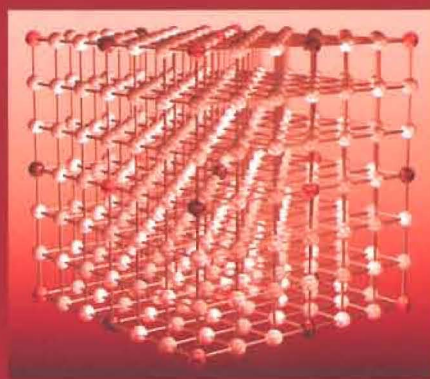
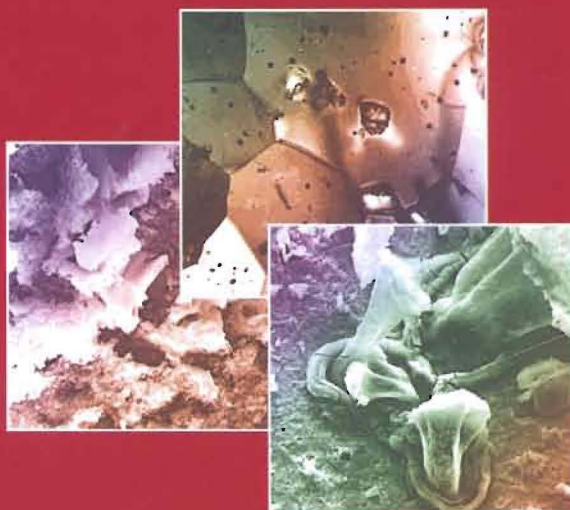
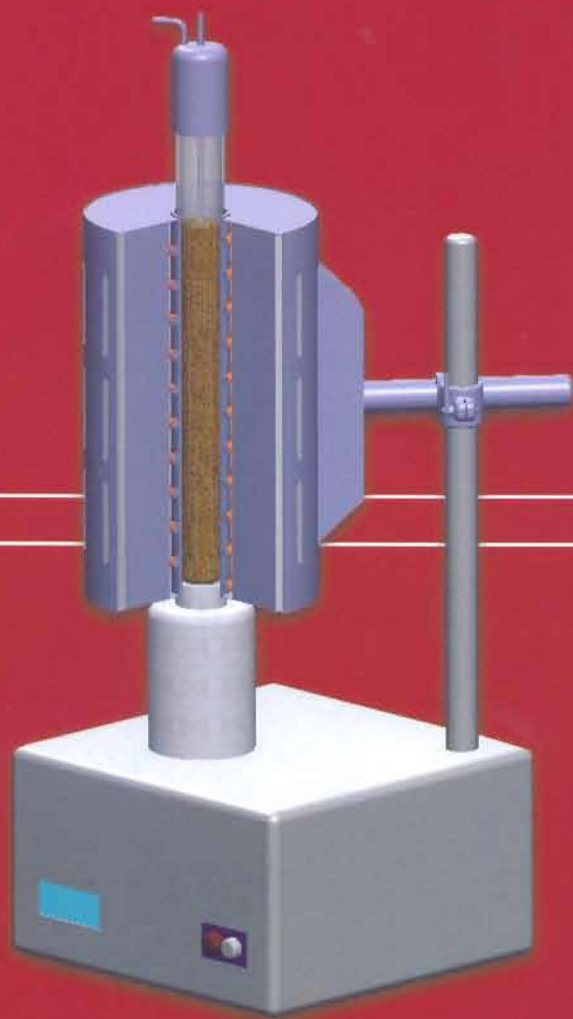


ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ



1.2010

Эксергетический анализ тепловых схем глиноземного производства

УДК 669.712

© В. Г. Казаков, В. А. Липин*

Для снижения энергопотребления при производстве глинозема технологическая схема должна быть оптимизирована для того, чтобы удовлетворять термодинамическим и технологическим требованиям. В качестве относительной характеристики термодинамического совершенства процесса выступает эксергетический КПД. Определение эксергетических КПД теплоиспользующих элементов систем в глиноземном производстве позволило выявить процессы, характеризующиеся большой необратимостью, наметить пути уменьшения или ликвидации этой необратимости. Максимальный эффект обеспечивается схемами с высокой степенью регенерации взаимодействующих тепловых потоков.

Ключевые слова: глинозем, энергопотребление, тепловой поток, коэффициент полезного действия, потеря энергии, термодинамика.

Одной из важнейших задач химической технологии, в том числе и глиноземного производства, является экономия энергетических ресурсов. Процессы, связанные с высокотемпературными переделами — выщелачиванием, выпаркой и некоторыми другими, являются наиболее энергоемкими в технологии переработки алюминийсодержащего сырья на глинозем по гидрохимическим технологиям. Так, затраты энергии на переделе выщелачивания на некоторых предприятиях, перерабатывающих бокситы по способу Байера, достигают 70–80 % от себестоимости. В связи с этим в настоящее время уделяется пристальное внимание совершенствованию существующих и созданию новых аппаратно-технологических схем этих переделов на основе всестороннего анализа, в том числе термодинамического.

В настоящее время анализ тепловых схем технологических процессов глиноземного производства проводится с учетом лишь первого закона термодинамики и в качестве абсолютной меры степени термодинамического совершенства технологической системы принимается величина подвода энергии от внешнего источника. При таком подходе по умолчанию принимается, что все выходящие из системы тепловые потоки отводятся в окружающую среду, т. е. не участвуют в процессе теплопередачи и не могут совершать полезную работу. При оценке эффективности подвода энергии от внешнего источника используется тепловой КПД.

Данный подход в большинстве случаев не позволяет адекватно оценивать тепловые схемы и определять пути их совершенствования, результатом чего являются низкая эффективность использования теплоносителя и неоправданно высокие затраты энергии

на переработку сырья, достигающие для некоторых тепловых схем выщелачивания боксита 5,0–5,8 ГДж/т глинозема.

Для снижения энергетических затрат в производстве глинозема необходимо при оценке тепловых схем новых заводов и реконструкции существующих использовать методики, основанные как на первом, так и на втором законе термодинамики.

Согласно второму закону термодинамики любой тепловой процесс характеризуется ростом энтропии системы. Приращение энтропии системы в этом случае может явиться абсолютным критерием термодинамического совершенства анализируемого теплового процесса. Сумма приращений энтропии по всем теплоиспользующим элементам будет определять подвод энергии от внешнего источника, например ТЭЦ. Термодинамический анализ системы может быть выполнен на основе так называемого эксергетического метода [1, 2].

Термин «эксергия» отражает работоспособность энергии. Эксергия — это свойство термодинамической системы или потока энергии, определяемое (характеризуемое) количеством работы, которое может быть получено внешним приемником энергии при обратимом их взаимодействии с окружающей средой до установления полного равновесия.

В процессе энергетического взаимодействия потоков друг с другом и с окружающей средой происходит передача энергии материальных потоков с наиболее низкой температурой в системе в окружающую среду. Действительно, согласно второму закону термодинамики эта энергия не может быть передана остальным рабочим телам с большей температурой.

Рассмотрим стационарную закрытую термически изолированную систему, отдающую энергию Q_2 с температурой T_B (наиболее низкая температура в системе) в окружающую среду (с температурой T_X), а также потребляющую извне энергию Q_1 и энергию окружающей среды Q_0 (рис. 1).

* В. Г. Казаков, проф., каф. промышленной теплоэнергетики; В. А. Липин, проф., факультет технологии исследования материалов, e-mail: vadim.lipin@km.ru, Санкт-Петербургский государственный политехнический университет растительных полимеров.

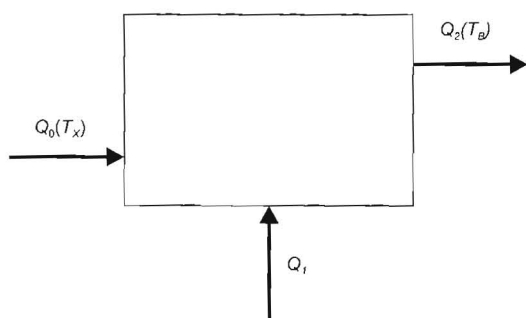


Рис. 1. Термически изолированная система

По первому закону термодинамики имеем

$$Q_2 = Q_1 + Q_0. \quad (1)$$

Приращение энтропии системы ΔS равно

$$\Delta S = S_{\text{вых}} - S_{\text{вх}} = \frac{Q_2}{T^T} - \frac{Q_0}{T_x}, \quad (2)$$

где T^T — среднетермодинамическая температура, определяемая в общем случае температурами потоков в начале и конце теплового процесса, а именно

$$T^T = (T_{\text{вх}} + T_{\text{вых}})/2, \quad (3)$$

здесь $S_{\text{вх}}$, $S_{\text{вых}}$ — энтропии материальных потоков на входе в систему и выходе из нее.

Из равенства (1) с учетом (2)

$$Q_1 = T_x \Delta S_c + Q_2 (1 - T_x / T^T). \quad (4)$$

Здесь ΔS_c — возрастание энтропии системы.

При обратимом энергетическом обмене в тепловом процессе с окружающей средой, т. е. при $T^T = T_x$, потребляемая извне энергия минимальна ($Q_1 = Q_{\text{мин}}$) и компенсирует только потери (Π) от внутренней необратимости тепловых процессов в системе:

$$Q_{\text{мин}} = T_x \Delta S = \Pi. \quad (5)$$

Уравнение (5) выражает закон Гюи—Стодоля.

Потери от внутренней необратимости тепловых процессов Π носят название «внутренние эксергетические потери», а величина $Q_2(1 - T_x / T^T)$ определяет потери эксергии от внешней необратимости.

Выведенные соотношения для общих затрат энергии в систему (4) и минимальных затрат (5) позволяют абсолютно оценить (через подвод энергии от внешнего источника) термодинамическое совершенство системы.

Термодинамический анализ технологических систем диктует необходимость относительной оценки степени термодинамического совершенства системы. Оценка может быть осуществлена с использованием понятия эксергии теплового потока термодинамической системы.

Эксергия теплового потока (ex) при определенной температуре (T) определяется количеством работы, которое может быть получено или должно быть затрачено в обратимом процессе переноса энтропии, характеризующей данный тепловой поток, на уровень температуры окружающей среды.

Эта термодинамическая функция характеризует не энергию теплового потока, а его максимально возможную работу, которую этот поток может совершить вне рассматриваемой системы. Следует подчеркнуть, что возможная работа теплового потока не является материальной величиной, поэтому для нее закон сохранения энергии не справедлив. Однако учет потерь энергии от необратимости процессов (эксергетических потерь) позволяет составить эксергетический баланс системы.

Математическое выражение для эксергии теплового потока в условиях изобарического процесса имеет вид

$$ex = (H_1 - T_x \cdot S_1) - (H_x - T_x \cdot S_x), \quad (6)$$

где H_1 — удельная энтальпия; S_1 — энтропия потока при заданных параметрах; H_x , S_x , ex — соответственно удельная энтальпия, энтропия и эксергия потока при параметрах окружающей среды.

Если выразить приращение энтропии через среднетермодинамическую температуру потока по формуле

$$S_1 - S_x = (H_1 - H_x) / T^T, \quad (7)$$

то

$$ex = (H_1 - H_x) \cdot (1 - T_x / T^T). \quad (8)$$

Термодинамическая система производства глинозема может быть представлена системой блоков, связанных между собой материальными и тепловыми потоками. Для анализа блоков термодинамической системы удобно пользоваться приращением эксергии, полученным при термическом взаимодействии материальных потоков:

$$(\Delta ex)_m = G[(H_1 - H_2) - T_x(S_1 - S_2)] \quad (9)$$

или

$$(\Delta ex)_m = G(H_1 - H_2) \cdot (1 - T_x / T_m^T), \quad (10)$$

где H_1 , S_1 , H_2 , S_2 — энтальпия и энтропия подвода и отвода энергии от материальных потоков в анализируемом блоке системы; G — массовый расход потока; T_m^T — среднетермодинамическая температура потока (отвода) теплового потока в m -м блоке термодинамической системы.

Абсолютная оценка термодинамического совершенства выражается через эксергетические потери. Эксергетические потери (Π) можно получить вычитанием всех входящих и выходящих в систему эксергий:

$$\Pi = \sum_{m=1}^{m=N} (\Delta ex)_m - \sum_{m=1}^{m=L} (\Delta ex)_m, \quad (11)$$

здесь L , N — число материальных потоков на выходе и входе в систему соответственно.

Эксергетические потери являются абсолютной мерой необратимости процесса.

Совершенствование существующих и создание новых технологических схем с низкими удельными

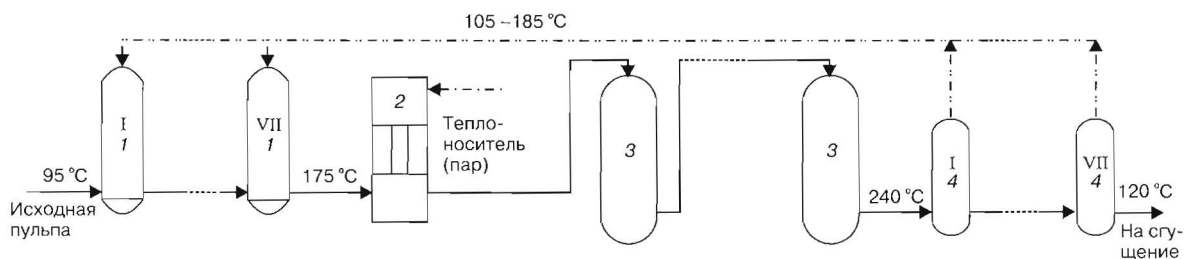


Рис. 3. Схема 2 автоклавного выщелачивания на основе многоступенчатого самоиспарения:
1 – паро-пульповый подогреватель; 2 – паро-пульповый теплообменник; 3 – реакционные автоклавы; 4 – самоиспарители

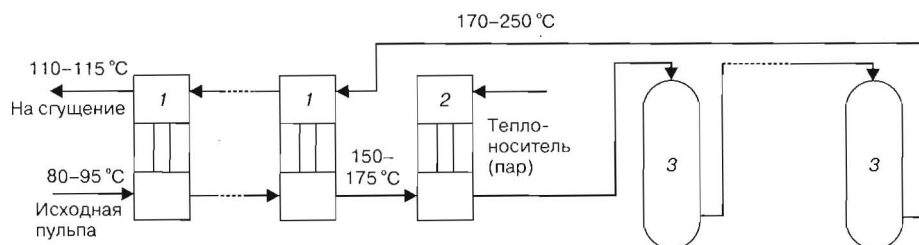


Рис. 4. Схема 3 автоклавного выщелачивания на основе пульпо-пульпового теплообмена:
1 – пульпо-пульповый теплообменник; 2 – паро-пульповый теплообменник; 3 – реакционные автоклавы

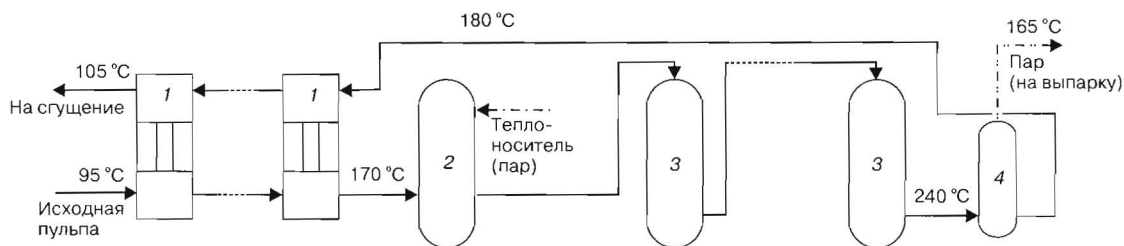


Рис. 5. Схема 4 автоклавного выщелачивания с комбинированной регенерацией теплоты:
1 – паро-пульповый теплообменник; 2 – греющий автоклав; 3 – реакционные автоклавы; 4 – самоиспаритель

ступени самоиспарения направляется на нагрев сырой пульпы, а вторичный пар используют на выпарке, замещая греющий пар с ТЭЦ в эквивалентном количестве.

Результаты эксергетического анализа представлены в таблице.

Из таблицы следует, что если следовать методике оценки тепловой эффективности, основанной на первом законе термодинамики, то получаемые показатели не могут служить критерием термодинамического совершенства технологического процесса, поскольку удельный расход пара на автоклавное выщелачивание боксита неоднозначно характеризует расход топлива с ТЭЦ. Так, подвод пара в схемах 3 и 4 в процесс автоклавного выщелачивания боксита составляет 0,60 и 3,33 кг/с соответственно. При этом в схеме 4 дополнительно генерируется 3,05 кг/с пара. Таким образом, сравнение тепловых схем по удельному расходу пара не является корректным.

Эксергетический КПД, определенный по приращению эксергии в тепловых процессах, является единственным и достаточным критерием эффективности тепловых схем по затратам топлива.

Эксергетический анализ тепловых схем выщелачивания бокситов показывает, что подведенная эксергия в основном затрачивается в следующих тепловых процессах:

- нагрев пульпы в подогревателях регенеративного контура;
- нагрев пульпы в греющих автоклавах;
- внутренний энергообмен при адиабатическом дросселировании пульпы в самоиспарителях.

Процессы в схеме 1 протекают с невысоким суммарным эксергетическим КПД, а именно 82 %, а также с высоким расходом пара с ТЭЦ. Повышение эксергетического КПД этих узлов схемы может существенно улучшить процесс. Практически это можно реализовать тремя путями:

- увеличение числа ступеней самоиспарения и подогрева пульпы (см. рис. 3);
- нагрев сырой пульпы пульпой после выщелачивания (см. рис. 4);
- нагрев сырой пульпы пульпой после одноступенчатого самоиспарения и использование пара после самоиспарения при выпаривании вместо пара с ТЭЦ (см. рис. 5).

Тогда процесс может быть осуществлен с очень высоким суммарным эксергетическим КПД (>91 %).

В случае многократного самоиспарения выщелоченной пульпы и соответственно многократного паропульпового подогрева сырой пульпы, согласно схеме 2, может быть получен высокий эксергетический КПД и существенно более низкий расход пара с ТЭЦ. Чем больше ступеней самоиспарения, тем

Сравнительная оценка термодинамической эффективности тепловых схем автоклавного выщелачивания боксита		
Тепловой аппарат или установка	Эксергетический КПД	Расход пара с ТЭЦ, кг/с
Схема 1		
Паропульповый подогреватель	0,718	—
Греющий автоклав	0,842	—
Самоиспаритель	0,859	—
Итоговые результаты	0,820	4,48
Схема 2		
Паропульповые подогреватели регенеративного контура:		
первый	0,89	—
второй	0,91	—
третий	0,93	—
четвертый	0,94	—
пятый	0,94	—
шестой	0,95	—
седьмой	0,96	—
Самоиспарители:		
первый	0,93	—
второй	0,92	—
третий	0,91	—
четвертый	0,90	—
пятый	0,88	—
шестой	0,86	—
седьмой	0,84	—
Паропульповый подогреватель активного контура	0,92	—
Итоговые результаты	0,917	1,67
Схема 3		
Пульпопульповый теплообменник	0,94	—
Паропульповый теплообменник	0,96	—
Итоговые результаты	0,942	0,60
Схема 4		
Пульпопульповый теплообменник	0,93	—
Греющий автоклав	0,91	—
Самоиспаритель	0,83	—
Итоговые результаты	0,91	3,33/3,05
Примечание. В числителе указан расход пара, затраченного в процессе выщелачивания боксита с ТЭЦ; в знаменателе — пара, отведенного из процесса выщелачивания боксита на выпарку (технологический пар замещения пара с ТЭЦ на выпарку).		

меньше необходимый тепловой поток от внешнего источника.

При нагреве сырой пульпы пульпой после выщелачивания, как в схеме 3, отпадает необходимость в ступенчатом самоиспарении, а следовательно, исчезают эксергетические потери, связанные с дросселированием алюминатного раствора в этом процессе.

Следует отметить, что при пульпопульповом теплообмене вводится меньше воды на промывку красного шлама (на объем воды, выделившейся при самоиспарении). В свою очередь уменьшение объема воды приведет к возрастанию потерь щелочи и глинозема в системе промывки красного шлама. Этот недостаток может быть устранен путем расширения системы промывки красного шлама на одну-две ступени [3]. В случае, когда концентрация раствора в выщелоченной пульпе и перед декомпозицией совпадают, разбавление алюминатного раствора отсутствует. Тогда ввод воды в промывную систему перестает зависеть от разницы концентраций раствора после выщелачивания боксита и перед декомпозицией. Его количество определяется собственно условиями промывки красного шлама. Полученную «укрепленную» воду эффективно концентрируют в специальной выпарной батарее, либо другими современными способами (например, экстракционными или диафрагменными), либо по комбинированным схемам. Повышение капитальных затрат на установку специальной выпарной батареи в значительной мере окупается вследствие отсутствия самоиспарителей автоклавного выщелачивания боксита и сокращения энергетических котлов из-за повышенной степени регенерации тепла выщелоченной пульпы на основе пульпо-пульпового теплообмена. Преимуществом такой схемы является возможность установки высокоинтенсивных теплообменников, например спирального типа, позволяющих (с учетом отсутствия самоиспарителей) их разместить на ограниченных производственных площадях и существенно упростить эксплуатацию оборудования.

Если при регенерации тепла на основе пульпопульпового теплообмена вторичное тепло будет подведено в два узла — на выщелачивание боксита и на выпарку, как в схеме 4, где генерируемый пар направляется на выпарку вместо пара с ТЭЦ. Таким образом может быть сокращен расход топлива в общей системе.

Максимальной термодинамической эффективностью при выщелачивании боксита можно достичь, если сырую пульпу нагревать пульпой после выщелачивания. Этот процесс осуществляется при высоких эксергетических КПД (>94 %). При этом отпадает необходимость в ступенях самоиспарения. Получаемая в результате такого процесса высокая регенеративная температура сырой пульпы позволяет значительно снизить подведенную эксергию в греющем автоклаве, а также в отличие от других рассмотренных схем существенно снизить энергетические расходы на осуществление процесса Байера в целом.

Тепловая схема на основе пульпопульпового теплообмена является наиболее совершенной как по эксергетическому КПД, так и по расходу пара.

Анализ выражений для эксергетических КПД отдельных теплоиспользующих элементов термодинамической системы автоклавного выщелачивания боксита позволяет не только разработать термодинамически максимально совершенные тепловые схемы, но и усовершенствовать действующие аппаратурно-технологические схемы. Так, например, реконструкция тепловой схемы на основе пульпопульпового теплообмена глиноземного производства Богословского алюминиевого завода позволила бы не менее

чем вдвое снизить затраты теплоты в форме пара с ТЭЦ на производство [4].

Эксергетический метод расчета на примере автоклавных установок производства глинозема не ограничивает общности выводов и может быть использован для анализа других теплоиспользующих установок технологического комплекса производства глинозема.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Еремин Н. И., Наумчик А. Н., Казаков В. Г. Процессы и аппараты глиноземного производства / под ред. Н. И. Еремина. — М. : Металлургия, 1980. — 360 с.
2. Лейтес И. Л., Сосна М. Х., Семенов В. П. Теория и практика химической энерготехнологии. — М. : Химия, 1988. — 280 с.
3. Казаков В. Г., Фитерман М. Я., Кузьмин Н. П. // Цветные металлы. 1969. № 8. С. 50–56.
4. Липухин Е. А., Ланкин В. П., Казаков В. Г. // Цветные металлы. 2005. № 6. С. 43–48.

THE ENERGY-DISPERSIVE ANALYSIS OF HEAT SCHEMES OF ALUMINA INDUSTRY

V. G. Kazakov, V. A. Lipin

For power consumption decrease for alumina production the technological scheme should be optimized to satisfy thermodynamic and to technology requirements. The energy effervescive is relative characteristic of thermodynamic perfection of process. Determination of energy effervescives of heat-consuming system elements in alumina production has allowed to reveal the processes characterizing by the high inconvertibility, to plan ways on reduction or liquidation of this inconvertibility. The maximum effect is provided by schemes with high degree of regeneration of reacting heat flows.

Key words: alumina, power consumption, heat flow, energy effervescive, energy loss, thermodynamics.

ЦМ

Изучение структуры гиббсита с различной степенью дисперсности

УДК 541.1

© А. В. Толчев, Е. Л. Казанцева, Д. Д. Ларин*

Экспериментально установлена корреляция параметра с элементарной кристаллической ячейки, а также полуширины дифракционных максимумов на рентгенограммах со средним размером кристаллов гиббсита в поперечнике. Сделано предположение, что эта корреляция обусловлена увеличением формфактора пластинчатых кристалликов гиббсита по мере возрастания их среднего размера. Причиной уширения максимумов на рентгенограммах крупнокристаллических образцов гиббсита является, по-видимому, наличие микронапряжений в кристаллической решетке $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, ориентированных вдоль кристаллографической оси с.

Ключевые слова: гиббсит, гидроксид алюминия, кристаллическая решетка, рентгенограмма, дифракционный максимум, кристалл.

Синтетический гидроксид алюминия γ -модификации, природным аналогом которого можно считать минерал, известный в литературе как гиббсит, кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа симметрии $P2_1/n$; $z = 6$). Структура его построена из алюмогидроксильных слоев, гидроксильные группы которых образуют искаженную плотную упаковку. Каждый ион алюминия внутри слоя окружен шестью ОН-группами, образующими искаженный октаэдр. Октаэдры сочленены между собой общими ребрами, образуя гексагональную сетку. Алюмогидроксильные слои связаны между собой водородными связями [1–5].

Целью данной работы являлось исследование влияния дисперсности образцов на структуру гиббсита и параметры его элементарной кристаллической ячейки.

Объектом исследования являлся технический гидроксид алюминия Уральского алюминиевого завода. Исходный образец гиббсита (образец А) характеризуется высокой степенью полидисперсности. Кристаллы гиббсита имеют выраженную таблитчатую (пластинчатую) форму, размер которых изменяется от нескольких единиц или десятков до сотен микрометров в поперечнике (рис. 1, а). Согласно данным лазерного седиментационного анализа (лазерный дифрактометр «Analizette-22»), средний размер частиц образца А составляет ~100 мкм (рис. 2).

Образец А подвергали классификации на ситах с диаметром ячеек 150, 100 и 50 мкм. Это позволило выделить четыре фракции гиббсита с размерами

* А. В. Толчев, проф., зав. каф. ОТД; Е. Л. Казанцева, ассистент каф. химии и МПХ, e-mail: ssc_ket@mail.ru; Д. Д. Ларин, нач. ОВ и КД в УИТ, Челябинский государственный педагогический университет.