi iz glavne mase prenasičene raztopine do kristalne ploskve lahko pišemo za trenutno stanje enačbo:

$$w = k_1 \cdot A \cdot (c_1 - c_k) \quad (13.1)$$

kjer je  $c_1$  koncentracija prenasičenja v tekoči fazi,  $k_1$  pa koeficient snovnega prestopa.

Uvrščanje v kristalno rešetko pa ni neskončno hitro, kar pomeni, da upor ni enak nič.

Snovni fluks za hitrost uvrščanja delcev v kristalno mrežo pa velja ob predpostavki, da je le-ta sorazmerna koncentracijski razliki:

$$w = k_k \cdot A \cdot (c_k - c_i) \quad (13.2)$$

kjer je  $k_k$  koeficient površinske reakcije, to je uvrščanja v kristalno mrežo v tej ploskvi. Odvisen je od temperature, od intenzivnosti mešanja pa ne, določimo pa ga lahko le s poskusom.

Če eliminiramo  $c_k$ , lahko snovni fluks lahko zapišemo tudi kot:

$$w = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_k}} (c_1 - c_i) \quad (13.3)$$

Koeficienta pa sta funkciji naslednjih parametrov:  $k_1 = f(\text{Re}, \text{Sc})$  in  $k_k = f(T, k_0, E_a)$ .

Snovni tok  $w$  pa zapišemo še kot  $dm/(A dt)$  in izpeljemo zakon linearnega prirastka kristalov:

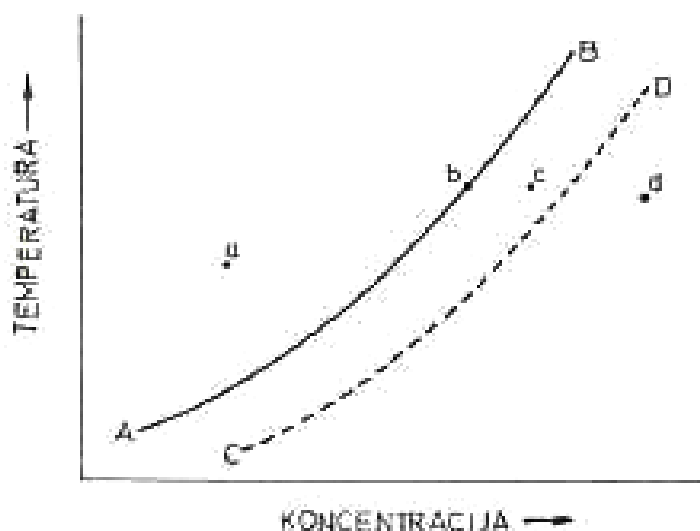
$$w = \frac{dm}{A dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_k}} (c_1 - c_i) = K_1 \Delta c; \quad m = \rho_k \cdot A \cdot L \Rightarrow$$

$$\frac{\Delta L}{\Delta t} = \frac{K_1}{\rho_k} \cdot \Delta c \quad (13.4)$$

kjer je  $\rho_k$  gostota kristala,  $L$  razdalja, pravokotna na kristalno ploskev in  $dL/dt$  hitrost linearnega prirastka kristala.

Zakon o rasti kristalov pa pravi: linearni prirastek tiste snovi, ki med rastjo ne spreminja svoje oblike, je enak in ni odvisen od velikosti kristala.

Za pridobitev konstantnega potenciala  $\Delta c$  med kristalizacijo moramo uporabiti pravilno tehniko hlajenja. Odvisnost temperatur od koncentracije nam prikazuje slika 13.2.



Slika 13.2. Diagram s krivuljo topnosti in krivuljo kritičnega prenasičenja.

Naša zahteva med kristalizacijo je, da je  $\Delta c/c_s$  konstantna. Tu pa lahko uvedemo novo količino, to je stopnjo prenasičenja  $s$  in supersaturacijski potencial  $\Delta s$ , ki sta definirana:

$$s = \frac{c_1}{c_s} \quad \text{in} \quad \Delta s = \frac{\Delta c}{c_s} \quad (13.5) \text{ in } (13.6)$$

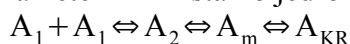
Sedaj pa lahko uporabimo Kelvinovo zvezo, ki povezuje stopnjo prenasičenja in velikost rastočega kristala:

$$\ln s = \frac{4 \cdot V_m \cdot \sigma}{n \cdot RT \cdot D_c} \quad (13.7)$$

kjer je  $V_m$  molski volumen trdne snovi,  $n$  število enot v molekuli,  $\sigma$  površinska energij, ki je za homogeno kristalizacijo  $10^{-5} \text{ J/cm}^2$ , za heterogeno pa  $10^{-7} \text{ J/cm}^2$ .

Pot do termodinamske stabilnosti:

zametek  $\leftrightarrow$  kristalno jedro  $\leftrightarrow$  kristal





Za vršenje homogene kristalizacije rabimo za nastanek mejnega kristalnega delca bistveno večja prenasičenja, saj so večje energije. Za znižanje energije pa se zato uporabljajo kristalizacijska jedra.

Hitrost nastajanja delcev pa opisuje naslednja enačba:

$$\dot{N} \left[ \frac{\text{št. delcev}}{\text{cm}^3 \text{ s}} \right] = C \cdot \exp \left[ \frac{A \cdot N_A}{RT} \right] \quad (13.8)$$

kjer je  $N_A$  Avogadrova konstanta,  $A$  delo, potrebno za nukleacijo (J/delec) in je definirano kot:

$$A = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot V_m^2}{3(n \cdot RT \cdot \ln s)^2} \quad (13.9)$$

Občutljivost hitrosti nastajanja kristalov od stopnje prenasičenja  $s$  pa nam podaja naslednja tabela:

$s$	$N$
0,014	$5,17 \times 10^{-7}$
0,015	$5,5 \times 10^{-3}$
0,0158	1