

УДК 669.04:66.021.04; 669.04:66.021.3

ИНТЕГРАЦИЯ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ В ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА

Ульєв Л.М., д-р техн. наук, профессор, Сивак В.В., соискатель
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков,
Государственное предприятие «Запорожский титано-магниеый комбинат», г. Запорожье

Выполнена пинч-интеграция тепловых насосов в технологическую схему процесса очистки четыреххлористого титана, полученную с помощью пинч-анализа. Внедрение проекта пинч-реконструкции позволит уменьшить энергопотребление на установке более чем в 4 раза от уровня потребления, существующего в настоящее время, а мощность, используемых холодных утилит уменьшить почти в 8 раз. Годовой доход от реализации проекта модернизации составит величину 3127000 долл. США, а срок окупаемости в этом случае будет равен 5 месяцев.

The flowsheet for new titanium tetrachloride cleaning process with rectification method with simultaneous vanadium oxitrichloride production is presented in this paper. Application of the methods of pinch-analysis to the integration of heat pumps in the cleaning of titanium tetrachloride processes will reduce energy consumption more than 4 times the level of consumption of the present-time, and cold utilities will reduce almost in 8 times. The annual profit from the introduction of the project of modernization of heat treatment process of titanium tetrachloride will equal almost 3.127 million U.S. dollars, and the payback period in this case would be 5 months.

Ключевые слова: тетрахлорид титана, пинч-анализ, большая составная кривая, тепловой насос, интеграция, технологическая схема.

Введение

Титан и титановые сплавы благодаря своим свойствам востребованы в авиационно-ракетной технике, судостроении, химическом машиностроении, пищевой и других отраслях промышленности. Экономическая целесообразность применения титана в промышленности показана в [1.] Но широкое применение титана сдерживается большой стоимостью его производства [2]. Поэтому создание более дешевой технологии производства титана является актуальной проблемой в настоящее время [2, 3].

Производственные мощности для изготовления титана в Украине практически не изменились со времен Советского Союза и являются энергозатратными [4]. Снижение себестоимости производства титана возможно за счет уменьшения удельного энергопотребления. Одной из самых затратных стадий производства титана являются процессы получения и очистки тетрахлорида титана $TiCl_4$ [2].

В работе [5] авторами был сделан краткий обзор методов очистки тетрахлорида титана, а в работе [6] определены технологические потоки, которые могут быть использованы в пинч-анализе процесса. В работах [7, 8] был определен потенциал энергосбережения, доступный для классических методов пинч-анализа. В работах [9, 10] была выполнена теплоэнергетическая интеграция процесса очистки тетрахлорида титана методом ректификации с помощью классического пинч-проектирования. В указанных работах также приведена и детально описана технологическая схема очистки тетрахлорида титана с одновременным получением окситрихлорида ванадия методом ректификации. Здесь же приведена интегрированная схема очистки $TiCl_4$ (описание схемы дано в [9, 10]) и с помощью составных кривых показано, что в данной схеме достигаются целевые энергетические значения, полученные с помощью методов пинч-анализа. Основное энергопотребление в процессе происходит в кубах ректификационных колонн, которые обогреваются омическим теплом.

Для снижения энергопотребления в процессах ректификации используются технологические схемы аналогичные схемам тепловых насосов (ТН). В работе [11] рассмотрено одностадийное и двухстадийное компримирование верхнего погона колонны, показана экономическая эффективность данных схем при разделении углеводородных газов.

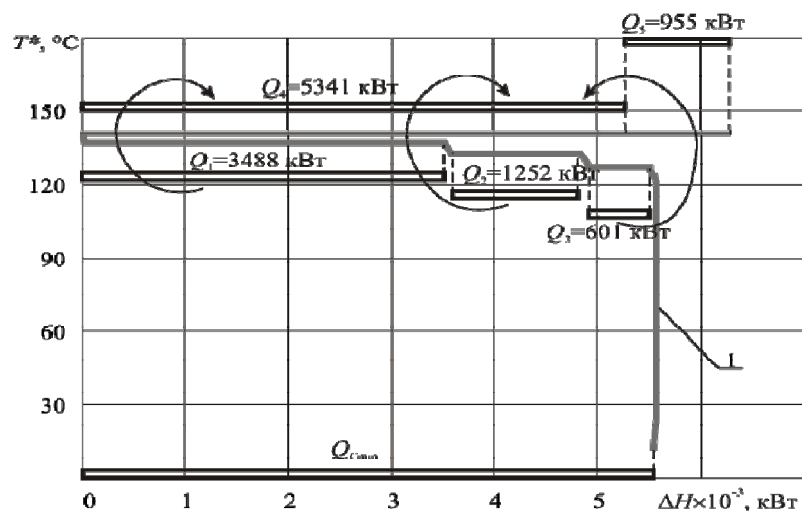
В работах [12–14] авторами выполнено сравнение различных технологических схем интеграции ТН с ректификационной колонной. Рассмотрено компримирование рабочего тела в замкнутом цикле. Изучены схемы с компримированием верхнего погона и нижнего продукта колонны. Проведено сравнение интеграции ТН различных типов. Сделан вывод, что лучшая интеграция в каждом конкретном случае должна быть выбрана с помощью методов пинч-анализа.

В работе [15] показана экономическая эффективность пинч-интеграции ТН с ректификационными колоннами. В работе [16] показано, что наибольшая экономическая эффективность достигается при

выполнении интеграции ТН в пинч-интегрированный процесс. В работе [17] представлен алгоритм выбора интеграции ТН для многокомпонентных и бинарных смесей в зависимости от параметров процесса.

Для параметров процесса очистки тетрахлорида титана в соответствии с [17] для интеграции необходимо выбирать схему ТН с рекомпрессией паров верхнего погона колонны. В [18] показано, что оптимальное размещение теплового насоса – это размещение ТН поперек пинча и используется для этого большая составная кривая процесса.

Успешное применение ТН в системах разделения с ректификационными колоннами позволяет нам рассмотреть пинч-интеграцию ТН в процесс очистки тетрахлорида титана методом ректификации.



T^* – сдвинутые на $\Delta T_{\min}/2$ температуры, Q_1, Q_2, Q_3 – холодопроизводительности тепловых насосов, Q_4 – общая холодопроизводительность тепловых насосов, Q_5 – новое значение горячей утилиты, $Q_{C\min} = 5528.1$ кВт, $Q_{REC} \approx 293.5$ кВт, $\Delta T_{\min} = 2^\circ\text{C}$.

Рис. 1 – Большая составная кривая процесса очистки тетрахлорида титана

Анализ Большой составной кривой

Большая составная кривая показывает возможность размещения трех тепловых насосов поперек процессного пинча в технологической схеме очистки тетрахлорида титана (рис. 1). Первый тепловой насос можно установить для отбора теплоты паров с верха колонны РК-1. Теоретическая мощность, которую можно получить, компримируя пары колонны РК-1 приблизительно равна 350 кВт. Мощность, которую можно рекуперировать, компримируя пары ванадиевого дистиллята ректификационной укрепляющей колонны, равна 3488 кВт. Мощность, которую можно рекуперировать, компримируя пары дистилляционной колонны, равна 900 кВт. Также можно компримировать пары очищенного тетрахлорида титана

после дистилляционной колонны, но у них наименьшая из всех рассмотренных паровых потоков температура, что приведет к увеличению эксплуатационных затрат на компрессионном оборудовании, и на данном этапе модернизации теплоэнергетической схемы процесса мы этот поток рассматривать не будем.

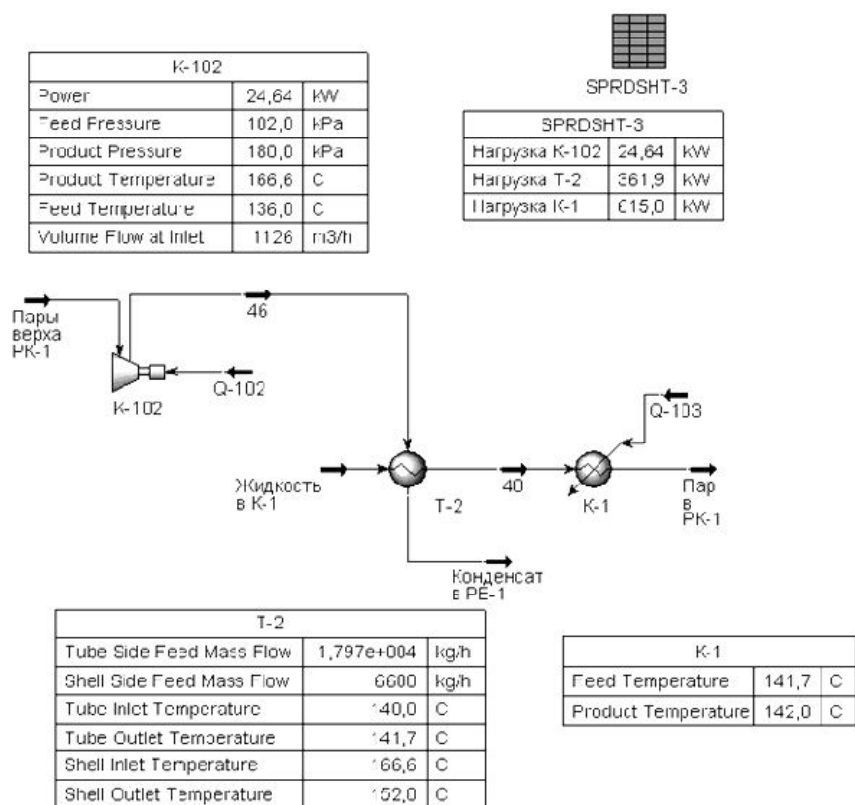
Расчет параметров параметров компримированных потоков

Параметры компримированных потоков определялись с помощью программного обеспечения UNISIM DESIGN.

1. Концентрат легкокипящих примесей (КЛП)(5, 8) - пары первой ректификационной колонны поступают с температурой 136°C в компрессор для сжатия. После компримирования температура паров повышается до 166°C и поток поступает в межтрубное пространство теплообменника. Далее происходит конденсация и охлаждение КЛП до температуры 152°C (рис. 2). Аналогично рассчитываются параметры компрессоров для двух других колонн.

2. Пары колонны РК-2У с температурой 138°C поступают компрессор для сжатия. После компримирования температура паров повышается до 172°C . Далее происходит конденсация и охлаждение КЛП до температуры 158°C .

3. Пары колонны ДК с температурой 136°C поступают в компрессор для сжатия. После компримирования температура паров повышается до 167°C . Далее происходит конденсация и охлаждение КЛП до температуры 154°C .



K-102 – компрессор, K-1 – конденсатор, T-2 теплообменник.

Рис 2 – Результаты расчета параметров компрессора для ТН ректификационной колонны 1

лята

Применяя методы пинч-проектирования [18] для полученной системы технологических потоков с учетом компримирования, синтезируем принципиальную энерготехнологическую схему процесса очистки тетрахлорида титана с использованием тепловых насосов (рис. 5).

Отделение твердых примесей и растворенных газов.

В колонну РК-1 подается питание (поток 2) – технический TiCl₄ (ТТТ). TiCl₄ освобождается от растворенных газов (5) и твердых взвесей. С верха колонны отбирается КЛП, пары верха колонны (5) РК-1 сжимаются компрессором K-102, конденсируются в теплообменнике T-2 и дросселируются в емкость PE-1 (8). Твердые взвеси (4) – концентрируются в кубовой жидкости, а затем выводятся из куба. После этого кубовый остаток возвращается в начало процесса вместе с исходным ТТТ. Подогрев низа колонны осуществляется последовательно в теплообменнике T-2 (27) и подогревателе куба K-1 (26). Очищенный от примесей TiCl₄ (14) из куба передается на следующую стадию очистки.

Получение первичного ванадиевого дистиллята (ВД).

Питание РК-2 (14) – это ректификат с РК-1, а в куб поступает кубовый остаток с РК-3 (10). Продукт освобождается от VOCl₃ и в виде ректификата (12) перетекает в куб следующей колонны. Первичный ВД отбирается с верха колонны. Пары верха колонны РК-2У (11) сжимаются компрессором K-100, конденсируются в теплообменнике T-3 и дросселируются в емкость PE-2 (18). Подогрев низа колонны осуществляется последовательно в теплообменнике T-3 (29) и подогревателе куба K-2 (28).

Отделение остаточного ВД из ректификата.

Осуществляется в дистилляционной колонне (ДК) с орошением, методом химической очистки. Подача химического реагента производится в куб колонны. В кубе происходит химическое превращение растворенного VOCl₃ в нерастворимый VOCl₂, а в колонне – отделение твердых продуктов реакции и окончательная очистка TiCl₄ от труднокипящих примесей. Очищенный TiCl₄ отбирается с верха колонны

Используя новые потоковые данные и потоковую таблицу [9, 10], построим составные кривые для технологической схемы процесса очистки тетрахлорида титана с компримированием дистиллята колонн и $\Delta T_{\min} = 2^\circ\text{C}$. Построенные составные кривые (рис. 3) показывают, что при использовании тепловых насосов горячие утилиты сократятся с 6297.4 кВт до 1370.1 кВт, т.е. уменьшатся в 4.6 раза. Потребление холодных утилит уменьшится с 5529.3 кВт до 625.44 кВт, т.е. более чем в 8 раз. Мощность рекуперации тепловой энергии возрастет с 292.3 кВт до 525.8 кВт, т.е. увеличится в 18 раз.

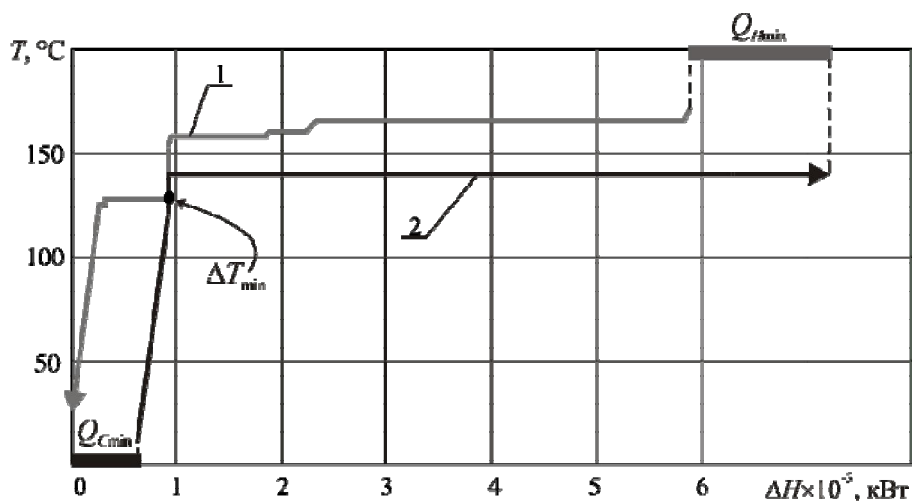
Синтез энерготехнологической схемы процесса очистки технического тетрахлорида титана с получением очищенного тетрахлорида титана и ванадиевого дистиллята

(22). Пары верха колонны ДК (22) сжимаются компрессором К-101, конденсируются в теплообменнике Т-4 и дросселируются в емкость РЕ-5 (24). Целевой продукт отбирается из емкости РЕ-5 (25), охлаждается в теплообменнике Т-1 и АВО-6, и выводится с установки (30). После отделения твердых взвесей возвращается в начало процесса вместе с исходным ТТТ на питание в РК-1. Подогрев низа колонны осуществляется последовательно в теплообменнике Т-4 и подогревателе куба К-5.

Концентрирование первичного ВД.

Осуществляется в колонне ректификации РК-3. С верха колонны отбирается вторичный ВД (33) с содержанием $\text{VOCl}_3 \sim 100\%$. Кубовый остаток возвращается в куб РК-1 (10). Первичный ВД (16) подается в ректификационную колонну РК-3. В колонне происходит концентрирование оксотрихлорида ванадия.

Пары, выходящие из колонны (33), конденсируются и охлаждаются в дефлегматоре АВО-3 (36). Из него часть жидкости, в качестве флегмы (34), подается на орошение колонны РК-3, а другая часть (35) отбирается в емкость Е-2. Продукт низа колонны РК-3 (38), содержащий преимущественно TiCl_4 и VOCl_3 , поступает в куб К-3, откуда, в заданном количестве, отбирается в колонну РК-2 (10). Обогрев колонны РК-3 осуществляется с помощью куба-испарителя К-3, электричеством.



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. $Q_{Hmin} = 1370$ кВт, $Q_{Cmin} = 625.44$ кВт, $Q_{REC} \approx 5258$ кВт, $\Delta T_{min} = 2^\circ\text{C}$.

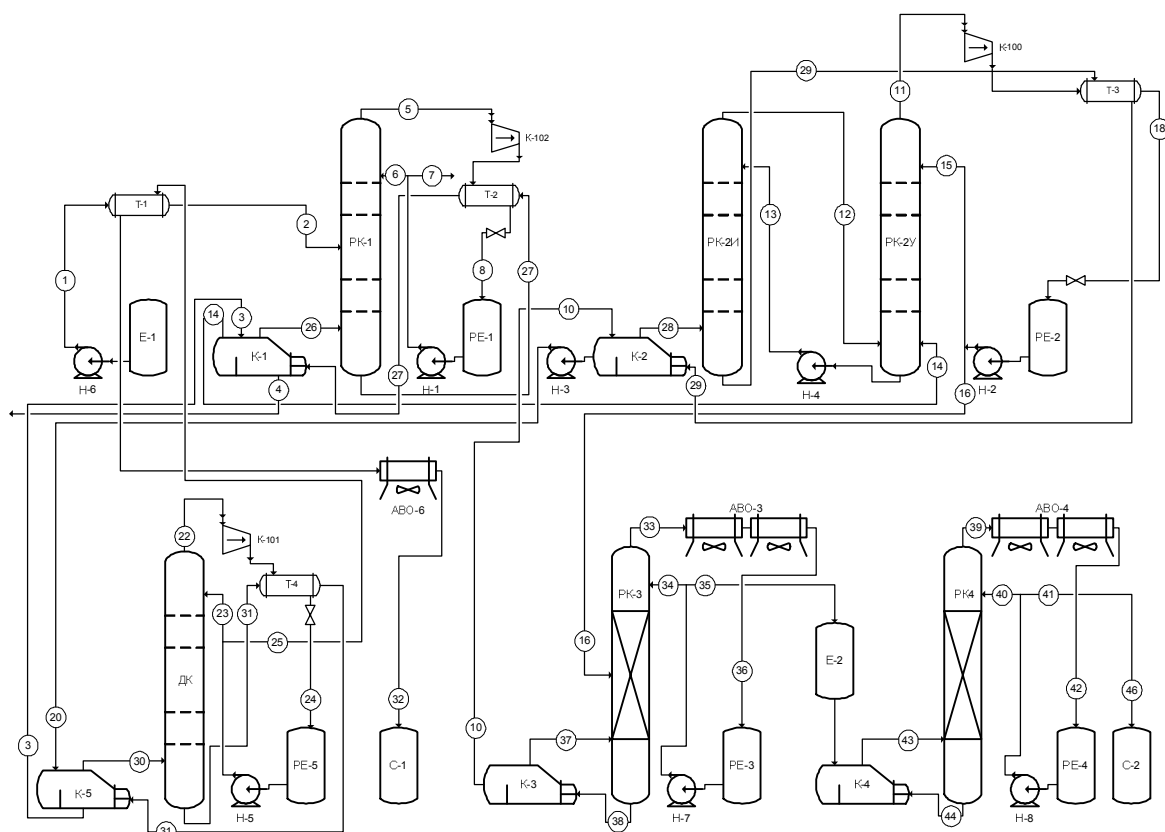
Рис. 3 – Составные кривые системы теплообмена процесса очистки четыреххлористого титана с применением тепловых насосов

Состав примесей в ТТТ не является постоянным. Кроме того, в первичном ванадиевом дистиллате ВД-1 происходит концентрирование легколетучих примесей, уходящих с парами из куба испарителя К-1 в РК-2. Поэтому, для получения VOCl_3 требуемого качества, предусмотрена ректификационная колонна РК-4 периодического действия. В этой колонне происходит окончательная очистка VOCl_3 от легколетучих примесей. Пары, выходящие из колонны РК-4 (39) конденсируются и охлаждаются в дефлегматоре АВО-4, а жидкость поступает в рефлюксную емкость РЕ-4 (42). Из нее часть жидкости, в качестве флегмы (40), подается на орошение колонны РК-4, а другая часть (41), в зависимости от анализа: при высоком содержании легколетучих примесей направляется на повторную переработку к ректификационную колонну РК-1, а при низком, очищенный VOCl_3 – в емкость С-2, где накапливается и периодически передается на склад готовой продукции. Обогрев колонны РК-4 осуществляется с помощью куба К-4, электричеством.

Оценка численных значений энергопотребления и рекуперации в существующем и предлагаемом проектах приведена в таблице.

Таблица – Энергопотребление и рекуперация существующей системы теплообмена и системы теплообмена в предлагаемом проекте реконструкции

№ п/п	Энергетическая характеристика процесса первичной переработки нефти	Процесс существующей системой теплообмена	Процесс предлагаемой системой теплообмена	% от существующего значения
1	Тепловая мощность, потребляемая процессом, кВт	6297.4	1370.1	22
2	Тепловая мощность, отводимая на	5529.3	625.44	11



E-1,2 – емкость; C-1,2 – сборник; H-1-8 – насос; K-1-5 – электрический подогреватель куба; РК-1,3,4 – ректификационная колонна; ДК – дистилляционная колонна; РК-2И, РК-2У – ректификационные колонны – исчерпывающая и укрепляющая (разрезная колонна); T-1-3 – теплообменник; АВО-1-5 – аппарат воздушного охлаждения; PE-1-5 – рефлюксная емкость; K-100-102 – компрессор

Рис. 4 – Предлагаемая энерготехнологическая схема реконструкции процесса очистки тетрахлорида титана после реконструкции

	холодильниках, кВт			
3	Мощность рекуперации теплоты, кВт	292.3	5258	1800

Выводы

Применение методов пинч-анализа к интеграции тепловых насосов в процесс очистки четыреххлористого титана на ЗТМК позволит уменьшить энергопотребление на установке более чем в 4 раза от уровня потребления, существующего в настоящее время, а мощность, используемых холодных утилит уменьшить почти в 8 раз. Годовая прибыль от внедрения проекта модернизации системы теплообмена процесса очистки четыреххлористого титана составит величину 3 127 000 долл. США, а срок окупаемости в этом случае будет равен 5 месяцам, но эта величина получена без учета стоимости проектных работ. Их учет не сильно изменит величину срока окупаемости.

Литература

1. Петрунько А.Н. Титан в новой технике / А.Н. Петрунько, Ю.Г. Олесов, В.А. Дрозденко. – М.: «Металлургия». – 1979. – 160 с.
2. Основы интеграции тепловых процессов / [Смит Р., Товажнянский Л.Л., Клемеш Й. Капустенко П.А., Ульев Л.М.]. – Х.: ХГПУ. – 2000. – 457 с.
3. Turner P. C. Low cost titanium myth or reality [Электронный ресурс] / P.C, Turner, A. Hartmar, J.S. Hansen S.J. Gerdeman // – Режим доступа <http://www.osti.gov/bridge/purl.cover.jsp?purl=/899609-PMSrtc/899609.PDF>, Last Updated: 07.23.2012.

4. Парфенов О.Г. Проблемы современной металлургии титана / О.Г. Парфенов, Г.Л. Пашков – Новосибирск: Изд-во сибирского отделения РАН. – 2008. – 279 с.
5. Ремизов Г.О. Перспективы развития титановой промышленности на Украине / Г.О. Ремизов, В.Я. Сасенко, Я.В. Белоконь. – Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра: Матеріали ІХ Міжнародної науково-практичної конференції – К.: НТУУ «КПІ», 2011. – С. 297–307.
6. Сивак В.В. Обзор современных методов очистки тетрахлорида титана/ В.В. Сивак, Л.М. Ульев, М.В. Соколов // Вісник НТУ «ХПІ». Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів». – Харків: НТУ «ХПІ» – 2012. – № 10. – С. 96–105.
7. Сивак В.В. Экстракция данных для теплоэнергетической интеграции процесса очистки четыреххлористого титана методом ректификации / В.В. Сивак, Л.М. Ульев // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2012. – № 2. – С. 3–8.
8. Сивак В.В. Энергосберегающий потенциал процесса очистки четыреххлористого титана / В.В. Сивак, Л.М. Ульев // Тези доповідей ХХ Міжнародної науково-практичної конференції [«Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я», microCAD'2012. – Харків: СПДФО Ізрайлев Є.М. – 2012. – Ч. III. – С. 25.
9. Ульев Л.М. Традиционный энергосберегающий потенциал процесса очистки тетрахлорида титана/ Л.М. Ульев, В.В. Сивак, Л.А. Мельниковская // Наукові праці ОНАХТ. – Одеса: ФОП Попова Н.М. – 2012. – Випуск 41, том 2. – С. 25–30.
10. Сивак В.В. Интеграция процесса очистки четыреххлористого титана с концентрацией хлорокиси ванадия / В.В. Сивак, Л.М. Ульев, А.Н. Сулима // Вісник НТУ «ХПІ». Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Інноваційні дослідження у наукових роботах студентів». – Харків: НТУ «ХПІ» – 2012. – № 39. – С. 15–30.
11. Ульев Л.М. Пинч-анализ процесса очистки четыреххлористого титана методом ректификации / Л.М. Ульев, В.В. Сивак // International Conference "Energetica Moldovei-2012, conf.int.*(2012: Chişinău) Aspecte regionale de dezvoltare, 4-6 oct, 2012, Chisinau: Rapoarte, Ed. a 2-a/col. red.: Berzan V. [et.al]. - Ch.: S. n. 2012.
12. Wisz M.W. High performance trays and heat exchangers in heat pumped distillation columns / M.W. Wisz, R. Antonelli, E. G. Ragi // Proceedings from the Third Industrial Energy Technology Conference. – Houston, TX, April 26-29. – 1981. – P. 91–96.
13. Fonyo Z. Economic applications of heat pumps in integrated distillation systems / Z. Fonyo, P. Mizsay // Heat Recovery Systems and CHP. – 1994. – Vol. 14. – No. 3. P. 249–263.
14. Fonyo Z. Comparison of various heat pump assisted distillation configurations / Z. Fonyo, N. Benko // Trans IChemE. – 1998. – Vol 76. – March. – Part A. – P. 348–360.
15. Fonyo Z. Comparative analysis of various heat pump schemes applied to C4 splitters / Z. Fonyo, Kurntt, D.W.T. Rippin, I. Meszaros // Computers chem. Engng. – 1995. – Vol. 19. – Suppl. – P. S1–S6.
16. Rivera-Ortega P. Thermal integration of heat pumping systems in distillation columns / P. Rivera-Ortega, M. Picón-Núñez, E. Torres-Reyes, A. Gallegos-Muñoz // Applied Thermal Engineering. – 1999. – Vol. 19. – P. 819–829.
17. Farhanieh B. Analysis of an existing heat exchanger network and effects of heat pump installations / B. Farhanieh, B. Sunden // Heat Recovery System and CHP. – 1990 – Vol. 10. – No. 3. – P. 285–296.
18. Kiss Anton A. Mastering heat pumps selection for energy efficient distillation / Anton A. Kiss, Servando J. Flores Landaeta, Carlos A. Infante Ferreira // Chemical engineering transactions. – 2012. – Volume 29. – P. 397–402.