

ОПТИМАЛЬНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА БИНАРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

© 2008 г. А. М. Цирлин, Т. С. Романова, И. Н. Григорьевский

Институт программных систем РАН, г. Переславль-Залесский, Ярославская область
tsirlin@sarc.botik.ru

Поступила в редакцию 15.08.2007 г., после доработки 27.03.2008 г.

Рассмотрены задачи о предельных возможностях процесса бинарной ректификации как при традиционной подаче тепла в куб и отборе из дефлегматора, так и при подводе и отборе теплоты, распределенном по высоте колонны. Для каждого случая найдена связь предельной производительности колонны и минимальных затрат тепла с составами внешних потоков и коэффициентами тепло- и массопереноса.

ВВЕДЕНИЕ

Задачам оптимальной организации процесса ректификации посвящено огромное число исследований [1–8]. При этом учет необратимости процесса в колонне проводят за счет коррекции ее обратимых характеристик (переход от минимального расхода флегмы к реальному, от теоретической ступени разделения к реальной тарелке и др.) введением экспериментально найденных и проверенных длительным опытом коэффициентов. В некоторых из перечисленных исследований предлагаются те или иные конструктивные усовершенствования процесса, целью которых является снижение его необратимости и, как следствие, повышение экономичности. Но каковы предельные возможности таких усовершенствований, что они могут дать по сравнению с традиционной организацией процесса, какова должна быть форма оптимальной рабочей линии и как эту линию реализовать без принципиального усложнения процесса? Эти проблемы решены далеко не полностью. В работах [9, 10] на основании результатов [11] получена “идеальная” форма рабочей линии, для которой при фиксированной производительности и интегральных коэффициентах тепло- и массообмена необратимость процесса, характеризующаяся производством энтропии, минимальна. Ниже сделана попытка учета необратимости процесса через кинетику тепло- и массообмена, что позволяет проследить влияние кинетических факторов на предельные возможности колонны (производительность, расход теплоты). Так как ставится задача оценки сверху возможностей колонны, то допущения, упрощающие расчет и расширяющие применимость результатов, сделаны так, чтобы каждое из них не увеличивало необратимости процессов. Только в этом случае можно утверждать, что показатели реальной колонны не превосходят найденных. Такие допущения завышают оценки, но и эти оценки гораздо ближе к истине, чем те, что построены на базе обратимых процес-

сов. Кроме того, такой показатель, как предел производительности колонны на базе обратимых оценок вообще нельзя получить.

Перечислим основные сделанные допущения: массообмен эквимолярный;

в каждом сечении по высоте колонны давления и температуры потоков пара и жидкости близки друг к другу (от сечения к сечению они изменяются);

эффекты диффузии между соседними сечениями пренебрежимо малы, а режим потоков близок к режиму вытеснения;

теплота выходящих потоков передается потокам, поступающим в колонну, причем необратимостью этого теплообмена можно пренебречь;

поток разделяемой смеси в форме жидкости подается при температуре кипения в то сечение колонны, состав флегмы в котором совпадает с составом этого потока.

Таким образом, мы рассматриваем “идеализированную” колонну, учитывая два основных источника необратимости: теплообмен при подаче тепла в нижней, исчерпывающей, части колоны и при его отборе в укрепляющей и массоперенос между паром и флегмой по высоте колонны. Отметим, что коэффициент массопереноса, если он найден по данным реально действующей колонны, косвенно учитывает отличие режима от идеального вытеснения, смешение на тарелках, диффузию между сечениями.

В следующем разделе из уравнений термодинамических балансов колонны бинарной ректификации получена связь составов и расходов внешних потоков с затратами теплоты при подаче ее в куб и отборе из дефлегматора. Найдены оценки предельных возможностей такой колонны.

В последнем разделе исследованы предельные возможности колонны с идеальной рабочей линией и найдены законы подвода и отбора теплоты по высоте колонны, которые эту рабочую линию реализуют.

КОЛОННА С ПОДВОДОМ ТЕПЛОТЫ В КУБ И ОТБОРОМ ИЗ ДЕФЛЕГМАТОРА

Рассмотрим двухсекционную колонну бинарной ректификации, работающую в стационарном режиме. Мольные доли легколетучего компонента в потоке сырья x_F и в потоках, отбираемых из дефлегматора и куба x_B и x_D , будем предполагать заданными, как и связанные с ними температуры жидкости в кубе T_B и в дефлегматоре T_D . Доля отбора ε полностью определена составами входного и выходных потоков. Из материального баланса по легколетучему компоненту получим

$$\varepsilon = \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B}. \quad (1)$$

Если предполагать, что жидкая фаза близка по своим свойствам к идеальным растворам, а паровая – к идеальным газам, то в условиях равновесия концентрации легколетучего компонента в паре и в растворе связаны друг с другом соотношением [1]

$$y^0(x) = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}, \quad (2)$$

где y – концентрация легколетучего компонента в паре, $\alpha = \frac{P_1^0(T)}{P_2^0(T)} > 1$ – коэффициент относительной летучести, – давление насыщенного пара над чистым i -м компонентом ($i = 1$ для легколетучего компонента).

Термодинамические балансы бинарной ректификации и обратимая оценка затрат энергии. Запишем уравнения термодинамических балансов (энергетического и энтропийного), предполагая, что смеси близки к идеальным растворам и тепловой смешения можно пренебречь:

$$q_+ - q_- + g_F h_F - g_F \varepsilon h_D - g_F (1 - \varepsilon) h_B = 0, \quad (3)$$

$$g_F s_F - g_F \varepsilon s_D - g_F (1 - \varepsilon) s_B + \frac{q_+}{T_B} - \frac{q_-}{T_D} + \sigma = 0. \quad (4)$$

Из условий (3), (4) после исключения q_- получим

$$q_+ = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [(s_F T_D - h_F - \varepsilon (s_D T_D - h_D) - (1 - \varepsilon) (s_B T_D - h_B))] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D} = q_+^0 + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (5)$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения, которое обозначено через q_+^0 , представляет собой затраты тепла в обратимом процессе, когда коэффициенты тепло и массообмена (размеры колонны) сколь угодно велики. Оно зависит только от параметров входных и выходных потоков и пропорционально производительности g_F , второе слагаемое соответствует диссипативным затратам энергии.

Внешние потоки, поступающие и покидающие колонну, обычно проходят через теплообменники, в которых горячие потоки охлаждаются, а поток сырья нагревается до температуры, равной температуре на тарелке питания. Включим эти теплообменники в состав системы, предполагая, что необратимые потери в них малы. Тогда можно считать, что все внешние потоки имеют одинаковую температуру, близкую к температуре T_D . Эти допущения несколько занижают затраты энергии на разделение, но существенно упрощают анализ системы. В частности, в этом случае $q_+ = q_- = q$.

С учетом того обстоятельства, что разность $(h - T_D s)$ для каждого из потоков равна мольной свободной энергии, т.е. химическому потенциалу μ смеси при $T = T_D$, получим связь теплового потока с производительностью в форме

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [\varepsilon \mu(T_D, x_D) + (1 - \varepsilon) \mu(T_D, x_F)] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (6)$$

Для смесей, близких к идеальным растворам, каждый из химических потенциалов имеет вид

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_{i0}(P, T) + RT \ln x_i, \quad i = D, B, F. \quad (7)$$

Так как химические потенциалы в каждом сечении колонны соответствуют одним и тем же температуре и давлению, их разность

$$\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y) = RT \ln \frac{y^0}{y},$$

$$\mu_2(T, 1 - y) - \mu_2(T, 1 - y^0) = RT \ln \frac{1 - y}{1 - y^0}.$$

Правую часть равенства (6) можно выразить через составы потоков:

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [A_F - \varepsilon A_D - (1 - \varepsilon) A_B] + \sigma \frac{T_D T_B}{T_B - T_D} = \frac{p_0}{\eta_k} + \frac{\sigma T_D}{\eta_k}. \quad (8)$$

Здесь $A_i = -RT_D [x_i \ln x_i + (1 - x_i) \ln (1 - x_i)]$ ($i = F, D, B$) – обратимая работа разделения одного моля i -го потока на чистые компоненты. Правая часть этого равенства равна отношению мощности разделения потока g_F с концентрацией x_F на потоки с концентрациями x_B и x_D при температуре T_D , деленную на $\eta_k = (1 - T_D/T_B)$. Приравнявая в (8) производство энтропии нулю, получим обратимую оценку $q^0 = \frac{p_0}{\eta_k}$ затрат тепла в процессе ректификации.

Выражение (8) показывает, что обратимый процесс ректификации можно представить как об-

ратимую тепловую машину, работающую между резервуарами с температурами T_B и T_D и вырабатывающую обратимую мощность разделения p^0 .

Так как тепловой поток q можно выразить как произведение потока пара в колонне V на скрытую теплоту парообразования r :

$$q = Vr, \quad (9)$$

а производство энтропии зависит от нагрузки колонны g_F , потока пара и коэффициентов переноса k , то условие (8) связывает переменные g_F , V и k через термодинамические балансы. Будем называть его *термодинамическим соотношением*.

Необратимые потери энергии. Согласно (6) затраты энергии включают кроме q^0 необратимую составляющую, пропорциональную производству энтропии σ . Основным источником необратимости в колонне является массоперенос между паром и жидкостью, в процессе которого легколетучий компонент переходит из жидкости в пар, а высококипящий из пара в жидкость.

Для подсчета производства энтропии в процессе массопереноса будем использовать модель, соответствующую насадочной колонне, с противоточным движением потоков пара и жидкости в режиме, близком к вытеснению, а массоперенос считать эквимолярным. Величина потока пара V при эквимолярном массопереносе не изменяется и связана с потоком флегмы L равенствами:

для верхней части колонны

$$L_D = V - g_D, \quad (10)$$

для нижней части

$$L_B = V + g_B. \quad (11)$$

С учетом того, что для бинарной ректификации концентрации высококипящего компонента в жидкостном и паровом потоках равны $1 - x$ и $1 - y$ соответственно, а движущая сила процесса определяется разницей текущей концентрации y и равновесной концентрации $y^0(x)$, производство энтропии, связанное с массопереносом, выражается через потоки и химические потенциалы как

$$\sigma_g = \int_{x_B}^{x_D} \frac{1}{T(x)} \{ g_1(y, y^0) [\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y)] + \quad (12)$$

$$+ g_2(1 - y, 1 - y^0) [\mu_2(T, 1 - y) - \mu_2(T, 1 - y^0)] \} dx,$$

где g_j и μ_j ($j = 1, 2$) – потоки массообмена и химические потенциалы компонентов.

Выражение (12) с учетом вида химических потенциалов (7) и эквимолярности массообмена ($g_1(y, y^0) = -g_2(1 - y, 1 - y^0) = g$) перепишется в форме

$$\sigma_g = R \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) \ln \frac{y^0(1 - y)}{y(1 - y^0)} dx. \quad (13)$$

Здесь принято, что поток разделяемой смеси g_F в форме жидкости подается при температуре кипения в то сечение колонны, состав флегмы в котором совпадает с составом этого потока.

Таким образом, массообменная составляющая производства энтропии определяется формой равновесной и рабочей линий. *Первая* зависит от свойств разделяемой смеси (коэффициента относительной летучести α [см. (2)]), а *вторая* – от V . Из уравнений материального баланса по легколетучему компоненту для верха и низа колонны получим

$$Vy(x) - g_D x_D - xL_D = 0, \quad (14)$$

$$L_B x - Vy(x) - g_B x_B = 0. \quad (15)$$

С учетом (10), (11) имеем

$$y^D(x, V, g_D) = \left(1 - \frac{g_D}{V}\right)x + \frac{x_D g_D}{V}, \quad (16)$$

$$y^B(x, V, g_D) = \left(1 + \frac{g_B}{V}\right)x - \frac{x_B g_B}{V}. \quad (17)$$

Из этих равенств вытекает, что $y^D(x_D) = x_D$, $y^B(x_B) = x_B$, $y^D(x_F) = y^B(x_F) = y_F$, а $y_F - x_F = \frac{g_D}{V}(x_D - x_F)$.

Подстановка выражений (16), (17) в равенство (13) с заменой выходящих потоков через поток сырья g_F и ϵ определяет для заданного закона массопереноса $\sigma_g(V, g_F)$. При этом интеграл нужно подсчитывать как сумму интегралов на интервалах от x_B до x_F , когда $y(x) = y^B(x, V)$, и от x_F до x_D , когда $y(x) = y^D(x, V)$.

При переходе от x к другой переменной, монотонно зависящей от x , нужно пересчитать эффективный коэффициент массопереноса. Например, при переходе к интегрированию по высоте колонны, чтобы получить коэффициент массопереноса \bar{k} , отнесенный к единице высоты, нужно коэффициент k , отнесенный к единице изменения концентрации легколетучего компонента, разделить на высоту колонны и умножить на диапазон изменения концентрации:

$$\bar{k} = \frac{k(x_D - x_B)}{H}. \quad (18)$$

Найдем связь между потоком пара V и производительностью колонны. Для этого учтем, что общее количество легколетучего компонента, перешед-

шего из жидкости в пар в верхней и нижней половине колонны, равно

$$\int_{x_B}^{x_F} g(y^B(x, V, g_F), y^0(x)) dx + \int_{x_F}^{x_D} g(y^D(x, V, g_F), y^0(x)) dx = V[y^D(x_D) - y^B(x_B)]. \quad (19)$$

Условие (19) связывает поток пара V и производительность g_F . Обозначим эту зависимость как $V(g_F)$. При ее подстановке в (16), (17) оказывается, что диссипативные потери, а значит и затраты тепла q , полностью определяются параметрами потоков и производительностью колонны.

Как для всякой системы разделения, использующей тепловую энергию, производительность колонны ректификации ограничена. Пусть поток массопереноса пропорционален разности между рабочей и равновесной концентрациями легколетучего компонента, тогда равенство (19) примет вид

$$\int_{x_B}^{x_F} k(y^0(x) - y^B(x)) dx + \int_{x_F}^{x_D} k(y^0(x) - y^D(x)) dx = V[y^D(x_D) - y^B(x_B)], \quad (20)$$

где $y^0(x, \alpha)$, $y^D(x)$, $y^B(x)$ определяются выражениями (2), (16), (17) соответственно и зависят от составов входного и выходных потоков (x_F , x_B , x_D), потока пара V и нагрузки по сырью g_F .

В распространенном случае, когда можно принять $y^D(x_D) = x_D$, а $y^B(x_B) = x_B$, после вычисления интегралов, получим связь потока пара с производительностью g_F и составами x_F , x_B , x_D :

$$b(x_B, x_D, x_F)g_F = a(x_B, x_D, \alpha)V - \frac{x_D - x_B}{k}V^2. \quad (21)$$

Здесь α определено выражением (1), и введены обозначения

$$a(x_B, x_D, \alpha) = \frac{\alpha(x_D - x_B)}{\alpha - 1} - \frac{\alpha}{(\alpha - 1)^2} \ln \left(\frac{1 + x_D(\alpha - 1)}{1 + x_B(\alpha - 1)} \right) - \frac{(x_D^2 - x_B^2)}{2},$$

$$b(x_B, x_D, x_F) = 0.5[\varepsilon(x_D - x_F)^2 + (1 - \varepsilon)(x_F - x_B)^2]$$

– комплексы, зависящие от составов выходных потоков и коэффициента относительной летучести. В общем случае вместо уравнения (21) имеем

$$b(x_B, x_D, x_F)g_F = a(x_B, x_D, \alpha) \frac{y^D(x_D) - y^B(x_B)}{x_D - x_B} V - \frac{(y^D(x_D) - y^B(x_B))^2}{k(x_D - x_B)} V^2. \quad (22)$$

Равенства (21) или (22) связывают переменные V , g_F и k через кинетику массопереноса. Будем называть их *кинетическими соотношениями*.

Из условия (21) получим выражение для эффективного коэффициента массопереноса. Этот коэффициент зависит от выбранного потока пара как

$$k = \frac{V^2(x_D - x_B)}{aV - g_F b}. \quad (23)$$

Получив величину k , требующуюся для реализации нужной производительности и составов потоков, можно при известном значении \bar{k} оценить размеры колонны, используя равенство (18). Формула (23) может быть использована и для вычисления эффективного коэффициента массопереноса в действующей колонне, так как в этом случае все переменные, входящие в правую часть равенства, известны.

Максимум выражения (21) по V определяет максимальную производительность колонны при фиксированном коэффициенте массопереноса. Она достигается при потоке пара

$$V^{\max} = \frac{ka(x_B, x_D, \alpha)}{2(x_D - x_B)} \quad (24)$$

и равна

$$g_F^{\max} = \frac{ka^2(x_B, x_D, \alpha)}{4(x_D - x_B)b(x_B, x_D, x_F)}. \quad (25)$$

Дальнейшее увеличение потока пара приведет к уменьшению производительности. Максимально-целесообразному значению парового потока V^{\max} соответствует и максимально-целесообразный поток теплоты $q^* = V^{\max}r$. Использование уравнения (22) требует более громоздких выкладок, однако практика расчетов показывает, что изменение результатов при этом незначительно.

Составы потоков удовлетворяют неравенствам

$$x_D > y^0(x_F), \quad x_F > y^0(x_B),$$

а равновесная кривая должна быть выше, чем рабочая линия. Ближе всего к равновесной кривой ордината рабочей линии, соответствующая x_F . Из

неравенства $y^0(x_F) \geq y_F$ следует с учетом (16), что поток пара

$$V > g_F \varepsilon \frac{x_D - x_F}{y^0(x_F) - x_F}. \quad (26)$$

Условие (23) также накладывает ограничение на паровой поток $V > \frac{g_F b}{a}$, так как знаменатель в нем должен быть положительным. На рис. 1 изображен характер зависимости производительности колонны g_F от потока пара. Прямая М построена по неравенству (26).

Кинетическое и термодинамическое соотношения (8), (21) при заданных коэффициентах теплообмена в кубе и дефлегматоре устанавливают две связи между тремя переменными g_F , V и k , обусловленные термодинамическими и кинетическими факторами. Они позволяют при заданном значении k , косвенно характеризующем размеры колонны, найти g_F и V , обеспечивающие нужные составы потоков, или при заданной нагрузке g_F найти k и поток пара (затраты теплоты). При этом нагрузка не может превышать максимальную, соответствующую выражению (25).

Последовательность расчета. Будем предполагать заданной производительность колонны g_F , температуры в кубе и дефлегматоре. Совместное решение кинетического и термодинамического соотношений (8), (21), в которых затраты теплоты выражены через паровой поток, позволяют найти значения k и V . Значение V находится численным решением термодинамического равенства (8), которое можно переписать в форме

$$rV = q^0(g_F) + \frac{T_D}{\eta_k} \sigma(V, g_F). \quad (27)$$

Обратимая часть q^0 затрат теплоты зависит от нагрузки колонны g_F , а необратимая пропорциональна производству энтропии σ находится через вычисление интеграла (13), в котором коэффициент массопереноса $k(V)$ выражен через нагрузку колонны и поток пара из равенства (23). Интеграл (13) при вычислении нужно разбить на два участка для укрепляющей и исчерпывающей частей колонны, так как на каждом из них рабочая линия задана по-разному. Для линейного закона массопереноса производство энтропии примет форму [см. (13)]

$$\sigma(V) = R \left[\int_{x_B}^{x_F} g(y^B, y^0) \ln \frac{y^0(1-y^B)}{y^B(1-y^0)} dx + \int_{x_F}^{x_D} g(y^D, y^0) \ln \frac{y^0(1-y^D)}{y^D(1-y^0)} dx \right]. \quad (28)$$

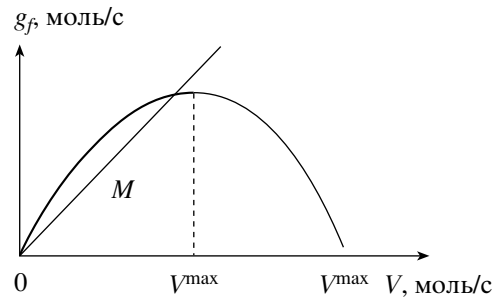


Рис. 1. Зависимость производительности колонны от потока пара. Пунктирной линией показан нерабочий участок, $V^{пред}$ – предельно-возможный поток пара.

Здесь

$$g(y^B, y^0) = k(V)(y^0(x) - y^B(x)), \quad (29)$$

$$g(y^D, y^0) = k(V)(y^0(x) - y^D(x)). \quad (30)$$

После решения уравнения (27) может быть найдено соответствующее ему значение k , а по нему – необходимая высота колонны.

Полученные связи (8), (21) между основными переменными колонны позволяют решать и технико-экономические задачи, в которых коэффициенты теплообмена, размер колонны, ее производительность являются искомыми. При этом критерий оптимальности должен достигать экстремума на множестве допустимых значений переменных, определяемом этими соотношениями.

Необратимость теплообмена. Производство энтропии за счет тепловых процессов в кубе и дефлегматоре для потоков теплоты, пропорциональных разности температур, равно

$$\sigma_q = q^2 \left[\frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} \right], \quad (31)$$

где β_B и β_D – коэффициенты теплопередачи, T_B и T_D – температуры жидкости в кубе и дефлегматоре, которые предполагаем известными, а поток теплоты

$$q = rV = \beta_B(T_+ - T_B) = \beta_D(T_D - T_-). \quad (32)$$

Температуры T_B и T_D определены свойствами разделяемых компонент, давление в колонне выбирают по условию равенства T_- температуре окружающей среды. Распределение поверхностей теплообмена между кубом и дефлегматором должно минимизировать σ_q при тех или иных ограничениях.

ОПТИМАЛЬНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ БИНАРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Как показано выше, затраты энергии включают, кроме q^0_+ , необратимую составляющую, пропорциональную производству энтропии σ . При фиксиро-

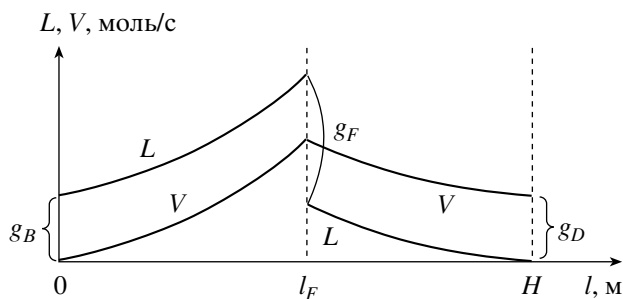


Рис. 2. Характер изменения потоков пара и жидкости по высоте колонны с промежуточным подводом (отбором) теплоты.

ванной нагрузке и размерах колонны производство энтропии не может быть равным нулю. Найдем минимально возможное значение необратимости и конструкцию колонны, ей соответствующую.

Массоперенос с минимальной необратимостью, идеальная форма рабочей линии. В отличие от производства энтропии σ_q , связанного с подачей и отбором тепла, производство энтропии при массопереносе зависит от формы равновесной и рабочей линий, так как движущая сила процесса массопереноса определяется различием текущей концентрации $y(x)$ и равновесной концентрации $y^0(x)$. Производство энтропии, связанное с массопереносом, имеет вид (12). Функции y и y^0 зависят от x , но явно эта переменная не входит в выражение для σ . Так как y^0 – однозначная и монотонная функция x , то для подсчета производства энтропии в колонне, когда x меняется от x_B до x_D , можно воспользоваться выражением (13)

$$\sigma = R \int_{y^0(x_B)}^{y^0(x_D)} g(y, y^0) \ln \frac{y^0(1-y)}{y(1-y^0)} dy^0. \quad (33)$$

Рабочая линия должна доставлять минимум σ при заданном значении интегрального потока массопереноса \bar{g} :

$$\int_{y^0(x_B)}^{y^0(x_D)} g(y, y^0) dy^0 = \bar{g}. \quad (34)$$

Величина \bar{g} , характеризующая интенсивность массопереноса, зависит от концентраций входных и выходных потоков и нагрузки колонны g_F .

Для потока массопереноса, пропорционального движущей силе

$$g(y, y^0) = s \ln \frac{y^0(1-y)}{y(1-y^0)},$$

задача (33), (34) решена в [11]. Оптимальная форма рабочей линии имеет вид

$$y(y^0) = \frac{y^0}{\gamma - (\gamma - 1)y^0}, \quad (35)$$

при этом суммарный поток массопереноса в оптимальной колонне постоянен по высоте и равен $s \ln \gamma$. Чтобы найти константу γ , требуется выразить величину \bar{g} в выражении (34) через производительность колонны и концентрации внешних потоков.

Для зависимости $y^0(x)$ в форме (2) уравнение идеальной рабочей линии в колонне бинарной ректификации

$$y(x) = \frac{\alpha x}{\gamma + (\alpha - \gamma)x}. \quad (36)$$

Так как $y(x) > x$, то для параметра γ справедливы неравенства

$$1 < \gamma < \alpha. \quad (37)$$

Для реализации оптимальной рабочей линии нужно найти соответствующие ей законы подвода (отбора) теплоты по высоте колонны. Изменение расхода пара и флегмы по высоте колонны для всех $l \neq l_F$ удовлетворяет условию

$$\frac{dV}{dL} = 1, \quad (38)$$

а значит при любой форме рабочей линии для исчерпывающей и укрепляющей частей колонны справедливы равенства (10), (11). Характер изменения парового и жидкостного потока по высоте колонны с промежуточным подводом тепла показан на рис. 2.

Поток пара для любого сечения колонны, а значит, для значения x , соответствующего этому сечению, может быть найден из условия материального баланса по легколетучему компоненту. Для укрепляющей части колонны

$$V_D(x)y(x) - g_D x_D - xL_D(x) = 0.$$

Откуда, учитывая, что для любого $x < x_D$ $L_D = V_D - g_D$, получим

$$V_D(x) = g_D \frac{x_D - x}{y(x) - x}, \quad x_F \leq x < x_D, \quad (39)$$

$$V_D(x_D) = g_D, \quad y(x_D) = x_D.$$

Совершенно аналогично для исчерпывающей части колонны

$$V_B(x) = g_B \frac{x - x_B}{y(x) - x}, \quad x_F \geq x > x_B, \quad L(x_B) = g_B. \quad (40)$$

Поток легколетучего компонента, переходящего от жидкости к пару, равен потоку легколетучего $g_F x_F$, поступающему в колонну, за вычетом потока $g_B x_B$, покидающего колонну с кубовым остатком.

Так как эквивалентный поток массопереноса постоянен, получим для определения γ уравнение

$$\bar{g} = s(y^0(x_D) - y^0(x_B)) \ln \gamma = 2(g_F x_F - g_B x_B) = 2g_F(x_F - x_B(1 - \epsilon)). \quad (41)$$

Удвоение потока связано с тем, что встречный поток высококипящего компонента эквимолярен потоку легколетучего. Из (41) получим

$$\gamma = \exp \left[2g_F \frac{(x_F - x_B(1 - \epsilon))}{s(y^0(x_D) - y^0(x_B))} \right]. \quad (42)$$

Минимально возможное производство энтропии, связанное с необратимостью массопереноса, равно [см. (33)]

$$\sigma^{\min} = R\bar{g}(y^0(x_D) - y^0(x_B)) \ln \gamma = \frac{R\bar{g}^2}{s(y^0(x_D) - y^0(x_B))} = g_F^2 R \frac{4(x_F - x_B(1 - \epsilon))^2}{s(y^0(x_D) - y^0(x_B))}. \quad (43)$$

Подстановка σ^{\min} в полученные ранее выражения для расхода теплоты и предельной производительности колонны позволяет получить оценки этих величин снизу и сверху соответственно. Им соответствуют желательные законы подвода (отбора) теплоты и распределение поверхности теплообмена.

Распределенный подвод теплоты и минимум связанной с ним необратимости. Полученные выше соотношения позволяют найти, как должен быть организован подвод и отбор теплоты по высоте колонны, чтобы реализовать идеальную рабочую линию $y(x)$. При отборе тепла и конденсации парового потока в укрепляющей части колонны поток отобранной теплоты $q_D(x) < 0$ равен

$$q_D(x) = r \frac{dV_D}{dx} = r g_D \frac{\left(1 - \frac{dy}{dx}\right)(x_D - x) - (y - x)}{(y(x) - x)^2}. \quad (44)$$

Здесь r – удельная теплота парообразования (конденсации), зависящая в общем случае от состава смеси. Аналогично для исчерпывающей части колонны поток подводимой теплоты $q_B(x) > 0$, вызывающий испарение флегмы

$$q_B(x) = r \frac{dV_B}{dx} = r g_B \frac{(y - x) \left(\frac{dy}{dx} - 1\right) (x - x_B)}{(y(x) - x)^2}. \quad (45)$$

Чтобы по этим формулам найти распределение тепловых потоков по высоте колонны, надо вычислить зависимость $x(l)$. Поток теплоты

$$q(l) = r \frac{dV}{dl} = r \frac{dV}{dx} \frac{dx}{dl}. \quad (46)$$

Запишем уравнение материального баланса по легколетучему компоненту, учитывая, что в оптимальной колонне поток массопереноса, отнесенный к единице высоты колонны, постоянен, равен $g_l = \bar{g}/H$ и определен выражением (41). Получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dl}[V_D y] &= g_l - \frac{q_D y}{r} = g_l - \frac{dV_D}{dl} y \Rightarrow \frac{dx_D}{dl} = \\ &= \frac{g_l}{\frac{dy}{dx} V_D(x)}, \quad x_D(l_F) = x_F. \end{aligned} \quad (47)$$

При подстановке решения этого уравнения $x(l)$ в (44) получим для укрепляющей части колонны оптимальный закон отбора теплоты $q_D(l)$.

Для исчерпывающей части колонны справедливы аналогичные выражения с той разницей, что вместо индекса D в них будет фигурировать индекс B , а краевое условие для $x_B(l)$ имеет вид $x_B(0) = x_B$.

Оценим минимальное производство энтропии, связанное с подводом теплоты к жидкой фазе в исчерпывающей и отводом теплоты от паровой фазы в укрепляющей частях колонны, предполагая тепловой поток пропорциональным разности температур с коэффициентом теплообмена $\beta(x)$. Интегральное значение этого коэффициента $\bar{\beta}$ определено, так как оно связано с поверхностью теплообмена:

$$\int_{x_B}^{x_D} \beta(x) dx = \bar{\beta}. \quad (48)$$

Производство энтропии при отводе теплоты в укрепляющей секции определено равенством

$$\sigma_{D^q} = \int_{x_D}^{x_F} \frac{q_D^2(x) dx}{\beta_D(x) T_D(x) u(x)}. \quad (49)$$

Здесь через $u(x)$ обозначена абсолютная температура хладагента (обычно охлаждающая вода с начальной температурой T_0), а через $\beta_D(x)$ – распределение коэффициента теплообмена.

Зависимость температуры в колонне T от концентрации легколетучего x можно определить через поток массы с учетом вида химических потенциалов. В силу эквимолярности поток легколетучего компонента от жидкости к пару равен половине суммарного потока \bar{g} , поэтому получим

$$kRT(x) \ln \frac{y^0(x)}{y(x)} = \bar{g}/2 = \frac{k}{2} \ln \gamma. \quad (50)$$

Откуда

$$T(x) = \frac{\ln \gamma}{2R \ln \frac{y^0(x)}{y(x)}} = \frac{\ln \gamma}{2R \ln \frac{\gamma + x(\alpha - \gamma)}{1 + x(\alpha - 1)}}, \quad x_B \leq x \leq x_D. \quad (51)$$

Зависимость $q_D(x)$ известна [см. (44)]; температура хладагента $u(x)$ и коэффициент теплопередачи $\beta_D(x)$ могут быть найдены по условиям теплового баланса теплообменника и уравнению кинетики теплообмена как

$$(u(x) - T_0)W = rV_D(x) \Rightarrow u(x) = \frac{rV_D(x)}{W} + T_0, \quad (52)$$

$$\beta_D(x) = \frac{q_D(x)}{T_D(x) - u(x)}. \quad (53)$$

Здесь W – водяной эквивалент хладагента, $V_D(x)$ соответствует выражению (39).

В свою очередь, водяной эквивалент зависит от доли μ общего коэффициента теплообмена, приходящейся на укрепляющую секцию колонны, так как

$$\int_{x_F}^{x_D} \beta_D(x) = \int_{x_F}^{x_D} \frac{q_D(x)Wdx}{T_D(x) - rV_D(x) - WT_0} = \mu\bar{\beta}. \quad (54)$$

Решение уравнения (54) определяет $W(\mu)$. После подстановки этой зависимости в (52), (53) и полученных выражений в (49) найдем $\beta_D(x, \mu)$ и $\sigma_{D^q}(\mu)$.

Для исчерпывающей секции испарение части потока жидкости осуществляется как правило за счет подвода пара, имеющего температуру T_+ и конденсирующегося по мере движения от x_B до x_F . Температуру и поток подводимой теплоты $q_B(x)$ считаем известными [см. (45)]. Производство энтропии

$$\sigma_{B^q} = \frac{1}{T_+} \int_{x_B}^{x_F} \frac{q_B^2(x)dx}{\beta_B(x)T_B(x)}. \quad (55)$$

Распределение коэффициента теплообмена аналогично укрепляющей секции находим как

$$\beta_B(x) = \frac{q_B(x)}{T_+ - T_B(x)}. \quad (56)$$

Выбор температуры зависит от распределения поверхности теплообмена между секциями, так как

$$\int_{x_B}^{x_F} \beta_B(x) = \int_{x_B}^{x_F} \frac{q_B(x)dx}{T_+ - T_B(x)} = (1 - \mu)\bar{\beta}. \quad (57)$$

Найдя по условию (57) зависимость $T_+(\mu)$ и подставив ее в выражение (55), получим $\sigma_{B^q}(\mu)$. Распределение поверхности теплообмена между секциями должно соответствовать условию

$$\sigma_q(\mu) = (\sigma_{B^q}(\mu) + \sigma_{D^q}(\mu)) \rightarrow \min. \quad (58)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе получены расчетные соотношения, основанные на прямом учете необратимости через кинетику процессов тепло- и массопереноса с использованием термодинамических балансов, и

предложена вытекающая из этих соотношений процедура расчета параметров колонны бинарной ректификации с традиционной схемой подвода (отвода) теплоты и с распределенным его по высоте колонны. В последнем случае показатели колонны могут служить для оценки термодинамического совершенства процесса ректификации и выяснения способов снижения необратимых потерь.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

- g – расход, моль/с;
- \bar{g} – суммарный по высоте колонны поток массопереноса, моль/с;
- H – высота колонны, м;
- h – мольная энтальпия, Дж/моль;
- k – коэффициент массопереноса, отнесенный к единичному изменению концентрации легколетучего, моль/с;
- \bar{k} – эффективный коэффициент массопереноса, отнесенный к единице высоты колонны, моль/(с м);
- L – поток жидкости, моль/с;
- l – координата, характеризующая положение по высоте колонны, м;
- P – давление, Па;
- p – мощность, Вт;
- q, q^0 – общие затраты теплоты и ее затраты в обратимом процессе, Вт;
- q_+, q_- – потоки теплоты подводимой в кубе и отводимой в дефлегматоре, Вт;
- R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);
- r – мольная теплота парообразования, Дж/моль;
- s – коэффициент пропорциональности между потоком массопереноса и движущей силой, моль/с;
- s_D, s_B, s_F – мольные энтропии в дефлегматоре, кубе, потоке сырья, Дж/(моль К);
- T_+, T_- – температуры греющего пара в кубе и охлаждающей воды в дефлегматоре соответственно К;
- V – расход паровой смеси, моль/с;
- W – водяной эквивалент потока хладагента, кг/с;
- x – мольная концентрация легколетучего компонента в жидкой фазе, моль/моль;
- y – мольная концентрация легколетучего компонента в паровой фазе, моль/моль;
- y^0 – равновесная концентрация легколетучего компонента в паровой фазе, моль/моль;
- α – коэффициент относительной летучести;
- β – коэффициент теплообмена, Вт/К;

$\bar{\beta}$ – суммарный коэффициент теплообмена? Вт/К;

γ – параметр в уравнении для идеальной рабочей линии;

ϵ – степень отбора;

μ – химический потенциал, Дж/моль;

σ – производство энтропии, Вт/К.

ИНДЕКСЫ

B – для переменных, относящихся к кубу;

D – для переменных, относящихся к дефлегматору;

F – для переменных, относящихся к исходной смеси;

i – индекс потока;

q – для переменных, связанных с теплообменом;

g – для переменных, связанных с массопереносом;

j – индекс компонента в смеси;

пред – предельное значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Плановский А.Н., Николаев П.И.* Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. Учебник для вузов. М.: Химия, 1987.
2. *Бошнякович Ф.* Техническая термодинамика. Т. 2. М.: Госэнергоиздат, 1956.
3. *Александров И.А.* Ректификационные и абсорбционные аппараты. М.: Химия, 1978.
4. *Александров И.А.* Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей. Л.: Химия, 1975.
5. *Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1976.
6. *Berry R.S., Kasakov V.A., Sieniutycz S. et al.* Thermodynamic Optimization of Finite Time Processes. Chichester: John Wiley and Sons, 1999.
7. *Naka Y., Terashita M.* An intermediate heating and cooling method for a distillation column // J. Chem. Eng. Jap. 1980. V. 11. № 2. P. 78.
8. *Амелькин С.А., Бурилер Й.М., Хоффман К.Х., Цирлин А.М.* Оценка предельных возможностей процессов разделения // Теорет. основы хим. технологии. 2001. Т. 35. № 3. С. 237.
9. *Tsirlin A. M., Kazakov V.A.* Irreversible work of separation and heatdriven separation // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 6. P. 6035.
10. *Цирлин А.М.* Необратимые оценки предельных возможностей термодинамических и микроэкономических систем. М.: Наука, 2003.
11. *Цирлин А.М., Зубов Д.А., Барбот А.* Учет фактора необратимости в процессе бинарной ректификации // Теорет. основы хим. технологии. 2006. Т. 40. № 2. С. 235.