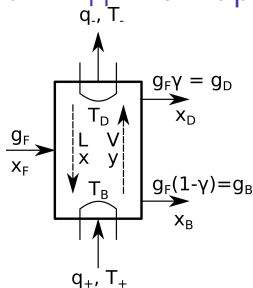


Множества реализуемых режимов термодинамических систем разделения и теплообмена

Сукин Иван Андреевич

Научный руководитель:
Цирлин Анатолий Михайлович

Балансовые соотношения для бинарной ректификации



- ▶ Материальный баланс

$$g_F x_F - g_F \gamma x_D - g_F (1 - \gamma) x_B = 0. \quad (1)$$

- ▶ Энергетический баланс

$$q_+ - q_- + g_F h_F - g_F \gamma h_D - g_F (1 - \gamma) h_B = 0. \quad (2)$$

- ▶ Энтропийный баланс

$$g_F s_F - g_F \gamma s_D - g_F (1 - \gamma) s_B + \frac{q_+}{T_B} - \frac{q_-}{T_D} + \sigma = 0. \quad (3)$$

► $\sigma \geq 0$

► Уравнение (3) становится неравенством:

$$g_F s_F - g_F \gamma s_D - g_F (1 - \gamma) s_B + \frac{q_+}{T_B} - \frac{q_-}{T_D} \leq \sigma_{min}(g_F, q). \quad (4)$$

► Задача: найти σ_{min} как функцию потоков

Обратимая работа разделения

- ▶ В состав системы включен регенеративный теплообменник, так что можно считать, что все внешние потоки имеют температуру T_D
- ▶ Из (1)–(3) с учетом того, что разность $h - T_D s$ равна мольной свободной энергии получим

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} \left[\gamma \mu(T_D, x_D) + (1 - \gamma) \mu(T_D, x_B) - \mu(T_D, x_F) \right] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}, \quad (5)$$

- ▶ Выражение в квадратных скобках представляет собой мольную работу разделения Гиббса (в обратимом процессе)

$$A_G = A_F - \gamma A_D - (1 - \gamma) A_B, \\ A_i = -RT_D \left[x_i \ln x_i + (1 - x_i) \ln(1 - x_i) \right], \quad (i = F, D, B) \quad (6)$$

Энтропия

- ▶ Производство энтропии равно произведению потока на движущую силу $\sigma = g\Delta\mu$
- ▶ Наиболее распространен случай, когда поток пропорционален движущей силе $g = \Delta\mu/\alpha$
- ▶ В этом случае производство энтропии квадратично зависит от потока $\sigma = g^2\alpha$

Производство энтропии при теплообмене

- ▶ Потоки теплоты в кубе и дефлегматоре пропорциональны разности температур

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

Производство энтропии за счет тепловых процессов в кубе и дефлегматоре равно

$$\sigma_q = q \left[\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_+} + \frac{1}{T_-} - \frac{1}{T_D} \right] = q^2 \left[\frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} \right], \quad (7)$$

где β_B и β_D — коэффициенты теплопередачи, пропорциональные поверхностям теплообмена.

Производство энтропии при массопереносе

- ▶ Массоперенос в колонне эквимолярен
 $g_1(y, y^0) = -g_2(1 - y, 1 - y^0) = g$
- ▶ Производство энтропии за счет массопереноса равно

$$\sigma_g = \int_{x_B}^{x_D} \frac{1}{T(x)} \{ g_1(y, y^0) [\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y)] + \\ + g_2(1 - y, 1 - y^0) [\mu_2(T, 1 - y) - \mu_2(T, 1 - y^0)] \} dx, \quad (8)$$

- ▶ Химические потенциалы имеют вид
 $\mu_i(T, P, x_i) = \mu_{i0}(P, T) + RT \ln x_i$
- ▶ Выражение (8) можно переписать как

$$\sigma_g = R \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) \ln \frac{y^0(1 - y)}{y(1 - y^0)} dx. \quad (9)$$

Производство энтропии при массопереносе

- ▶ Примем закон массопереноса пропорциональным движущей силе

$$g(y, y^0) = k \frac{[\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y)]}{T}, \quad (10)$$

- ▶ Равенство (8) примет форму

$$\sigma_g(q, g_F) = \frac{2}{k} \int_{x_B}^{x_D} g^2(y, y^0) dx. \quad (11)$$

- ▶ Введем в рассмотрение среднее значение потока

$$\bar{g} = \frac{1}{x_D - x_B} \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx \quad (12)$$

Производство энтропии при массопереносе

- ▶ Справедливо равенство

$$\int_{x_B}^{x_D} [g(y, y^0) - \bar{g}]^2 dx = \frac{k\sigma_g}{2} + (x_D - x_B)\bar{g}^2 - 2\bar{g} \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx. \quad (13)$$

- ▶ Левая часть этого равенства неотрицательна, а третье слагаемое в правой части равно удвоенному значению второго. С учетом этого, разрешив равенство (13) относительно σ_g , получим искомую оценку в форме

$$\sigma_g \geq \frac{2(x_D - x_B)\bar{g}^2}{k}. \quad (14)$$

Производство энтропии при массопереносе

- ▶ Расход пара по высоте колонны постоянен и для общего количества низкокипящего, перешедшего из жидкости в пар, имеем условие материального баланса

$$\int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx = V \left[y^D(x_D) - y^B(x_B) \right] = \frac{q}{r} (x_D - x_B), \quad (15)$$

откуда $\bar{g} = \frac{q}{r}$, а

$$\sigma_g \geq \frac{2(x_D - x_B)q^2}{kr^2}. \quad (16)$$

Область реализуемости колонны бинарной ректификации

$$g_F \leq bq - aq^2, \quad (17)$$

где

- ▶ По известным технологическим коэффициентам

$$a = \left[\frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} + \frac{2(x_D - x_B)}{kr^2} \right] \frac{T_D}{A_G}, \quad (18)$$

$$b = \frac{T_B - T_D}{T_B A_G} = \frac{\eta_k}{A_G}. \quad (19)$$

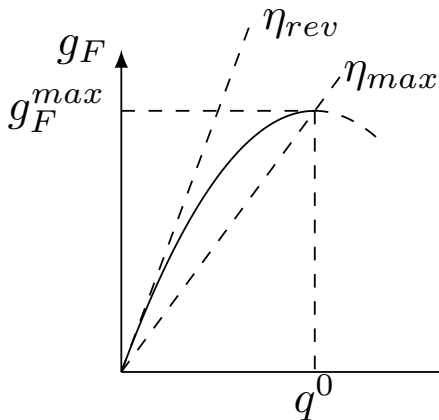
- ▶ По данным эксперимента

$$a = \frac{q_1 g_{F2} - q_2 g_{F1}}{q_1 q_2 (q_1 - q_2)}, \quad b = \frac{g_{F1}}{q_1} + a q_1. \quad (20)$$

Важность факта параметризации границы области реализуемости

- ▶ Позволяет на действующей колонне найти технологические коэффициенты
- ▶ Позволяет найти характеристические коэффициенты по экспериментальным данным
- ▶ Показывает, что КПД колонны в режиме максимальной производительности равен половине обратимого КПД
- ▶ Позволяет управлять колонной через регулирование флегмового числа

Область реализуемости колонны бинарной ректификации



Граница I типа.

Соответствует системам, у которых поток затрат — тепловая энергия

Предельные возможности бинарной ректификации

Максимально целесообразные затраты теплоты (граница рабочей области) и предельная производительность определены через характеристические параметры.

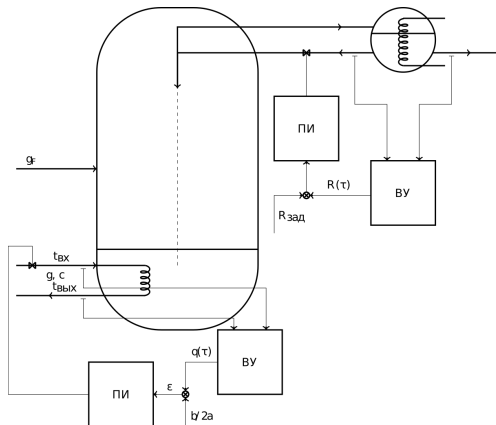
Производительность максимальна при

$$q^0 = \frac{b}{2a} \quad (21)$$

и достигает значения

$$g_F^m = \frac{b^2}{4a}. \quad (22)$$

Система автоматического управления колонной бинарной ректификации



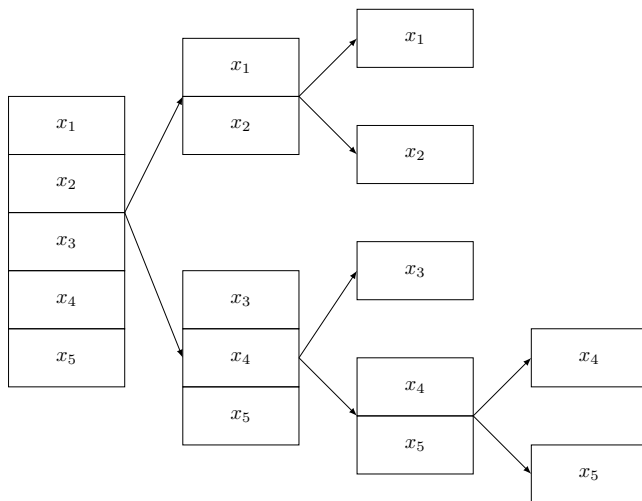
$$R = \frac{b - \sqrt{b^2 - 4ag_F}}{2ag_F x_F r} - 1$$

Задача нахождения оптимального порядка разделения

Дано:

- ▶ Необходимо определить оптимальный порядок разделения смеси из N компонентов ($q = \sum_i q_i \rightarrow \min$)
- ▶ $T_1, T_2, \dots, T_N$ – температуры кипения компонентов, причем $T_i \leq T_j$, если $i < j$
- ▶ $x_1, x_2, \dots, x_N$ – соответствующие мольные доли компонентов в потоке сырья

Порядок разделения смеси



Число возможных схем деления на чистые компоненты равно

$$\frac{[2(N-1)]!}{N!(N-1)!}$$

Разделение трехкомпонентной смеси

Прямой порядок разделения:

- ▶ Сначала отделяют наиболее низкокипящий компонент
- ▶ Суммарные затраты теплоты в обратимом процессе (на моль сырья):

$$q_1 = q_{11} + q_{12} = -\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1} [x_1 \ln x_1 + (x_2 + x_3) \ln(x_2 + x_3)] - \\ -\frac{RT_2T_3}{T_3-T_2} [x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3 - (x_2 + x_3) \ln(x_2 + x_3)] \quad (23)$$

Обратный порядок разделения:

- ▶ Сначала отделяют наиболее высококипящий компонент
- ▶ Суммарные затраты теплоты в обратимом процессе (на моль сырья):

$$q_2 = q_{21} + q_{22} = -\frac{RT_2T_3}{T_3-T_2} [x_3 \ln x_3 + (x_1 + x_2) \ln(x_1 + x_2)] - \\ -\frac{RT_1T_2}{T_2-T_1} [x_2 \ln x_2 + x_1 \ln x_1 - (x_1 + x_2) \ln(x_1 + x_2)] \quad (24)$$

Порядок разделения

- ▶ Знак разности $q_1 - q_2$ определяет порядок разделения
- ▶ Если $q_1 - q_2 < 0$, прямой порядок предпочтительнее
- ▶ Получим:

$$q_1 - q_2 = R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} - \frac{T_2 T_3}{T_3 - T_2} \right) F_{12}(x) = R(K_1 - K_2) F_{12}(x), \quad (25)$$



$$F_{12}(x) = x_2 \ln x_2 - (1 - x_1) \ln(1 - x_1) - (1 - x_3) \ln(1 - x_3) \quad (26)$$

Показано, что $F_{12} > 0$ внутри концентрационного симплекса $x_1 \in (0, 1)$, $x_2 \in (0, 1)$, $x_3 \in (0, 1)$



$$K_1 = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1},$$
$$K_2 = \frac{T_2 T_3}{T_3 - T_2}$$

Температурные коэффициенты

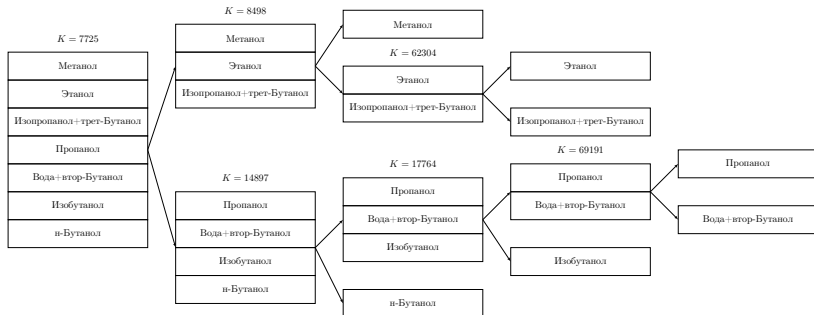
- ▶ Порядок разделения определяется только знаком разности $K_1 - K_2$
- ▶ Температурные коэффициенты подсчитываются при том давлении, которое устанавливают в колонне
- ▶ Порядок разделения, когда на первой ступени выгодно отделять компоненты с $T \leq T_i$, а на второй с $T_i < T \leq T_j$ предпочтительнее если

$$K_i < K_j \Rightarrow \frac{T_i T_{i+1}}{T_{i+1} - T_i} < \frac{T_j T_{j+1}}{T_{j+1} - T_j}$$

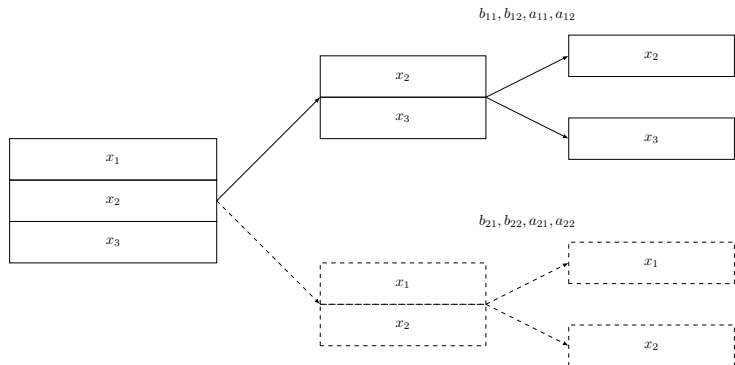
Правило неубывания температурных коэффициентов

- ▶ Чтобы обратимые затраты энергии на разделение многокомпонентной смеси в каскаде бинарных систем термического разделения были минимальны, температурные коэффициенты должны монотонно возрастать от первой к последующим ступеням каскада
- ▶ Если температурные коэффициенты для двух вариантов разделения совпадают или мало отличаются друг от друга, предпочтительнее тот, для которого весовые доли отборов ближе друг к другу
- ▶ В силу того, что КПД в режиме максимальной производительности равен половине обратимого КПД, полученный порядок разделения оптимален для этого режима

Пример найденного порядка разделения



Каскад из двух колонн бинарной ректификации



Условия согласованности

Чтобы максимальной производительности первой колонны по исходной смеси, соответствовала допустимая производительность второй по поступающему на нее двухкомпонентному потоку должны быть выполнены неравенства

- ▶ для прямого порядка разделения

$$\frac{b_{12}^2}{(1 - x_0)a_{12}} \geq \frac{b_{11}^2}{a_{11}}, \quad (27)$$

- ▶ для обратного порядка разделения

$$\frac{b_{22}^2}{(1 - x_2)a_{22}} \geq \frac{b_{21}^2}{a_{21}}. \quad (28)$$

Равенства — условия полной согласованности.

Обобщенные характеристические коэффициенты каскада

Для полностью согласованных колонн граница области реализуемости каскада может быть явно выражена в виде (17). При этом характеристические коэффициенты b равны:

$$b' = \frac{b_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1 - x_0)} \quad (29)$$

для прямого и

$$b'' = \frac{b_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1 - x_2)} \quad (30)$$

для обратного порядка разделения.

Обобщенные характеристические коэффициенты каскада

Для полностью согласованных колонн граница области реализуемости каскада может быть явно выражена в виде (17). При этом характеристические коэффициенты a равны:

$$a' = \frac{a_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1 - x_0)} \quad (31)$$

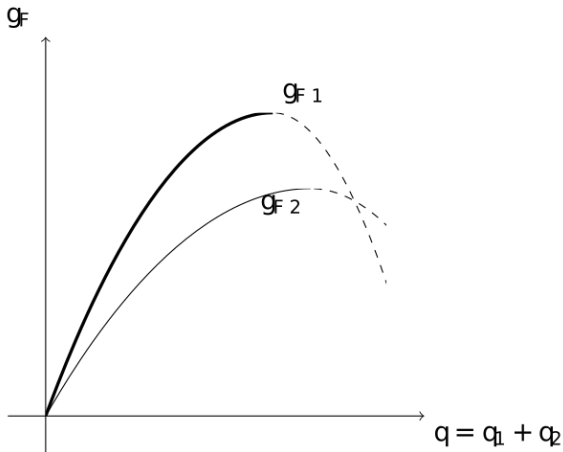
для прямого и

$$a'' = \frac{a_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1 - x_2)} \quad (32)$$

для обратного порядка разделения.

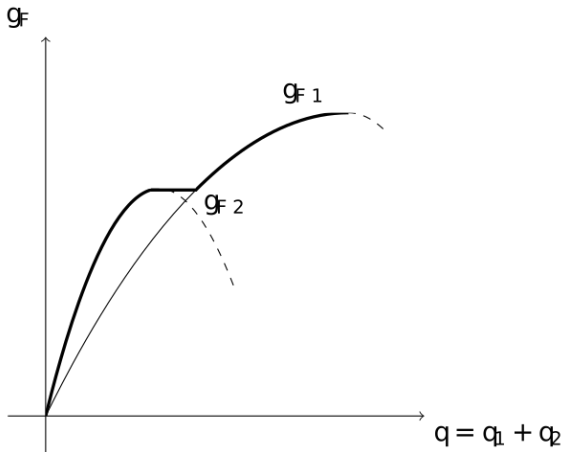
Условия превалирования

Превалирование прямого порядка над обратным



Условия превалирования

Случай, когда оптимальный порядок разделения зависит от производительности



Условия превалирования

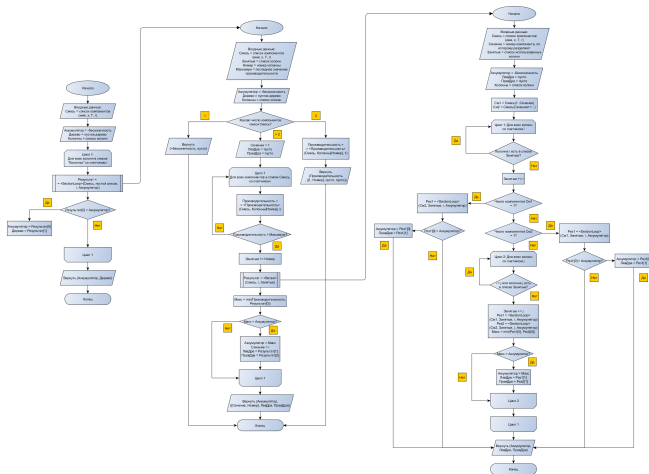
Прямой порядок разделения заведомо выгоднее обратного при одновременном соблюдении двух неравенств:

$$\frac{b_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1 - x_0)} > \frac{b_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1 - x_2)}. \quad (33)$$

и

$$\frac{b_{11}^2 b_{12}}{a_{11} [b_{12} + b_{11}(1 - x_0)]} \geq \frac{b_{21}^2 b_{22}}{a_{21} [b_{22} + b_{21}(1 - x_2)]}. \quad (34)$$

Алгоритм поиска оптимального порядка разделения с учетом необратимости



Механическое разделение смесей

- ▶ Мембраны, центрифуги, циклоны, ...
- ▶ Для смесей, близких к идеальным газам или идеальным растворам, свободная энергия (энергия Гиббса) одного моля i -го компонента в j -ом потоке равна его химическому потенциалу

$$\mu_{ij}(T, P_j, x_{ij}) = \mu_i^0(T, P_j) + RT \ln x_{ij}. \quad (35)$$

Мощность механического разделения

Для непрерывных процессов разделения, производительность которых определена потоком разделяемой смеси g_0 , а температура и давление разделяемой смеси совпадают с температурой и давлением продуктов разделения, обратимой работе соответствует мощность разделения в обратимом процессе:

$$p^0 = Rg_0 T \left[\sum_{j=1}^m \gamma_j \sum_{i=1}^n x_{ji} \ln x_{ji} - \sum_{i=1}^n x_{i0} \ln x_{i0} \right] = g_0 B_1 \quad (36)$$

и

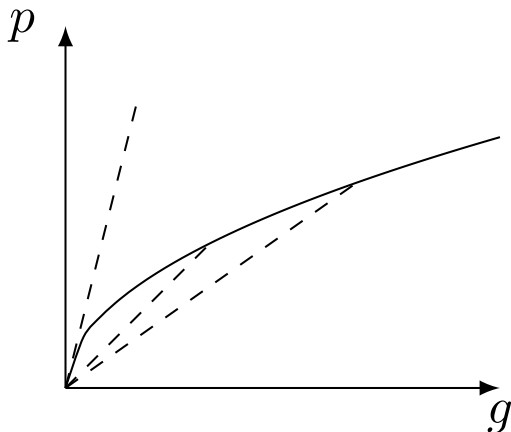
$$p^0 = -Rg_0 T \sum_{i=1}^n x_{i0} \ln x_{i0} = g_0 B \quad (37)$$

при разделении на чистые компоненты. Необратимые затраты равны

$$\Delta p = T\sigma = Tg \frac{\Delta\mu}{T} = \frac{Tg^2}{\alpha} = \frac{Tg_0^2 x_{10}^2}{\alpha}, \quad (38)$$

где α — коэффициент массопереноса

Область реализуемости системы механического разделения



Граница II типа.

Соответствует системам, у которых поток затрат —
механическая работа

Механическое разделение трехкомпонентной смеси

Постановка

$$\Delta p = T g_0^2 \left(\frac{X_1^2}{S_1} + \frac{X_2^2}{S_2} \right) \Rightarrow \min / S_1 + S_2 = S. \quad (39)$$

Решение

$$S_i = S \frac{X_i}{\sum_j X_j}, \quad \Delta p = \frac{T g_0^2}{S} (\sum_j X_j)^2 = g_0^2 D, \quad i, j = 1, 2, \quad (40)$$

где

$$X_{1\nu} = \frac{\sum_{i=1}^{\nu} X_{i0}}{\sqrt{\delta_{\nu+}}}, \quad X_{\nu n} = \frac{\sum_{i=\nu+1}^n X_{i0}}{\sqrt{\delta_{(\nu+1)-}}}, \quad (41)$$

δ — удельные коэффициенты массопереноса. При механическом разделении многокомпонентной смеси выбирается такой порядок, чтобы сумма X на всех ступенях была минимальной.

Теплообмен

Для теплообменника производство энтропии σ может быть выражено через вектор водяных эквивалентов потоков W и вектор их температур T на входе и на выходе системы как:

$$\sigma = \sum_i W_i \ln \frac{T_{if}}{T_{i0}} \quad i = 1, \dots, n. \quad (42)$$

Здесь i — индекс потока, T_{if} и T_{i0} — температуры потока на выходе и на входе в теплообменную систему.

Неравенство

$$\sigma(W, T) \geq \sigma_{min}(q, \alpha)$$

является условием термодинамической реализуемости теплообменной системы. α — коэффициент теплообмена

Условия оптимальной организации теплообмена

Нижняя граница производства энтропии может быть достигнута, если посредством распределения поверхности и тепловой нагрузки между теплообменниками, выбора входных температур и водяных эквивалентов удалось выполнить два условия:

- ▶ Отношение абсолютных температур контактирующих потоков (устройств) в каждой точке должно быть одинаково;
- ▶ Температуры потоков, покидающих теплообменник, должны быть одинаковы.

Двухпоточный теплообмен

Один из контактирующих потоков имеет фиксированную температуру T_0 на входе и водяной эквивалент W_0 , а температура холодного потока T для каждого элемента l поверхности контакта подлежит выбору. Изменение температуры горячего потока определяется уравнением:

$$\frac{dT_0}{dl} = -\frac{q(T_0, T)}{W_0}; \quad T_0(0) = T_0^0. \quad (43)$$

Общую поверхность аппарата обозначим через L .
Производство энтропии

$$\sigma = \int_0^L q(T_0, T) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) dl \rightarrow \min_T, \quad (44)$$

при этом фиксируем L и тепловую нагрузку

$$\int_0^L q(T_0, T) dl = \bar{q}. \quad (45)$$

Двухпоточный теплообмен

Когда поток теплообмена пропорционален разности температур

$$q = \alpha(T_0 - T), \quad (46)$$

в любом сечении

$$\begin{cases} \frac{T}{T_0} = \text{const} = m^0, \\ q(T_0) = \alpha T_0(1 - m^0), \end{cases} \quad (47)$$

где

$$m^0(\bar{q}, \bar{\alpha}) = 1 + \frac{W}{\bar{\alpha}} \ln \left(1 - \frac{\bar{q}}{WT_0^0} \right) = 1 + \frac{\sigma_0}{\bar{\alpha}}. \quad (48)$$

Двухпоточный теплообмен

Минимальная диссипация

$$\sigma_{min} = \frac{\sigma_0^2}{\sigma_0 + \bar{\alpha}}. \quad (49)$$

Условие реализуемости теплообменника

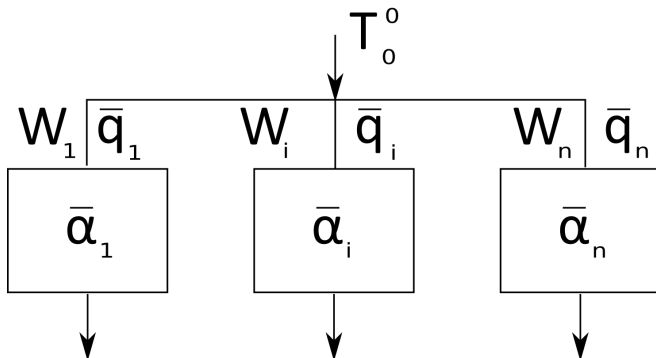
$$\bar{\alpha} \geq - \frac{W_x W \ln \left(1 - \frac{\bar{q}}{W T_0^0} \right) \ln \left(1 + \frac{\bar{q}}{W_x T_x^0} \right)}{W \ln \left(1 - \frac{\bar{q}}{W T_0^0} \right) + W_x \ln \left(1 + \frac{\bar{q}}{W_x T_x^0} \right)} \quad (50)$$

Распределение поверхностей теплообмена

$$\bar{\alpha}_i^* = \bar{\alpha} \frac{\sigma_{0i}}{\sum_i \sigma_{0i}} \quad (51)$$

$\bar{\alpha}$ — суммарный коэффициент теплопереноса

Многопоточный теплообмен. Параллельная структура



Многопоточный теплообмен. Параллельная структура

Постановка

$$\bar{\sigma}_0 = \sum_i \sigma_{0i} = \sum_i W_i \ln \left(1 - \frac{\bar{q}_i}{W_i T_0^0} \right) \rightarrow \min_{\bar{q}_i} \quad (52)$$

при условии $\sum_i \bar{q}_i = \bar{q}$. В данном случае $\bar{q}_i$ надо выбирать так, чтобы все температуры потоков на выходе были одинаковы.

$$\bar{T}_{0i} = T_0^0 - \frac{\bar{q}_i}{W_i} = \text{const} = \bar{T}_0, \quad (53)$$

Температура

$$\bar{T}_0 = T_0^0 - \frac{\bar{q}}{\sum_i W_i}, \quad (54)$$

а оптимальная нагрузка

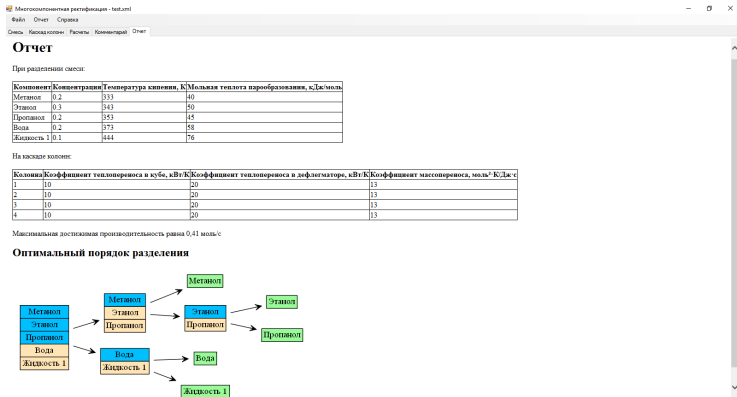
$$\bar{q}_i^* = \bar{q} \frac{W_i}{\sum W_i}. \quad (55)$$

Главы диссертации

1. Обзор методов оптимизационной термодинамики и построения множеств достижимости в классе необратимых процессов
2. Множество реализуемых режимов колонны бинарной ректификации
3. Множество реализуемых режимов каскада из двух колонн бинарной ректификации и оптимальная последовательность разделения многокомпонентной смеси
4. Множество реализуемых режимов и выбор последовательности разделения для механических систем
5. Условия термодинамической реализуемости и оптимизация процессов теплообмена

- ▶ Сукин И.А., Цирлин А.М., Алимова Н.А. Минимизация затрат энергии в системах охлаждения суперкомпьютеров // Известия Московского государственного технического университета МАМИ. 2013. Т. 2. № 3 (17). С. 171–181
- ▶ Цирлин А.М., Сукин И.А. Область реализуемых нагрузок бинарной ректификации и последовательность разделения трехкомпонентной смеси // Теоретические основы химической технологии. - 2014. - Т. 48, № 6. - С. 616–627.
- ▶ 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. Т. 39. № 1. С. 13–25.
- ▶ Цирлин А.М., Балунов А.И., Сукин И.А. Оценки затрат энергии на разделение многокомпонентных смесей в термических системах. Выбор последовательности разделения // Теоретические основы химической технологии. 2016. Т. 50. № 3
- ▶ Цирлин А.М., Сукин И.А. Область реализуемости колонны бинарной ректификации и автоматическая оптимизация ее режима // Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. №1. С. 81–84
- ▶ Математические методы в технике и технологиях XXVIII / ЯГТУ — 2–4 июня 2015, Ярославль

Программа для расчета оптимального порядка разделения



Спасибо за внимание!