

УДК 621.1

ОЦЕНКИ ЗАТРАТ ЭНЕРГИИ И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОЙ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ

© 2016 г. А. М. Цирлин, А. И. Балунов*, И. А. Сукин

Институт программных систем им. А.К. Айламазяна РАН, г. Переславль-Залесский, Ярославская область

**Ярославский государственный технический университет*

tsirlin@sarc.botik.ru

Поступила в редакцию 26.03.2015 г.

На основе термодинамических балансов получена оценка затрат энергии на один моль разделяемой смеси в процессах, использующих механическую и тепловую энергию. От порядка разделения смесей для механических систем зависят только необратимые потери, а для систем, использующих теплоту, от порядка разделения зависят и обратимые затраты энергии. В последнем случае для получения обратной оценки затрат теплоты требуется решить задачу о выборе последовательности разделения. Получен алгоритм ее решения, позволяющий на стадии предварительных расчетов приближенно выбрать порядок разделения, зная только свойства исходной смеси.

Ключевые слова: системы разделения, ректификация, обратимые затраты энергии, оптимальный порядок разделения, температурный коэффициент.

DOI: 10.7868/S0040357116030131

ВВЕДЕНИЕ

При проектировании технологических систем возникает задача оценки их предельных возможностей. Например, максимальной производительности при заданных ограничениях на размеры аппаратов, расходы сырья и энергии – задача о построении области реализуемости системы. Самую грубую оценку для такой области можно получить, предполагая процессы в системе обратимыми (тепловая машина с коэффициентом полезного действия (КПД), превышающим КПД Карно, не реализуема; устройство, затрачивающее на разделение одного моля смеси работу, меньшую, чем работа разделения Гиббса, не реализуемо и т.д.).

Действительные области реализуемости существенно уже тех, которые выделяют эти общие физические законы. Чтобы их найти требуется конкретизировать класс процессов, учесть некоторые ограничения (на размеры аппаратов и связанные с ними коэффициенты тепло- и массопереноса, на требуемую интенсивность потоков **и** пр.). Учет этих ограничений позволяет получить результаты более близкие к реальности (см. [1–4] и др.). Подобного рода ограничения приводят к необходимости решения экстремальной задачи в классе необратимых процессов. Показателем необратимости является прирост или производство энтропии. Оптимальному решению соответствуют, как правило, процессы с минимальной необратимостью.

Для систем разделения, использующих механическую или электрическую энергию (далее будем их называть механическими) оценка необратимых потерь может быть найдена по известным коэффициентам массопереноса и только эти коэффициенты определяют порядок разделения, а обратимая работа зависит только от составов входных и выходных потоков. Для систем, использующих тепловую энергию (термических), обратимые затраты зависят от температур подвода и отвода теплоты, а, следовательно, и от порядка разделения, что позволяет выбрать этот порядок на основе минимума затрат.

Задача о выборе последовательности разделения жидких смесей в колоннах ректификации привлекает внимание многих исследователей. Она подробно обсуждалась в [5]. Вычислительным аспектам этой задачи, решаемой совместно с выбором конструкции и режима колонн по общему технико-экономическому критерию, учитывающему стоимости теплообменников, массообменных тарелок и пр., посвящена работа [6].

Нам представляется более продуктивным подход, использованный в [7], где порядок разделения выбирался по оценкам суммарных затрат теплоты, в предположении, что конструктивные параметры колонн находят при последующих расчетах. В этой работе проведен объемный численный эксперимент с перебором вариантов разделения смеси из четырех компонентов. При

этом для каждого варианта численно находились минимальные затраты теплоты, как произведение удельной теплоты парообразования на расход пара из куба при минимальном флегмовом числе. Так как это число зависит от выбора границы разделения алгоритмически, то авторам не удалось получить рекомендации по выбору последовательности разделения в аналитической форме. Тем не менее результаты этой работы позволили оценить справедливость эвристических рекомендаций [5], используемых при проектировании.

Ниже для получения оценок удельных затрат теплоты в простых колоннах ректификации зеотропных смесей использованы термодинамические балансы, что позволило записать эти оценки в аналитической форме и получить условия выбора оптимальной границы разделения. При этом затраты теплоты зависят и от состава смеси, но порядок разделения зависит только от температур кипения компонентов при тех давлениях, которые выбраны в колоннах.

Получение оценок эффективности процессов с учетом необратимости требует априорных сведений о кинетике процессов, их структуре. На стадии предварительных расчетов такие данные часто отсутствуют. Без них найти затраты теплоты при больших нагрузках невозможно. Однако оказалось, что порядок разделения при нагрузках, близких к предельным, определяется так же как при малых нагрузках.

РАБОТА РАЗДЕЛЕНИЯ В МЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Допущения и постановка задачи. Рассмотрим обратимый изотермический процесс разделения и будем предполагать, что смесь и ее компоненты близки по своим свойствам к идеальным газам или идеальным растворам, так что химический потенциал i -го компонента может быть записан в форме

$$\mu_i(T, P, C_i) = \mu_{0i}(T, P) + RT \ln C_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

где C_i – концентрация i -го компонента.

Если температура и давление в системе до и по окончании процесса разделения не изменились, и она адиабатически изолирована, то работа разделения в такой системе при сколь угодно медленном протекании процесса равна изменению ее энергии Гиббса, т.е. для одного моля смеси суммарному приращению химических потенциалов [8]. Она может быть выражена через вектор начальных концентраций $C_0 = (C_{01}, \dots, C_{0i}, \dots, C_{0n})$ и векторы концентраций смеси в продуктах разделения $C_1 = (C_{11}, \dots, C_{1i}, \dots, C_{1n})$ и $C_2 = (C_{21}, \dots, C_{2i}, \dots, C_{2n})$.

Обозначим долю исходной смеси, поступившую в первый продукт ε , а во второй – $(1 - \varepsilon)$. То-

гда изменение энергии (молярная обратимая работа разделения) равно

$$A_0 = \sum_{i=1}^n [\varepsilon C_{1i} \mu_i(T, P, C_{1i}) + (1 - \varepsilon) C_{2i} \mu_i(T, P, C_{2i}) - C_{0i} \mu_i(T, P, C_{0i})]. \quad (2)$$

Если в (2) подставить выражения для химических потенциалов (1) и учесть, что для любого компонента справедливы условия материального баланса

$$\varepsilon C_{1i} + (1 - \varepsilon) C_{2i} = C_{0i}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (3)$$

то слагаемые μ_{0i} сократятся и выражение (2) примет вид

$$A_0 = -RT \sum_{i=1}^n [C_{0i} \ln C_{0i} - \varepsilon C_{1i} \ln C_{1i} - (1 - \varepsilon) C_{2i} \ln C_{2i}] = RT [S_0 - \varepsilon S_1 - (1 - \varepsilon) S_2], \quad (4)$$

где $S_j = - \sum_{i=1}^n C_{ji} \ln C_{ji}$, $j = 0, 1, 2$ – молярная энтропия смешения j -го продукта.

Аналогичное выражение получим при разделении смеси не на два, а на n продуктов.

Энтропия смешения (прирост молярной энтропии при смешении отдельных компонентов) совпадает по форме с функцией Шеннона, определяющей количество информации и в некоторых работах ее называют информационной энтропией (см. [9]). Применительно к рассматриваемой задаче термин “энтропия смешения” представляется более естественным. Переход от энтропии смешения к работе разделения требует умножения ее на RT .

При полном разделении, когда каждый продукт состоит из одного компонента, его доля $\varepsilon_i = C_{0i}$, а концентрация равна единице, из формулы (4) получим известное выражение для работы разделения моля смеси на чистые компоненты в обратимом процессе

$$A_0 = -RT \sum_{i=1}^n C_{0i} \ln C_{0i} = RTS_0. \quad (5)$$

Найденные затраты энергии на разделение представляют оценку снизу фактических затрат.

Поделив обратимую оценку затрат энергии на продолжительность процесса, мы можем подсчитать и обратимую оценку мощности, затрачиваемой на разделение. К этой оценке можно приблизиться при малой интенсивности потоков или при конечной интенсивности, но при сколь угодно больших коэффициентах переноса.

При четком разделении, когда каждый продукт разделения (отбор) состоит из части компонентов входного потока, причем компоненты, попавшие в один продукт, отсутствуют в остальных, обозначим долю j -го отбора ε_j . Она равна сумме концентраций в исходной смеси компонентов, вошедших

в этот отбор. Обратимая работа разделения каждого j -го отбора с учетом того, что его расход в ε_j раз меньше расхода исходной смеси, а концентрации вошедших в него компонентов $C_{ji} = C_{0i}/\varepsilon_j$, равна

$$A_{0j} = -RT\varepsilon_j \sum_{i=1}^n \frac{C_{0i}}{\varepsilon_j} \ln \frac{C_{0i}}{\varepsilon_j} = -RT \left(\sum_{i=1}^n C_{0i} \ln C_{0i} - \varepsilon_j \ln \varepsilon_j \right). \quad (6)$$

Обратимая работа разделения для m отборов окажется равной

$$A_0 = RT \left(S_0 - \sum_{j=1}^m \varepsilon_j S_j \right) = -RT \sum_{j=1}^m \varepsilon_j \ln \varepsilon_j, \quad (7)$$

т.е. каждый отбор можно рассматривать как отдельный компонент [см. (5)].

Полученные оценки зависят лишь от составов смеси до и после разделения, порядок разделения на их величину не влияет. Учет кинетических факторов и связанной с ними необратимости процессов, позволяет оценить дополнительные затраты энергии. Работа разделения в изотермическом процессе для адиабатически изолированной системы может быть выражена по формуле Стодолы [8] через обратимую работу A_0 , температуру окружающей среды T и прирост энтропии системы ΔS как

$$A = A_0 + T\Delta S = A_0 + \delta A. \quad (8)$$

Чтобы оценить затраты энергии на разделение, нужно найти минимальный прирост энтропии при заданной продолжительности процесса, средней интенсивности потоков и коэффициентах тепло- и массообмена.

Рассмотрим расчетную систему, состоящую из резервуара с исходной смесью, m подсистем, куда направляются потоки после разделения, и устройства, которое реализует процесс разделения (будем называть его рабочим телом).

Рабочее тело получает извне энергию и создает потоки вещества. Будем предполагать, что состав исходной смеси и состав смеси в каждой j -й подсистеме, общее число молей N , подлежащее разделению, как и продолжительность процесса τ заданы. Движущей силой, создающей потоки вещества, является разность химических потенциалов между рабочим телом и резервуаром исходной смеси и между рабочим телом и подсистемами. Для простоты будем рассматривать только одну первую подсистему, обозначив разности химических потенциалов для i -го вещества как

$$\Delta\mu_{0i} = (\mu_{0i} - \mu_{0i}^p), \Delta\mu_{li} = (\mu_{li}^p - \mu_{li}), i = 1, \dots, n.$$

Здесь индексом p отмечены химические потенциалы рабочего тела на границах его контакта с исходной смесью и подсистемой.

Прирост энтропии, связанный с созданием потока из резервуара в подсистему, равен

$$\Delta S_1 = \frac{1}{T} \int_0^\tau \sum_{i=1}^n [g_{0i}(t)\Delta\mu_{0i}(t) + g_{li}(t)\Delta\mu_{01}(t)] dt. \quad (9)$$

По условиям материального баланса для рабочего тела имеем

$$\int_0^\tau g_{0i}(t) dt = \int_0^\tau g_{li}(t) dt. \quad (10)$$

Общее количество i -го вещества, переданного за время τ в первую подсистему, задано и равно произведению числа молей N_1 на концентрацию i -го компонента C_{1i} .

Оптимальное решение. Задача о минимуме ΔS_1 при условиях (10) по $g_{0i} \geq 0, g_{li} \geq 0$, в общем случае оказывается задачей оптимального управления, так как μ_1 зависит от вектора концентраций C_1 смеси в подсистеме, а тот, в свою очередь, изменяется в зависимости от емкости подсистемы и интенсивности потока $g_i(t)$. Однако эта задача существенно облегчается в том распространенном случае, когда разности химических потенциалов $\Delta\mu_{0i}$ и $\Delta\mu_{li}$ (движущие силы) однозначно связаны с потоками g_{0i} и g_{li} соответственно.

Пусть $\Delta\mu_{0i} = \varphi_{0i}(g_{0i}), \Delta\mu_{li} = \varphi_{li}(g_{li})$, тогда задача (9), (10) распадается на $2n$ задач вида

$$\Delta S_{vi} = \frac{1}{T} \int_0^\tau \sigma_{vi}(g_{vi}) dt \rightarrow \min \text{ при условии} \quad (11)$$

$$\int_0^\tau g_{vi} dt = N_1 C_{li}, \quad v = 1, 2, i = 1, \dots, n,$$

где $\sigma_{vi} = g_{vi}\varphi_{vi}(g_{vi})$ – функция, определяющая диссипацию.

Оптимальное решение задач (11) через уравнения, связывающие движущие силы с изменением состава подсистем, определяет законы изменения параметров рабочего тела, соответствующие этому решению.

Задачи (11) являются усредненными задачами нелинейного программирования. Их оптимальное решение g_{vi}^* (см. [10]) либо постоянно и равно заданному среднему значению потока

$$g_{0i}^* = g_{li}^* = \frac{NC_i}{\tau}, \quad (12)$$

либо переключается на отрезке $(0, \tau)$ между двумя значениями, которые называют базовыми. Последний вариант соответствует случаю, когда в точке g_{vi}^* , найденной из равенств (12), выпуклая оболочка функции $\sigma_{vi}(g_{vi})$ оказывается строго ниже графика этой функции. Для реальных законов массопереноса движущая сила монотонно растет

с ростом потока, функция σ_{vi} (произведение потока на движущую силу) выпукла вниз, так что оптимальный расход g_{vi} заведомо постоянен.



В онзагеровском случае, когда поток массопереноса линейно зависит от разности химических потенциалов для всех i , получим

$$g_{vi} = \alpha_{vi} \Delta \mu_{vi} \Rightarrow \phi_{vi} = \frac{g_{vi}}{\alpha_{vi}}. \quad (13)$$

Производство энтропии пропорционально квадрату потока, так что оптимальные интенсивности потоков удовлетворяют равенствам (12).

Минимальный прирост энтропии для такого решения равен

$$\Delta S^{\min} = \sum_{i,v} \Delta S_{vi}^{\min} = \frac{\tau}{T} \sum_{i,v} \sigma_{vi} \left(\frac{NC_i}{\tau} \right), \quad (14)$$

а минимальная работа разделения

$$A_{\min} = A_0 + \tau \sum_{i,v} \sigma_{vi} \left(\frac{NC_i}{\tau} \right). \quad (15)$$

Так как значения потоков определены через заданные начальное и конечное состояние системы, то их подстановка в зависимости $\sigma_{ji}(g_{ji})$ позволяет конкретизировать оценку (15).

Для процесса, в котором потоки подчиняются кинетике Онзагера (13), из (15) следует, что



$$\begin{aligned} A_{\min} &= A_0 + \tau \sum_{i=1}^n g_i^2 \left(\frac{1}{\alpha_{0i}} + \frac{1}{\alpha_{1i}} \right) = \\ &= A_0 + \frac{1}{\tau} \sum_{i=1}^n N^2 C_i^2 / \bar{\alpha}_i, \end{aligned} \quad (16)$$

где $\bar{\alpha}_i = \alpha_{0i} \alpha_{1i} / (\alpha_{0i} + \alpha_{1i})$ – эквивалентный коэффициент массопереноса по i -му компоненту.

Оценка снизу для мощности разделения

$$\begin{aligned} p_{\min} &= \frac{A_{\min}}{\tau} = \frac{A_0}{\tau} + \frac{1}{\tau^2} \sum_{i=1}^n N^2 C_i^2 / \bar{\alpha}_i = \\ &= p_0 + g_0^2 \sum_{i=1}^n C_i^2 / \bar{\alpha}_i, \end{aligned} \quad (17)$$

где $p_0 = -g_0 RT \sum_{i=1}^n C_i \ln C_i$.

Отметим, что подсчитанная по формуле (16) необратимая оценка работы разделения разрывна. Для бедных смесей, когда концентрация одного из компонентов близка к единице, а остальных – к нулю, она принимает конечное значение. Это объясняет тот известный из практики факт, что неточность обратимых оценок особенно велика для бедных смесей.

Необратимая оценка мощности для непрерывной системы разделения. Пусть в непрерывной системе разделения поток исходной смеси g_0 с век-

тором концентраций C_0 делится на m потоков g_j ($j = 1, \dots, m$) с концентрациями $C_j = \{C_{ji}\}$. При этом температуры разделяемого и выходных потоков близки друг к другу.

Минимальную мощность, требуемую для четкого разделения в такой системе, можно оценить, воспользовавшись выражением (17), как

$$p_{\min} = \sum_{j=1}^m p_{0j} + g_0^2 \sum_{j=1}^m \gamma_j^2 / \bar{\alpha}_j, \quad (18)$$

где

$$\gamma_j = \frac{g_j}{g_0} \geq 0, \quad \sum_{j=1}^m \gamma_j = 1, \quad (19)$$

$$p_{0j} = g_0 \gamma_j RT \sum_{i=1}^n (C_{ji} \ln C_{ji} - C_{0i} \ln C_{0i}), \quad (20)$$

α_j – коэффициент массопереноса при отделении j -го потока.

Для четкого разделения

$$\sum_{j=1}^m p_{0j} = -g_0 RT \sum_{i=1}^n \gamma_j \ln \gamma_j.$$

По условиям материального баланса

$$\sum_{j=1}^m \gamma_j C_{ji} = C_{0i}, \quad i = 1, \dots, n-1, \quad (21)$$

$$\sum_{i=1}^n C_{ji} = 1, \quad j = 0, \dots, m. \quad (22)$$

Число уравнений (21) равно $n-1$, так как для концентрации одного из компонентов это равенство вытекает из условий (19), (22).

Выбор последовательности разделения многокомпонентных смесей. На практике разделение многокомпонентных смесей, часто реализуется как последовательное разделение смесей на два потока. Так, при четком разделении, смесь из трех компонентов разделяется сначала на два потока, второй из которых не содержит одного из компонентов, а затем второй поток вновь делится на два компонента. Как уже упоминалось, обратимая работа (соответствующая мощность p_0) не зависит от порядка разделения, так как p_0 определяется только расходами и составами потоков на входе и выходе системы в целом. Необратимая же составляющая мощности в (18) зависит от того, в каком порядке происходит выделение компонентов и позволяет выбрать этот порядок.

Рассмотрим смесь, состоящую из трех компонентов с концентрацией $C = (C_1, C_2, C_3)$ и расходом g . Коэффициенты массопереноса при отделении первого компонента и второго компонента обозначим через α_1 и α_2 , они зависят от конструкции



аппаратов и свойств компонентов. Пусть компоненты упорядочены по своим свойствам так, что нельзя выделить второй компонент, не отделив сначала первый или третий.

Возможны два варианта разделения трехкомпонентной смеси:

прямой — сначала отделяют первый компонент, затем разделяют второй и третий;

обратный — сначала отделяют третий компонент, затем разделяют первый и второй.

Разделение на каждой стадии будем предполагать четким. Необратимые затраты мощности при прямом порядке разделения равны

$$\Delta p_1 = g^2 \left[\frac{C_1^2}{\alpha_1} + \frac{(C_2 + C_3)^2}{\alpha_1} + (1 - C_1)^2 \frac{C_2^2 + C_3^2}{\alpha_2} \right] = g^2 a_1. \quad (23)$$

Выражение, заключенное в квадратные скобки (коэффициент необратимости), обозначено через a_1 .

При обратном совершенно аналогично получим

$$\Delta p_2 = g^2 \left[\frac{C_3^2}{\alpha_2} + \frac{(C_1 + C_2)^2}{\alpha_2} + (1 - C_3)^2 \frac{C_1^2 + C_2^2}{\alpha_1} \right] = g^2 a_2.$$

Условие предпочтительности прямого порядка разделения следует из неравенства $a_1 < a_2$, которое после несложных выкладок примет форму

$$\frac{1}{\alpha_1} \left[2C_1^2 - 2C_1 + 1 - (C_1^2 + C_2^2)(C_1 + C_2)^2 \right] < \frac{1}{\alpha_2} \left[2C_3^2 - 2C_3 + 1 - (C_2^2 + C_3^2)(C_2 + C_3)^2 \right]. \quad (24)$$

Если в этом неравенстве правая часть меньше левой, то обратный порядок разделения предпочтительнее.

Нетрудно показать, что выражения, стоящие в квадратных скобках в левой и правой частях неравенства (24), при любом значении концентрации C_2 монотонно уменьшаются с ростом C_1 и C_3 соответственно. Поэтому для целесообразности прямого порядка разделения достаточно одновременного выполнения неравенств

$$\alpha_1 \geq \alpha_2, C_1 \geq C_3, \quad (25)$$

а для обратного достаточно, чтобы оба эти неравенства были противоположны. Когда неравенства (25) имеют разное направление, необходимо воспользоваться условием (24).

Условие предпочтения (24) может быть использовано для многокомпонентных смесей в алгоритме, основанном на логике динамического программирования. При этом сначала рассматривают все возможные комбинации трехкомпонентных смесей, для каждой из них выбирают оп-

тимальный порядок разделения и запоминают соответствующую ему величину необратимой работы разделения.

Для получения оптимального решения нужно провести сравнение $(n-1)$ -й последовательности разделения в системе из двух ступеней. Например, для $n = 4$ нужно сравнить три способа разделения на первой ступени: $(1 + 2 + 3) + 4$; $1 + (2 + 3 + 4)$; $(1 + 2) + (3 + 4)$. Для первых двух из них необходимо предварительно найти оптимальный порядок разделения смеси из трех компонентов. Для $n = 5$ нужно рассмотреть два варианта деления смеси на первой ступени на потоки из $(4 + 1)$ -го компонента и два варианта деления на $(2 + 3)$ компонента, предварительно найдя оптимальную последовательность разделения для потоков, содержащих 3 и 4 компонента, и т.д.

Форма множества достижимости. Из того условия, что зависимость мощности от производительности представляет собой квадратичную параболу, характеризующуюся двумя коэффициентами

$$p_{\min}(g) = p_0 + \Delta p = gA_0 + g^2 a \quad (26)$$

следует вид множества достижимости для систем разделения, использующих механическую или электрическую энергию. Его граница

$$g_{\max}(p) = \frac{-A_0 + \sqrt{A_0^2 + 4pa}}{2a}. \quad (27)$$

Достижимая производительность — монотонная выпуклая вверх функция затрачиваемой мощности.

ОБРАТИМАЯ ОЦЕНКА ЗАТРАТ ТЕПЛОТЫ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКИХ СИСТЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ

Значительная часть процессов разделения использует для создания разности химических потенциалов между рабочим телом и источниками (движущей силы массопереноса) тепловую энергию.

Будем предполагать, что система работает в стационарном режиме, смесь разделяется на два потока.

Термодинамические балансы системы разделения. Запишем уравнения энергетического и энтропийного балансов, предполагая, что смеси близки к идеальным растворам и теплотой смешения можно пренебречь:

$$q_+ - q_- + q_F h_F - g_F \gamma h_D - g_F (1 - \gamma) h_B = 0, \quad (28)$$

$$g_F s_F - g_F \gamma s_D - g_F (1 - \gamma) s_B + \frac{q_+}{T_B} - \frac{q_-}{T_D} + \sigma = 0. \quad (29)$$

Здесь q_+ и q_- — количество теплоты, которое подается в систему и отбирается из нее; T_B и $T_D < T_B$ — температуры, при которых подается и отбирается поток теплоты; g_F, h_F — молярный поток и молярная энтальпия разделяемой смеси; ε, h_D, s_D — доля низкотемпературного продукта, его энтальпия и

энтропия; h_B, s_B – энтальпия и энтропия высоко-температурного продукта; σ – производство энтропии.

Из условий (28), (29) после исключения q_- получим для затрат теплоты:

$$q_+ = q_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [(s_F T_D - h_F) - \varepsilon (s_D T_D - h_D) - (1 - \varepsilon)(s_B T_D - h_B)] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D} = q_+^0 + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (30)$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения, которое обозначено через q_+^0 , представляет собой затраты теплоты в обратимом процессе, когда коэффициенты тепло- и массообмена (размеры аппарата) сколь угодно велики. Оно пропорционально расходу разделяемой смеси g_F . Второе – соответствует диссипативным затратам энергии и для линейной зависимости между потоками и движущими силами в процессах тепло- и массопереноса пропорционально q^2 .

Далее, для конкретности будем рассматривать колонну ректификации.

Допущения. Внешние потоки вещества, поступающие и покидающие систему, обычно проходят через теплообменники, в которых горячие потоки охлаждаются, а поток сырья нагревается до температуры равной температуре в точке ввода. Включим эти теплообменники в состав системы. Тогда можно считать, что разность потоков теплоты, поступающей и выходящей с потоками жидкости, и потери тепла в окружающую среду малы по сравнению с потоком теплоты, подаваемым с греющим паром, и отводимом в дефлегматоре. Это допущение существенно упрощает анализ системы. В частности, в этом случае $q_+ = q_- = q$. Тепловые потоки отличаются только температурой в точках ввода и вывода T_B и $T_D < T_B$.

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 температуре T_D , получим связь теплового потока с производительностью в форме

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [\varepsilon \mu_D(T_D, P, x_D) + (1 - \varepsilon) \mu_B(T_D, P, x_B) - \mu_F(T_D, P, x_F)] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}, \quad (31)$$

Здесь через x_j ($j = F, D, B$) обозначен вектор концентраций соответствующего потока.

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

$$\mu_{ji}(T_D, P, x_j) = \mu_{0j}(T_D, P) + RT_D \ln x_{ji}, \quad (32)$$

$j = F, D, B, \quad i = 1, \dots, n.$

Правую часть равенства (31) можно выразить через составы потоков

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [A_F - \varepsilon A_D - (1 - \varepsilon) A_B] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D} = \frac{p^0}{\eta_K} + \frac{\sigma T_D}{\eta_K}. \quad (33)$$

Здесь $A_j = -RT_D \sum_{i=1}^n x_{ji} \ln x_{ji} = RT_D S_j$, ($j = F, D, B$) –

обратимая работа разделения одного моля j -го потока на чистые компоненты. Выражение, стоящее в квадратных скобках, представляет собой обратимую работу разделения Гиббса одного моля потока g_F с концентрацией x_F на потоки с концентрациями x_D и x_B при температуре T_D . Обозначим ее как A_g . Величина $\eta_K = (1 - T_D/T_B)$ – аналог КПД Карно.

Приравнявая в (33) производство энтропии нулю, получим обратимую оценку затрат теплоты $q^0 = g_F A_g / \eta_K$ в термической системе разделения.

Температуры подвода и отвода теплоты зависят от давления P в колонне, а значит, от давления зависит обратимый КПД. Целью повышения давления является обычно увеличение температуры T_D до уровня, при котором отвод теплоты можно реализовать с использованием воды, имеющей температуру близкую к температуре окружающего воздуха. В этом случае $T_D(P)$ равна приблизительно 324 К.

Разрешим уравнение (33) относительно g_F и представим его в форме

$$g_F = q \frac{\eta_K}{A_g} + \sigma(q, g_F) \frac{T_D}{A_g}. \quad (34)$$

Выражение (34) показывает, что обратимый процесс термического разделения можно представить как идеальную тепловую машину, работающую между резервуарами с температурами T_B и T_D и вырабатывающую мощность разделения $p^0 = g_F A_g$.

Обратимый КПД такой машины $b = \frac{\eta_K}{A_g}$.

Связь между производительностью и затратами теплоты, как показано в [11, 12], для случая, когда движущей силой массопереноса является разность химических потенциалов, а теплообмена – разность температур, определяется двумя коэффициентами: обратимым КПД колонны b и коэффициентом необратимости a и имеет форму

$$g_F = b q - a q^2. \quad (35)$$

Там же получена связь коэффициента необратимости a с кинетическими параметрами колонны (коэффициентами тепло- и массообмена). На стадии предварительных расчетов о величине ко-

эфициента необратимости можно судить лишь приближенно на основании характеристик аналогичных колонн.

Из выражения (35) следует:

1. Производительность колонны ограничена значением $g_F^{\max} = \frac{b^2}{4a}$, которое достигается при величине теплового потока, равной $q^{\max} = \frac{b}{2a}$. Дальнейшее увеличение подачи теплоты вследствие роста необратимости снижает производительность.

2. КПД колонны в режиме максимальной производительности $\frac{g_F^{\max}}{q^{\max}}$ не зависит от коэффициента необратимости и равен половине обратимого КПД.

Поскольку обратимый КПД системы термического разделения зависит не только от составов, но и от температур, порядок разделения влияет на обратимые затраты теплоты. Значит, при предварительных расчетах можно их использовать для выбора порядка разделения. Конкретизируем методику такого выбора на примере каскада простых колонн ректификации.

ВЫБОР ПОРЯДКА РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ В СИСТЕМЕ ПРОСТЫХ КОЛОНН РЕКТИФИКАЦИИ

Обратимые затраты теплоты. Будем считать известным мольный состав смеси, поступающей на разделение в систему колонн ректификации $x_1, \dots, x_i, \dots, x_m$. При этом все компоненты упорядочены так, что температура кипения i -го компонента T_i меньше, чем температура T_{i+1} .

Рассмотрим некоторую колонну системы, входной поток которой содержит компоненты от v до μ ($1 \leq v, \mu \leq m$). Воспользуемся концепцией „ключевых компонентов“ (см. [13]), согласно которой основное влияние на процесс разделения оказывает различие свойств граничных i -го и $(i+1)$ -го компонентов.

Разделение будем предполагать четким [7], т.е. верхний отбор (дистиллят) содержит все компоненты, температуры кипения которых ниже или равны T_i , а нижний (кубовый остаток) – все компоненты, с температурами кипения выше или равными T_{i+1} . Температура подвода тепла в куб T_B близка к T_{i+1} , а температура отвода из дефлегматора T_D – к T_i .

С использованием выражения (7) запишем работу разделения, затрачиваемую на один моль поступающего и выходящих потоков колонны:

$$\begin{aligned} A_{v\mu}^i &= -RT_i \left(\sum_{k=v}^{\mu} x_k \ln x_k - \varepsilon_{v\mu} \ln \varepsilon_{v\mu} \right) = RT_i S_{v\mu}, \\ A_{vi} &= -RT_i \left(\sum_{k=v}^i x_k \ln x_k - \varepsilon_{vi} \ln \varepsilon_{vi} \right) = RT_i S_{vi}, \\ A_{(i+1)\mu} &= -RT_i \left(\sum_{k=i+1}^{\mu} x_k \ln x_k - \varepsilon_{(i+1)\mu} \ln \varepsilon_{(i+1)\mu} \right) = RT_i S_{(i+1)\mu}. \end{aligned} \quad (36)$$

Верхний индекс i в первом выражении указывает, что работа разделения относится к случаю, когда граница деления в колонне проходит между i -м и $(i+1)$ -м компонентами.

Доли этих потоков от входного потока системы обозначены как

$$\varepsilon_{v\mu} = \sum_{k=v}^{\mu} x_k, \quad \varepsilon_{vi} = \sum_{k=v}^i x_k, \quad \varepsilon_{(i+1)\mu} = \sum_{k=i+1}^{\mu} x_k.$$

Энтропии смешения соответствующих потоков с учетом их доли в потоке сырья, выраженные через концентрации компонентов в исходной смеси, запишутся как

$$\begin{aligned} S_{v\mu} &= -\sum_{k=v}^{\mu} x_k \ln x_k - \varepsilon_{v\mu} \ln \varepsilon_{v\mu}, \\ S_{vi} &= -\sum_{k=v}^i x_k \ln x_k - \varepsilon_{vi} \ln \varepsilon_{vi}, \\ S_{(i+1)\mu} &= -\sum_{k=i+1}^{\mu} x_k \ln x_k - \varepsilon_{(i+1)\mu} \ln \varepsilon_{(i+1)\mu}. \end{aligned}$$

Обратимые затраты теплоты в колонне, отнесенные к одному молю потока сырья, примут форму

$$\begin{aligned} q_{v\mu}^i &= R \frac{T_i T_{i+1}}{T_{i+1} - T_i} (S_{v\mu} - S_{vi} - S_{(i+1)\mu}) = \\ &= R \frac{T_i T_{i+1}}{T_{i+1} - T_i} (\varepsilon_{v\mu} \ln \varepsilon_{v\mu} - \varepsilon_{vi} \ln \varepsilon_{vi} - \varepsilon_{(i+1)\mu} \ln \varepsilon_{(i+1)\mu}). \end{aligned} \quad (37)$$

Выражение, зависящее от температур компонентов на границе разделения и стоящее перед

квадратной скобкой, назовем температурным коэффициентом

$$K_i = \frac{T_i T_{i+1}}{T_{i+1} - T_i}. \quad (38)$$

Чем больше температурный коэффициент, тем больше удельные обратимые затраты теплоты.

Правило выбора порядка разделения трехкомпонентной смеси. Пусть известен состав смеси, поступающей на разделение: $x_1, x_2, x_3 = 1 - x_1 - x_2$ – мольные доли компонентов. Запишем в соответствии с (37) суммарные затраты теплоты при прямом и обратном порядке разделения:

$$q_1 = q_{11} - q_{12} = -R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \times [x_1 \ln x_1 + (x_2 + x_3) \ln(x_2 + x_3)] - R \frac{T_2 T_3}{T_3 - T_2} [x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3 - (x_2 + x_3) \ln(x_2 + x_3)], \quad (39)$$

$$q_2 = q_{21} - q_{22} = -R \frac{T_2 T_3}{T_3 - T_2} \times [x_3 \ln x_3 + (x_1 + x_2) \ln(x_1 + x_2)] - R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 - (x_1 + x_2) \ln(x_1 + x_2)]. \quad (40)$$

Знак разности $\Delta q_{12} = q_1 - q_2$ определяет порядок разделения. Если $\Delta q_{12} < 0$, то суммарные затраты теплоты меньше при прямом порядке разделения, если разность положительна, то выгоднее обратный порядок.

После несложных выкладок Δq_{12} примет форму

$$\Delta q_{12} = q_1 - q_2 = R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} - \frac{T_2 T_3}{T_3 - T_2} \right) F_{12}(x) = R(K_1 - K_2) F_{12}(x), \quad (41)$$

где $F_{12}(x) = [x_2 \ln x_2 - (1 - x_1) \ln(1 - x_1) - (1 - x_3) \times \ln(1 - x_3)]$.

С учетом того, что $x_2 = 1 - (x_1 + x_3)$, функция $F_{12} = (x_1, x_3)$ равна нулю в вершинах и вдоль осей координат плоскости $x_1 x_3$ концентрационного симплекса, ограниченного неравенствами $x_1 \geq 0$, $x_3 \geq 0$, $(x_1 + x_3) \leq 1$. Внутри симплекса эта функция всегда положительна, достигая максимума на прямой $x_1 = x_3 = 0.5(1 - x_2)$. Порядок разделения определяется только знаком первого сомножителя в (41), равного разнице температурных коэффициентов. Прямой порядок предпочтительнее если $K_1 < K_2$. Если это неравенство имеет противоположный знак, то выгоднее обратный порядок разделения. Каждый из температурных коэффициентов подсчитывают при том давлении, которое устанавливают в колонне.

Аналогично может быть рассмотрена задача о порядке разделения в каскаде из двух колонн, пред-

назначенном для выделения одного или группы компонентов, с промежуточными температурами кипения. Пусть самая низкая температура кипения промежуточного целевого отбора равна T_i , а самая высокая – T_j . Порядок разделения определяется так же как для смеси из трех компонентов. Только вместо концентраций фигурируют доли соответствующих отборов.

Поток, содержащий несколько веществ, может рассматриваться как компонент, доля которого равна суммарной концентрации содержащихся в нем веществ, а температура кипения равна температуре кипения компонента, находящегося на границе разделения. Поэтому средний компонент при прямом порядке разделения в первой колонне имеет температуру T_i , а во второй – T_j , а при обратном – наоборот. Прямой порядок разделения, когда на первой колонне каскада целесообразно отделять компоненты с температурами кипения меньшими или равными T_i , а на второй с температурами от T_{i+1} до T_j предпочтительнее, если выполнено неравенство

$$K_i < K_j \Rightarrow \frac{T_i T_{i+1}}{T_{i+1} - T_i} < \frac{T_j T_{j+1}}{T_{j+1} - T_j}, \quad (42)$$

Пример 1. В качестве примера выберем порядок разделения и найдем обратимую оценку затрат теплоты для разделения смеси из трех компонентов: бензол, толуол, ксилол (см. [14]). Причем последний состоит из трех изомеров. Мольная концентрация и температура кипения бензола: $x_1 = 0.4$, $T_1 = 353.1$ К; толуола: $x_2 = 0.3$, $T_2 = 383.6$ К; суммарная концентрация ксилола и температура кипения самого низкокипящего изомера: $x_3 = 0.3$, $T_3 = 411.35$ К. Давление в колоннах одинаково и близко к атмосферному.

Найдем порядок разделения по неравенству (42). После подстановки температур кипения его правая часть равна 380.0 К, а левая – 383.62 К. Таким образом, неравенство выполнено и на первой колонне каскада целесообразно отделять бензол, как и делают в реальных системах разделения.

Обратимые затраты теплоты на моль смеси при прямом и при обратном порядке разделения [см. (39), (40)] равны: $q_1 = 44.516$ кДж/моль, $q_2 = 46.537$ кДж/моль.

Используя мольные веса компонентов ($M_1 = 78.0$ г/моль, $M_2 = 92.14$ г/моль, $M_3 = 106.16$ г/моль), можно оценить затраты теплоты на килограмм смеси (мольный вес смеси $\bar{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 = 90.16$ г/моль): $q_1^m = 493.74$ кДж/кг, $q_2^m = 516.16$ кДж/кг.

После умножения на расход смеси в кг/с, получим нижнюю оценку потока теплоты в киловаттах.

Правило неубывания температурных коэффициентов. Условие (42) можно рассматривать, как необходимое условие оптимальности задачи о выборе порядка разделения. Сравнение двух возможных границ разделения приводит к простому правилу для выбора последовательности разделения многокомпонентной смеси в термических системах: чтобы обратимые затраты энергии на разделение многокомпонентной смеси в каскаде бинарных систем разделения были минимальны, температурные коэффициенты должны монотонно возрастать от первой к последующим ступеням каскада. Это правило не требует привлечения процедуры динамического программирования и преодоления связанных с ней вычислительных трудностей.

Каждая из возможных границ разделения определяет давление в колонне и зависящие от него температуры подвода и отвода теплоты, а значит и температурный коэффициент. В первую очередь нужно разделять смесь по границе, которой соответствует минимальный температурный коэффициент.

Со смещением границы разделения в сторону высококипящих компонентов температурный коэффициент, как правило, возрастает (числитель растет пропорционально квадрату, а знаменатель – первой степени температуры). Поэтому в большинстве случаев, но не всегда, эвристическое правило о том, что надо последовательно отделять низкокипящие компоненты (см. [5]), справедливо. Это соответствует и результатам численного эксперимента, проделанного в [7], когда в двух случаях из двенадцати прямой порядок разделения не оказался лучшим.

В самом грубом приближении учесть влияние потерь от необратимости в термических системах можно, исходя из того, что они пропорциональны квадрату потока разделяемой смеси. Сумма квадратов выходных потоков для каждой колонны при заданном суммарном потоке на ее входе минимальна, когда эти потоки близки друг к другу. Поэтому наилучшая с точки зрения необратимых затрат граница разделения должна быть такова, чтобы выходные потоки в каждой колонне были приблизительно одинаковы. Это соответствует правилу дихотомии, предложенному в [15].

С учетом этого обстоятельства сформулированное выше правило выбора порядка разделения можно дополнить так: если температурные коэффициенты для двух вариантов разделения совпадают или мало отличаются друг от друга, предпочтительнее тот, для которого доли отборов ближе друг к другу.

Пример 2. В качестве примера проанализируем порядок разделения принятый в типовой газофракционирующей установке одного из нефтеперерабатывающих заводов. Установка предназначена для разделения смеси углеводородов на четыре фракции: метановую, содержащую сероводород,

углекислый газ, метан, этан и пропан ($i = 1$); изобутановую ($i = 2$); бутановую ($i = 3$); пентановую, содержащую пентан и гексан ($i = 4$).

Давление в колоннах поддерживают на таком уровне, чтобы температура отбора теплоты в дефлегматорах составляла 324 К. В первой колонне выделяется самая легколетучая (метановая) фракция. Температура подвода теплоты в куб первой колонны составляет 424 К, а давление в колонне – 1.7 МПа. Во второй – выделяется четвертая фракция, давление составляет 0.65 МПа, а температура в кубе 389 К. Наконец в третьей колонне разделяется вторая и третья фракции при давлении 0.72 МПа. Температура в кубе составляет 341 К. Отметим, что во второй колонне нарушен эвристический принцип последовательного отделения низкокипящих компонентов [5].

Температурные коэффициенты при существующем порядке разделения составили:

$$K_1 = \frac{324 \times 424}{100} = 1373.8,$$

$$K_2 = \frac{324 \times 389}{65} = 1939.0,$$

$$K_3 = \frac{324 \times 341}{17} = 6499.0.$$

Таким образом, порядок разделения, принятый на заводе, соответствует правилу роста температурных коэффициентов. Если бы во второй колонне отделяли низкокипящую вторую фракцию, а в третьей колонне разделяли четвертую и третью, то температурные коэффициенты K_2 и K_3 поменялись бы местами, правило их роста было бы нарушено, что означает рост затрат энергии.

Так как в режиме предельной производительности КПД равен половине обратимого КПД, то для этого режима выбор по правилу температурных коэффициентов также справедлив.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены приближенные правила для предварительного расчета оптимального порядка разделения многокомпонентных смесей. Для систем, использующих механическую или электрическую энергию (мембраны, центрифуги и др.), порядок разделения определяется только необратимыми потерями. Для термических систем (ректификация, абсорбция и др.) обратимые затраты энергии также зависят от порядка разделения. Порядок разделения, соответствующий максимуму обратимого КПД, для колонн ректификации определяется температурными коэффициентами.

Полученные рекомендации носят приближенный характер и верны лишь постольку, поскольку близки к реальности сделанные выше допущения, при этом разделяемые смеси близки к иде-

альным растворам, а режим в колонне близок к режиму вытеснения.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

A_0	обратимая молярная работа разделения, Дж/моль;
a	коэффициент необратимости, моль с/Дж ² ;
C, x	концентрация, моль/моль;
g	расход, моль/с;
h	молярная энтальпия, Дж/моль;
K	температурный коэффициент, К;
P	давление, Па;
p	мощность, Вт;
q_+, q_-	потоки теплоты, подводимой в кубе и отводимой в дефлегматоре, Вт;
R	универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);
S	энтропия смешения;
s	молярная энтропия, Дж/(моль К);
T	температура, К;
α	коэффициент массопереноса моль ² К/(с Дж);
ε	доля 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	номер компонента смеси;
j	номер отбора продукта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andresen B.* Finite-time thermodynamics. University of Copenhagen, 1983.

- Berry R.S., Kasakov V.A., Sieniutycz S. et al.* Thermodynamic Optimization of Finite Time Processes // Chichester: John Wiley and Sons, 1999.
- Цирлин А.М.* Необратимые оценки предельных возможностей термодинамических и микроэкономических систем. М.: Наука, 2003.
- Tsirlin A.M., Mironova V.A., Amelkin S.A., Kazakov V.A.* Finite-Time Thermodynamics: Conditions of Minimal Dissipation for Thermodynamic Process with Given Rate // Physical Review E. 1998. V. 58. № 1. P. 215.
- Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А.* Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983.
- Ostrovsky G.M., Ziyatdinov N.N., Mustafina F.U., Rygov D.A.* Optimal synthesis of a system of simple distillation columns // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 6. P. 709. [*Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Мустафина Ф.У., Рыжов Д.А.* Оптимальный синтез системы простых ректификационных колонн // Теорет. основы хим. технологии. 2013. Т. 47. № 6. С. 646.]
- Серафимов Л.А., Челюскина Т.В., Мавлеткулова П.О.* Выбор оптимальных технологических схем ректификации многокомпонентных смесей // Теорет. основы хим. технологии. 2015. Т. 49. № 1. С. 44.
- Бошнякович Ф.* Техническая термодинамика. Т. 2. М.: Госэнергоиздат, 1956.
- Трайбус М.* Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970.
- Цирлин А.М.* Методы усредненной оптимизации и их приложения. М.: Физматлит, 2000.
- Цирлин А.М., Сукин И.А.* Область реализуемых нагрузок бинарной ректификации и порядок разделения трехкомпонентной смеси // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 6. С. 616.
- Tsirlin A.M., Sukin I.A.* Finite-time thermodynamics: The maximal productivity of binary distillation and selection of optimal separation sequence for an ideal ternary mixture // Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. 2014. V. 39. № 1. P. 13.
- Александров И.А.* Ректификационные и абсорбционные аппараты. М.: Химия, 1978.
- Robinson C.S., Gilliland E.R.* Elements of Fractional Distillation. New York: McGraw-Hill Book Company, 1950.
- Балунов А.И., Майков В.П.* Энтропия и информация в теории ректификации // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. № 9. С. 54.