

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ПЕРЕНОСА

УДК 536.755

А. М. Цирлин, И. А. Сукин, Б. Андресен

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МНОГОСТУПЕНЧАТЫХ
МЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ

С позиций термодинамики при конечном времени рассмотрены предельные возможности механических систем разделения. Получены оценки снизу затрат энергии для систем разделения, имеющих заданную производительность. Показано, что эти затраты не стремятся к нулю при стремлении к единице концентрации одного из компонентов разделяемой смеси. Полученные оценки использованы для анализа многоступенчатых систем разделения с рециклами и, в частности, систем разделения изотопов. Для таких систем найдены соотношения между потоками, поверхностями контакта и номером ступени, вытекающие из условий минимальной диссипации, в предположении постоянства коэффициента обогащения. Получено условие оптимальности порядка разделения многокомпонентных смесей в механических системах.

Ключевые слова: многокомпонентные смеси, многоступенчатые механические системы разделения, область реализуемости, поверхность контакта, производство энтропии, разделение изотопов.

Введение. Несмотря на то, что первые работы по оптимизационной термодинамике (термодинамике при конечном времени) были опубликованы в начале 60-х годов прошлого века и с тех пор этот раздел необратимой термодинамики активно развивался [1], возможности оптимизационной термодинамики и ее приложения к технологическим системам далеко не исчерпаны.

Работа о форме цикла тепловой машины, для которого ее мощность максимальна, была опубликована во Франции еще в конце девятнадцатого столетия. Но только с развитием атомной энергетики эта задача приобрела практическую важность и, начиная с известной статьи И. И. Новикова в журнале "Атомная энергетика" [2], огромное число исследований было посвящено предельным возможностям и оптимальным циклам тепловых, а позднее и холодильных машин. Позднее, в значительной степени благодаря усилиям школ С. Берри в США и Л. Розоноэра в России, задачи о предельных возможностях термодинамических систем разной природы с ненулевыми потоками были осознаны как отдельная область термодинамики.

Значительную часть энергии человечество тратит на процессы разделения. Эти процессы очень разнообразны по характеру используемой энергии и по конструктивному исполнению. Абсорбционно- и адсорбционно-десорбционные циклы, ректификация, выпаривание, сушка и зонная плавка используются для разделения тепловой энергии и поэтому классифицируются как термические процессы. При центрифугировании и мембранном разделении используют механическую энергию, поэтому эти процессы называют механическими. Бошнякович [3] указывал, что наибольшие непроизводительные потери энергии в промышленности приходятся на химические и металлургические процессы. Например, на разделение нефти тратится примерно шесть процентов заключенной в ней энергии.

Анализ потерь энергии в указанных отраслях производят с использованием понятия эксергии [4]. Эксергитический подход позволяет найти потери от необратимости в спроектированной или действующей системе и провести сравнение систем по величине этих потерь, но ничего не говорит о том, как и до какого

Институт программных систем РАН. 152020, Ярославская обл., с. Веськово, ул. Петра Первого, 4а; э-почта: tsirlin@sarc.botik.ru. Поступила 25.08.2020.

предела можно сократить необратимые потери с учетом ограничений на размеры аппаратов и их производительность и как организовать процесс так, чтобы свести эти потери к минимуму.

Оценку минимальной энергии, необходимой для разделения смеси того или иного состава, можно получить с помощью методов обратимой термодинамики, однако эти оценки очень грубы и не учитывают кинетические факторы (законы и коэффициенты тепло- и массопереноса, производительность системы). В ряде случаев необратимые оценки не только количественно, но и качественно отличаются от обратимых. Так, для "бедных" смесей, т. е. смесей, в которых концентрация одного из компонентов близка к единице, необратимая оценка в отличие от обратимой стремится не к нулю, а к конечному пределу, зависящему от кинетических коэффициентов. Этот факт находит подтверждение в реальных аппаратах, где для "бедных" смесей, например, в процессах разделения изотопов урана, фактические затраты энергии превосходят их обратимые оценки в тысячи раз [5] (вспомним, как трудно найти иголку в стоге сена).

Термодинамические балансы (материальный, энергетический и энтропийный) механических и термических систем разделения различны, поскольку в первом случае поток затрачиваемой энергии не сопряжен с потоком энтропии и не входит в энтропийный баланс системы. Обычно процессы в механических системах можно считать изотермическими. В термических системах поток энергии подводится к системе при одной температуре, а отводится при другой и сопряжен с подводом и отводом энтропии. Необратимые потери, связанные с подводом и отводом теплоты, уменьшают работу разделения, так что для термических процессов разделения производительность с ростом потоков теплоты достигает максимума, а затем уменьшается.

Учет и минимизация необратимости позволяют не только получить оценку для минимальных затрат теплоты при фиксированной производительности, но и найти термодинамический предел производительности, выше которого она быть не может при любых затратах теплоты. Зависимость максимальной производительности процесса от затрат энергии или минимальных затрат энергии от производительности представляет собой термодинамическую границу множества реализуемых режимов процесса (множество реализуемости).

Цель настоящей работы — получение оценки снизу работы разделения смеси в механических многоступенчатых системах, таких как диффузионные системы разделения изотопов и системы разделения изотопов, использующие центрифуги, с учетом факторов необратимости, построение для них множества реализуемости и получение правила выбора порядка разделения многокомпонентных смесей, минимизирующего затраты энергии, на основе общей методологии термодинамики при конечном времени [6–12]. Подобные задачи решаются в два этапа: 1) выражают искомые оценки интенсивности потоков через производство или прирост энтропии с использованием уравнений термодинамических балансов по веществу, энергии и энтропии, 2) находят минимально возможное производство энтропии σ_{\min} как функцию интенсивности потоков при заданных ограничениях на поверхности тепло- и массообмена и на интенсивность некоторых потоков. Подстановка найденных зависимостей в уравнения термодинамических балансов определяет границу возможностей термодинамической системы.

Множество реализуемости механических систем разделения. *Допущения и постановка задачи.* Рассмотрим первоначально обратимый изотермический процесс разделения смеси и будем предполагать, что смесь и ее компоненты близки по своим свойствам к идеальным газам. С учетом этого предположения химический потенциал i -го компонента будет иметь вид

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

где C_i — концентрация i -го компонента, T и P — температура и давление в системе.

Предположим, что температура и давление в системе до и после окончания процесса разделения одинаковы и система адиабатически изолирована (тепло не подводится и не отводится). Работа разделения смеси в такой системе при сколь угодно медленном протекании процесса равна изменению свободной энергии смеси (энергии Гиббса), т. е. для одного моля смеси, суммарному приращению ее

химических потенциалов [3]. Эта работа может быть выражена через начальную концентрацию смеси $C^0 = (C_1^0, \dots, C_i^0, \dots, C_n^0)$ и концентрацию смеси в тех двух подсистемах, куда она поступила после разделения: $C_1 = (C_{11}, \dots, C_{1i}, \dots, C_{1n})$ и $C_2 = (C_{21}, \dots, C_{2i}, \dots, C_{2n})$.

Пусть доля смеси, поступающая в первую подсистему, равна γ , а доля смеси, поступающая во вторую подсистему, равна $1 - \gamma$. Тогда изменение молярной энергии смеси будет равно

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

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

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

то слагаемые μ_{0i} и $RT \ln P$ сократятся и выражение (2) примет вид

$$\Delta A_0 = RT \sum_{i=1}^n (\gamma C_{1i} \ln C_{1i} + (1 - \gamma) C_{2i} \ln C_{2i} - C_{0i} \ln C_{0i}) . \quad (4)$$

Доля отбора смеси связана с концентрациями потоков как

$$\gamma = \frac{C_{0i} - C_{2i}}{C_{1i} - C_{2i}} . \quad (5)$$

При полном разделении смеси, когда в каждую из подсистем отбирается один ее компонент и его доля и концентрация равны $\gamma_i = C_{0i}$ и $C_{ii} = 1$, по формуле (4) может быть рассчитана работа разделения смеси на чистые компоненты в обратимом процессе (обратимая работа разделения Гиббса):

$$A_0 = RT \sum_{i=1}^n C_{0i} \ln C_{0i} . \quad (6)$$

Из сравнения (4) и (6) следует, что обратимая работа неполного разделения смеси равна разнице между обратимой работой полного разделения исходной смеси и средней обратимой работе полного разделения смеси в подсистемах 1 и 2 с весами γ и $1 - \gamma$:

$$\Delta A_0 = A_0 - \gamma A_{01} - (1 - \gamma) A_{02} . \quad (7)$$

Найденные таким образом затраты энергии на разделение смеси представляют обратимую оценку снизу фактических затрат энергии. Для разделения смеси из двух компонентов (бинарной смеси) эта оценка зависит от концентрации C^0 одного из компонентов в исходной смеси так, как показано на рис. 1 (кривая A_0).

Пример 1. Подсчитаем обратимые затраты энергии на разделение бинарной смеси с $N = 3$, в которой начальные концентрации компонентов равны $C_{01} = 0.2$ и $C_{02} = 0.8$ при температуре $T = 300$ К на две части, в одной из которых концентрация первого компонента C_{11} равна 0.1, а в другой концентрация этого компонента равна $C_{21} = 0.9$. Из условия материального баланса

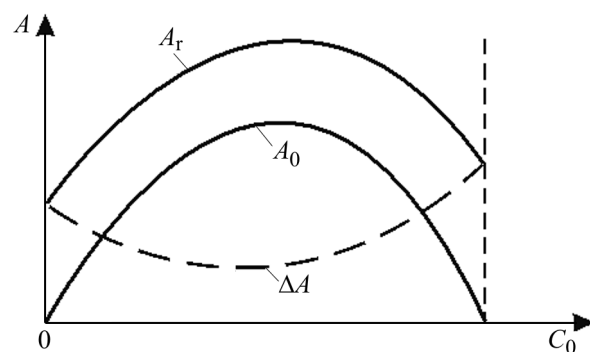


Рис. 1. Зависимость обратимой A_0 и необратимой A_r оценок минимальной работы разделения бинарной смеси от концентрации одного из компонентов

имеем $\gamma = 0.875$. С учетом того, что концентрации второго компонента до разделения и после разделения определяются как $C_{j2} = 1 - C_{j1}, j = 0, 1, 2$, и $R = 8.29 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$, получаем по формулам (6) и (7), умножив мольную работу разделения на три, $\Delta A_0 = 1321 \text{ Дж}$. В этом случае обратимая работа разделения смеси на чистые компоненты составит $A_0^0 = 3745 \text{ Дж}$.

Обратимые оценки не учитывают кинетические факторы (коэффициенты тепло- и массопереноса, интенсивности потоков). Они зависят лишь от состава смеси до и после разделения. Между тем, учет указанных факторов приводит к необратимости процессов, а следовательно, к росту энергетических затрат. Работа разделения смеси в необратимом изотермическом процессе в адиабатически изолированной системе может быть выражена через обратимую работу A_0 и прирост энтропии системы ΔS с использованием формулы Стодолы [3]

$$A_r = A_0 + T\Delta S = A_0 + \delta A, \tag{8}$$

где T — температура окружающей среды. Если от количеств перейти к потокам, то мощность, затрачиваемая на разделение смеси в такой системе будет определяться как

$$p_r = p_0 + T\sigma, \tag{9}$$

где σ — производство энтропии в системе, p_0 — обратимая мощность. Понятие обратимой мощности требует пояснений, поскольку в обратимых процессах интенсивность потоков сколь угодно мала. Однако можно понимать под обратимыми потоками потоки, для которых связанное с ними производство энтропии сколь угодно мало. Это соответствует сколь угодно большим коэффициентам тепло- и массообмена. Поэтому обратимая мощность — это мощность, затрачиваемая на разделение смеси в системе сколь угодно больших размеров с пропорциональными этим размерам кинетическими коэффициентами.

Зависимость δA от параметров исходной смеси и продолжительности процесса. Чтобы оценить затраты энергии на разделение смеси в классе необратимых процессов, необходимо найти минимальный прирост энтропии или минимальное производство энтропии при заданной продолжительности процесса или заданной интенсивности потоков и при заданных коэффициентах тепло- и массообмена и воспользоваться формулами (8) и (9).

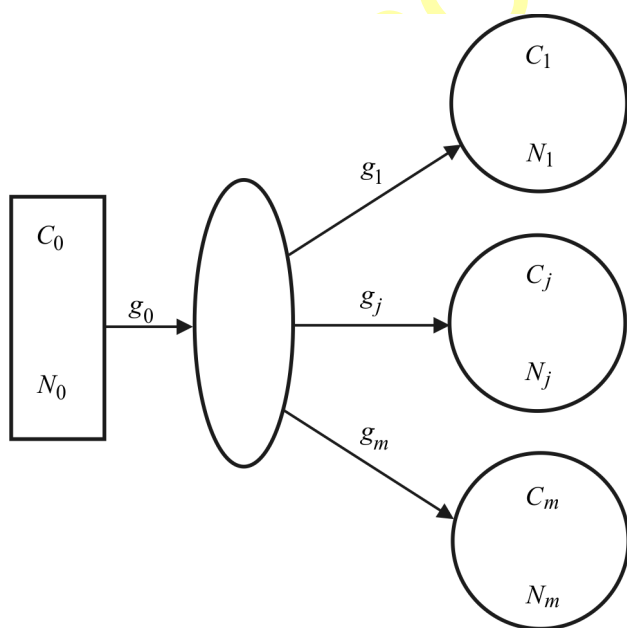


Рис. 2. Схема разделения смеси на m подсистем

Рассмотрим расчетную схему (рис. 2), представляющую исходную смесь и m подсистем, куда направляются потоки после разделения, а также устройство, которое реализует процесс разделения (будем называть его "рабочим телом"). Рабочее тело получает извне энергию и создает потоки вещества. Предположим, что состав и общее число молей смеси в начале процесса ее разделения C_0 и N_0 , состав смеси в каждой j -ой подсистеме C_j в конце процесса, число молей, поступающих в каждую подсистему, N_j и продолжительность процесса τ заданы и удовлетворяют условиям материального баланса (3). Движущей силой, создающей потоки вещества, является разность химических потенциалов между рабочим телом и исходной смесью и между рабочим телом и подсистемами. В изотермическом процессе можно управлять величиной химического потенциала, изменяя давление.

Разделение на два потока. Для простоты будем рассматривать только две подсистемы и бинарную смесь. Состав смеси во второй подсистеме полностью определен ее начальным составом и составом отделяемого потока, полученным в первой подсистеме. Сумма концентраций двух веществ в каждой подсистеме равна единице: $C_2 = 1 - C_1$. Определим разности химических потенциалов для i -го вещества:

$$\Delta\mu_{0i} = (\mu_{0i} - \mu_{0i}^w), \quad \Delta\mu_{1i} = (\mu_{1i}^w - \mu_{1i}), \quad i = 1, 2,$$

где μ_{0i}^w и μ_{1i}^w — химические потенциалы рабочего тела на границах его контакта с резервуаром и подсистемой. Прирост энтропии, связанный с созданием потока, поступающего из резервуара в первую подсистему, равен

$$\Delta S_{01} = \frac{1}{T} \int_0^\tau \sum_{i=1}^2 (g_{0i} \Delta\mu_{0i} + g_{1i} \Delta\mu_{1i}) dt. \quad (10)$$

Параметры рабочего тела за цикл не изменяются, поэтому выполняется условие

$$\int_0^\tau g_{0i} dt = \int_0^\tau g_{1i} dt, \quad i = 1, 2. \quad (11)$$

Общее количество i -го вещества, переданного за время τ в подсистему, задано и равно произведению числа молей $N(\tau)\gamma$, переданных в подсистему, на концентрацию $C_{1i}(\tau)$.

Оптимальное решение. Задача о минимуме ΔS_1 в случае выполнения условия (11) при $g_{0i} \geq 0$ и $g_{1i} \geq 0$ сводится к задаче оптимального управления, поскольку μ_1 зависит от концентрации C_1 смеси в подсистеме, а та, в свою очередь, изменяется в зависимости от состава и интенсивности потока $g_1(t)$. Однако эта задача существенно упрощается в том распространенном случае, когда разности химических потенциалов $\Delta\mu_{0i}$ и $\Delta\mu_{1i}$ однозначно связаны с потоками g_{0i} и g_{1i} соответственно. Во всех случаях, когда процессы близки к равновесию, потоки пропорциональны движущим силам (кинетика Онсагера). В более общем случае имеем

$$\frac{\Delta\mu_{0i}}{T} = \varphi_{0i}(g_{0i}), \quad \frac{\Delta\mu_{1i}}{T} = \varphi_{1i}(g_{1i}), \quad \frac{d\varphi}{dg} > 0.$$

Задача (10), (11) распадается на подзадачи

$$\Delta S_i = \frac{1}{T} \int_0^\tau \sigma_i(g_i) dt \rightarrow \min \int_0^\tau g_i dt = N_i C_{1i}, \quad v = 0, 1, \quad i = 1, 2, \quad (12)$$

где $\sigma_i = \sum_v g_{vi} \varphi_{vi}(g_{vi})$ — производство энтропии. На оптимальном решении задачи (12) ее функция Лагранжа

$$L = \sum_i (\sigma_i(g_i) + \lambda g_i)$$

стационарна по g_i . Функция σ_i выпукла вниз по g_i , поскольку представляет собой произведение расхода вещества на движущую силу φ_i , которая монотонно возрастает с ростом g_i . По этой причине L имеет единственный минимум, а оптимальный расход g_i постоянен и равен $N C_i \gamma / \tau$ для любой зависимости $\varphi_i(g)$, возрастающей с ростом расхода.

Рассмотрим кинетику Онсагера, когда поток массопереноса пропорционален термодинамической движущей силе, т. е. разности химических потенциалов, деленной на температуру T . В этом случае

$$g_i = k_i \frac{\Delta\mu_i}{T} \Rightarrow \varphi_i = \frac{g_i}{k_i}. \quad (13)$$

Для изотермических процессов в мембранных системах и смесях идеальных газов разность химических потенциалов i -го компонента равна логарифму отношения его парциальных давлений по обе стороны

мембраны. В системах центрифугирования различие давлений создают центробежные силы, зависящие от скорости вращения центрифуг и молекулярного веса компонентов [13, 14]. И в том, и в другом случае значения эффективных коэффициентов массопереноса, определяемых как отношение потока массопереноса к разности логарифмов давлений, могут быть найдены по данным эксперимента.

Минимальный прирост энтропии, соответствующий зависимости (13), равен

$$\Delta S^{\min} = \sum_i \Delta S^{\min_i} = \frac{\tau}{T} \sum_i \sigma_i \left(\frac{NC_i\gamma}{\tau} \right), \quad (14)$$

и минимальная работа разделения для первой подсистемы определяется соотношением

$$A_{1\min} = A_0 N \gamma + \tau \sum_i \sigma_i \left(\frac{NC_i\gamma}{\tau} \right). \quad (15)$$

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

Для процесса, протекающего в окрестности равновесия, когда потоки подчиняются кинетике Онсагера (13), из (15) следует, что для первой подсистемы

$$A_{1\min} = A_{10} N \gamma + \tau \sum_{i=1}^2 g_i^2 \left(\frac{1}{k_{0i}} + \frac{1}{k_{1i}} \right) = A_{10} N \gamma + \frac{1}{\tau} \sum_{i=1}^2 \frac{N^2 \gamma^2 C_i^2}{\bar{k}_i}, \quad (16)$$

где эквивалентный коэффициент массопереноса по i -му компоненту равен

$$\bar{k}_i = \frac{k_{0i} k_{1i}}{k_{0i} + k_{1i}}. \quad (17)$$

Выражение (16) можно представить в виде

$$A_{1\min} = A_{10} N(\tau) \gamma + \frac{N^2 \gamma^2}{\tau} \sum_{i=1}^2 \frac{C_{1i}^2(\tau)}{\bar{k}_{1i}}, \quad (18)$$

где молярная обратимая работа разделения равна

$$A_{10} = RT \sum_{i=1}^2 [C_{1i}(\tau) \ln C_{1i}(\tau) - C_{0i} \ln C_{0i}]. \quad (19)$$

Совершенно аналогично для второй подсистемы получаем соотношение

$$A_{2\min} = A_{20} N(\tau)(1 - \gamma) + \frac{N^2(1 - \gamma)^2}{\tau} \sum_{i=1}^2 \frac{C_{2i}^2(\tau)}{\bar{k}_{2i}}, \quad (20)$$

где молярная обратимая работа разделения равна

$$A_{20} = RT \sum_{i=1}^2 [C_{2i}(\tau) \ln C_{2i}(\tau) - C_{0i} \ln C_{0i}]. \quad (21)$$

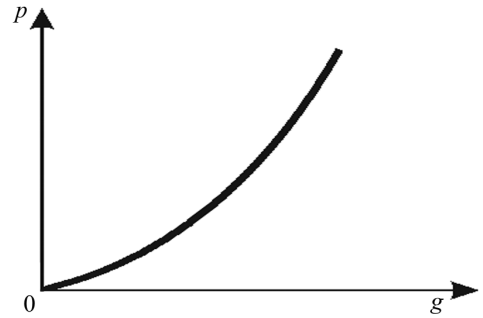
При этом $C_{1i}\gamma + C_{2i}(1 - \gamma) = C_{0i}$, $i = 1, 2$. Суммарная необратимая работа разделения определяется как

$$\delta A = \frac{N^2}{\tau} \left[\gamma^2 \sum_{i=1}^2 \frac{C_{1i}^2(\tau)}{\bar{k}_{1i}} + (1 - \gamma)^2 \sum_{i=1}^2 \frac{C_{2i}^2(\tau)}{\bar{k}_{2i}} \right], \quad 0 < C_{0i} < 1, \quad i = 1, 2, \quad (22)$$

и равна нулю при $C_{0i} = 1$, $i = 1, 2$. Она представлена на рис. 1.

Переходя от количеств к потокам, получаем выражение для мощности разделения бинарной смеси на два потока в необратимом процессе в форме квадратичной параболы:

Рис. 3. Вид множества реализуемости для механических систем разделения



$$p_{\min} = A_0 g + g^2 \left[\gamma^2 \sum_{i=1}^2 \frac{C_{1i}^2}{\bar{k}_{1i}} + (1 - \gamma)^2 \sum_{i=1}^2 \frac{C_{2i}^2}{\bar{k}_{2i}} \right] = c g + d g^2. \quad (23)$$

Для определенности будем предполагать, что поток в первую подсистему обогащен целевым компонентом с концентрацией C_{11} , при этом $\bar{k}_{11} > \bar{k}_{12}$ (условие обогащения). Коэффициенты параметризованной границы множества реализуемости определяются как

$$c = A_0 = RT \sum_{i=1}^2 [\gamma C_{1i} \ln C_{1i} + (1 - \gamma) C_{2i} \ln C_{2i} - C_{0i} \ln C_{0i}], \quad d = \gamma^2 \sum_{i=1}^2 \frac{C_{1i}^2}{\bar{k}_{1i}} + (1 - \gamma)^2 \sum_{i=1}^2 \frac{C_{2i}^2}{\bar{k}_{2i}}. \quad (24)$$

Некоторые коэффициенты массопереноса могут быть близки к нулю (компонент неотделим от смеси) или к бесконечности (создание потока компонента не требует затрат мощности). Реализуемы только те процессы, затраты мощности в которых не ниже затрат мощности, вычисленных по формуле (23). Реализуемые процессы лежат выше границы, показанной на рис. 3.

Обратимый КПД процесса (число молей разделяемой смеси на единицу затрачиваемой энергии) определяется как $\eta^0 = 1/c$. КПД необратимого процесса равен

$$\eta = \frac{g}{p} = \frac{1}{c + d g}. \quad (25)$$

Отметим, что подсчитанная по формуле (18) необратимая оценка молярной работы разделения не непрерывна. Она равна нулю для случая, когда концентрация одного из компонентов нулевая, но при сколь угодно малой концентрации любого компонента (для "бедных" смесей) принимает конечное значение (кривая A_T на рис. 1), поэтому неточность обратимых оценок для таких смесей особенно велика.

Тот факт, что зависимость производительности системы от затрат энергии близка к квадратичной параболе, позволяет найти коэффициенты c и d по данным эксперимента и использовать полученную зависимость при решении задачи оптимизации структуры системы разделения, состоящей из нескольких подсистем.

Многоступенчатые механические системы. Разделение изотопов. Во многих случаях процесс разделения смеси реализуется в системе последовательных взаимосвязанных ступеней. На каждой ступени поступающий в нее поток смеси разделяется на поток, обогащенный целевым компонентом, и поток, обедненный целевым компонентом. Если поток сырья подается на вход такой многоступенчатой системы, то обогащенный поток, поступающий на каждую следующую ступень, будет уменьшаться и производительность системы по потоку с заданной концентрацией целевого компонента будет очень малой, а его концентрация в отходящих обедненных потоках будет превышать концентрацию в сырье. Поэтому обедненный поток после каждой ступени поступает в рецикл, а поток сырья подается не на начальную, а на промежуточную ступень каскада. Структура такой многоступенчатой системы показана на рис. 4.

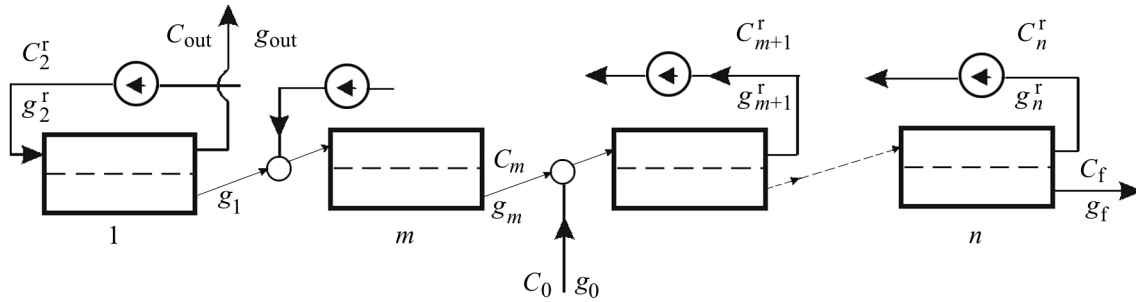


Рис. 4. Структура многоступенчатой механической системы разделения

Будем предполагать заданными составы потока сырья и выходных потоков C^0 , C_f и C_{out} , а значит, и степень их обогащения, определяемую как отношение концентрации целевого компонента к концентрации оставшегося компонента в бинарной смеси: $x(C) = \frac{C}{1-C}$. Условия минимума диссипации требуют, чтобы потоки, смешивающиеся в точке подачи сырья и в точках ввода рециркулирующих потоков, имели одинаковый состав (условие однородности смешения). Для бинарных смесей это требование можно выполнить точно, а для многокомпонентных лишь приближенно.

Запишем уравнения материального баланса для j -ой ступени с учетом условия однородности смешения:

$$g_j + g_j^r = g_{j-1} + g_{j+1}^r, \quad g_j C_j + g_j^r C_{j-2} = (g_{j-1} + g_{j+1}^r) C_{j-1}, \quad (26)$$

$$C_{j-1} = C_{j+1}^r, \quad C_m = C_{m+2}^r = C^0, \quad j = 2, \dots, m, m+2, \dots, n-1.$$

Питание вводится в систему между ступенями m и $m+1$, обедненный поток (отвал) выводится после первой ступени, а целевой обогащенный поток — после n -ой ступени. Подобно ректификации, секцию системы, предшествующую вводу питания, называют исчерпывающей, а секцию за вводом питания — укрепляющей. Из условий (26) для исчерпывающей секции вытекают рекуррентные соотношения

$$g_{j+1}^r = g_j^r \frac{C_j - C_{j-2}}{C_j - C_{j-1}} - g_{j-1}, \quad g_j = g_j^r \frac{C_{j-1} - C_{j-2}}{C_j - C_{j-1}} \quad (27)$$

с крайними условиями для $j = 1$

$$g_{j-1} = 0, \quad C_j^r = C_{out}, \quad g_j^r = g_{out} = (1-\gamma)g_0.$$

С учетом этих условий имеем соотношения

$$g_2^r = g_{out} \frac{C_1 - C_{out}}{C_1 - C_2^r}, \quad g_1 = g_{out} \frac{C_2^r - C_{out}}{C_1 - C_2^r}. \quad (28)$$

Для укрепляющей секции из (27) получаем

$$g_j^r = g_j \frac{C_j - C_{j-1}}{C_{j-1} - C_{j-2}}, \quad g_{j-1} = g_j^r \frac{C_j - C_{j-2}}{C_j - C_{j-1}} - g_{j+1}^r. \quad (29)$$

Для $j = n$ имеем крайние условия $C_n = C_f$, $g_n = g_f = \gamma g_0$ и $g_{n+1}^r = 0$, откуда следуют выражения

$$g_n^r = g_f \frac{C_f - C_{n-1}}{C_{n-1} - C_{n-2}}, \quad g_{n-1} = g_f \frac{C_f - C_{n-2}}{C_{n-1} - C_{n-2}}. \quad (30)$$

В качестве показателя разделительной способности ступени используют коэффициент разделения, равный отношению степеней обогащения на выходе и входе ступени: $\alpha_j = x_j/x_{j-1}$. Его считают одинаковым для каждой ступени и при этом условии ищут конфигурацию системы. Концентрация целевого компонента однозначно зависит от степени обогащения:

$$C(x_j) = \frac{x_j}{1+x_j}, \dots, C(\alpha^v x_j) = \frac{\alpha^v x_j}{1+\alpha^v x_j}, \dots \quad (31)$$

Распределение площади мембран или числа единичных аппаратов между отдельными ступенями. Поскольку потоки и составы продуктов разделения меняются от ступени к ступени, то и площадь мембран должна изменяться. В практике изменяют число параллельно включенных единичных аппаратов (центрифуг) на каждой ступени разделения. Выразим производство энтропии σ_j на каждой ступени через потоки, концентрации компонентов и коэффициенты массопереноса. При этом будем предполагать, что для целевого компонента на каждой ступени коэффициент массопереноса равен

$$\bar{K}_{1j} = S_j k_1, \quad \bar{K}_{2j} = S_j k_2,$$

где k_1, k_2 — удельные коэффициенты массообмена по каждому компоненту, а S_j — площадь мембраны или число стандартных единичных аппаратов (центрифуг) на j -ой ступени. Тогда производство энтропии для потока, пропорционального разности химических потенциалов, будет определяться соотношением

$$\sigma_j = \frac{g_j^2}{S_j} \left[\frac{C_j^2}{k_1} + \frac{(1-C_j)^2}{k_2} \right]. \quad (32)$$

Для сокращения записи введем обозначение для "квадрата приведенного потока"

$$M_j = g_j^2 \left[\frac{C_j^2}{k_1} + \frac{(1-C_j)^2}{k_2} \right] \quad (33)$$

и решим задачу о таком распределении суммарной поверхности или суммарного количества единичных аппаратов S между ступенями, для которого

$$\sigma = \sum_j \sigma_j = \sum_j \frac{M_j}{S_j} \rightarrow \min / \sum_j S_j = S. \quad (34)$$

Функция Лагранжа этой задачи определяется выражением

$$L = \sum_j \left(\frac{M_j}{S_j} + \lambda S_j \right).$$

Из условий ее стационарности получаем

$$S_j^* = S \frac{\sqrt{M_j}}{\sum_{v=1}^n \sqrt{M_v}}, \quad \frac{S_j^*}{S_{j-1}^*} = \sqrt{\frac{M_j}{M_{j-1}}}, \quad j = 1, \dots, n. \quad (35)$$

После подстановки условий (35) в выражение для производства энтропии (34) получаем

$$\sigma^* = \frac{1}{S} \left(\sum_j \sqrt{M_j} \right)^2. \quad (36)$$

Таким образом, для постоянного для всех ступеней показателя разделительной способности надо выразить расходы и концентрации, входящие в выражение для M_j , через заданные концентрации выходных потоков и величину потока питания и подставить в формулу (36).

Расчетные формулы для фиксированного коэффициента разделения. В этом случае число ступеней до точки ввода питания и общее число ступеней равны

$$m = \frac{\ln x_0(C^0) - \ln x_{out}(C_{out})}{\ln \alpha} - 1, \quad n = \frac{\ln x_f(C_f) - \ln x_{out}(C_{out})}{\ln \alpha} - 1. \quad (37)$$

Для расчета потоков на каждой ступени в формулы (27)–(29) подставляют концентрации

$$C_j = C(\alpha^{j+1}x_{out}), \quad C_j^r = C(\alpha^{j-1}x_{out}), \quad C_{j-1} = C_{j+1}^r = C(\alpha^j x_{out}), \quad (38)$$

где $C(\alpha^{m+1}x_{out}) = C^0$ при $j = m$ и $C(\alpha^{n+1}x_{out}) = C_f$ при $j = n$.

Пример 1. $C^0 = 0.007$, $C_{out} = 0.001$, $C_f = 0.04$, $\alpha = 1.09$, $g_0 = 1.0$ моль/с, $T = 323$ К и удельные коэффициенты массообмена равны $k_1 = 1.05$ и $k_2 = 0.95$. Их размерность равна (моль² · К)/(Дж · с · м²). Суммарная площадь контакта равна $S = 100$ м².

По формулам (37), (38) и (5) получаем с округлением до большего целого числа $m = 22$, $n = 43$ и $\gamma = 0.154$. Степень обогащения, концентрации и поток вещества на выходе первой ступени, определяемые по формулам (27) и (29), равны

$$x_{out} = 0.001001, \quad C_2^r = C(x_{out}\alpha) = 0.001089, \quad C_1 = C(x_{out}\alpha^2) = 0.001188,$$

$$g_1 = 0.846 \frac{C(x_{out}\alpha) - C^{out}}{C(x_{out}\alpha^2) - C(x_{out}\alpha)} = 0.776 \text{ моль/с}.$$

По формуле (33) найдем "квадрат приведенного потока" и с использованием формулы (35) определим распределение поверхности между ступенями:

$$M_1 = 0.776^2 \left(\frac{0.001188^2}{1.05} + \frac{(1 - 0.001188)^2}{0.95} \right) = 0.632.$$

Результаты расчета для всех ступеней приведены в табл. 1. Оптимальное распределение площадей контакта изображено на рис. 5. Суммарное производство энтропии равно, согласно (36), $\sigma^* = 341.91$ Вт/К.

Обратимую работу разделения моля смеси можно рассчитать по формуле (4):

$$\begin{aligned} \Delta A_0 &= 8.31 \cdot 323 \cdot (0.154 \cdot 0.04 \cdot \ln(0.04) + 0.154 \cdot (1 - 0.04) \cdot \ln(1 - 0.04) + \\ &+ (1 - 0.154) \cdot 0.001 \cdot \ln(0.001) + (1 - 0.154) \cdot (1 - 0.001) \cdot \ln(1 - 0.001) - \\ &- 0.007 \cdot \ln(0.007) - (1 - 0.007) \cdot \ln(1 - 0.007) = 24.64 \text{ Дж/моль}, \end{aligned}$$

откуда обратимая мощность разделения моля смеси равна $p_0 = \Delta A_0 g = 24.64$ Вт. Необратимые затраты мощности равны, согласно (9), $T\sigma^* = 323 \cdot 341.91 = 110.435$ кВт. Они в 4480 раз больше обратимых, что подтверждается практикой разделения "бедных смесей" (рис. 1, [17], [18]).

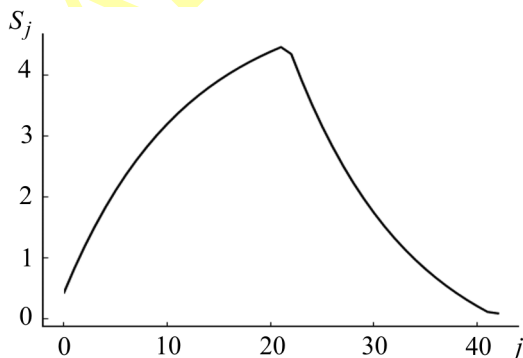


Рис. 5. Оптимальное распределение площадей контакта между ступенями

Таблица 1. Результаты расчета для Примера 1

j	x_j	C_j	g_j	M_j	S_j^*
1	0.001189	0.001188	0.78	0.63	0.43
2	0.001296	0.001295	1.49	2.33	0.83
3	0.001413	0.001411	2.14	4.83	1.19
4	0.001540	0.001538	2.74	7.92	1.52
5	0.001679	0.001676	3.29	11.42	1.83
6	0.001830	0.001827	3.80	15.19	2.11
7	0.001995	0.001991	4.26	19.13	2.37
8	0.002174	0.002169	4.69	23.14	2.60
9	0.002370	0.002364	5.08	27.16	2.82
10	0.002583	0.002576	5.44	31.14	3.02
11	0.002815	0.002808	5.77	35.03	3.20
12	0.003069	0.003059	6.07	38.80	3.37
13	0.003345	0.003334	6.35	42.44	3.52
14	0.003646	0.003633	6.61	45.93	3.67
15	0.003974	0.003959	6.84	49.26	3.80
16	0.004332	0.004313	7.06	52.42	3.92
17	0.004722	0.004700	7.26	55.42	4.03
18	0.005147	0.005120	7.44	58.26	4.13
19	0.005610	0.005579	7.61	60.93	4.22
20	0.006115	0.006078	7.76	63.45	4.31
21	0.006665	0.006621	7.91	65.81	4.39
22	0.007265	0.007213	8.04	68.04	4.46
23	0.007919	0.007857	7.83	64.57	4.35
24	0.008632	0.008558	7.05	52.37	3.91
25	0.009409	0.009321	6.34	42.30	3.52
26	0.010255	0.010151	5.68	34.01	3.15
27	0.011178	0.011055	5.08	27.19	2.82
28	0.012184	0.012038	4.53	21.60	2.51
29	0.013281	0.013107	4.02	17.04	2.23
30	0.014476	0.014270	3.56	13.33	1.97
31	0.015779	0.015534	3.13	10.32	1.74
32	0.017199	0.016908	2.74	7.89	1.52
33	0.018747	0.018402	2.38	5.95	1.32
34	0.020434	0.020025	2.05	4.41	1.14
35	0.022273	0.021788	1.74	3.20	0.97
36	0.024278	0.023703	1.46	2.25	0.81
37	0.026463	0.025781	1.21	1.53	0.67
38	0.028845	0.028036	0.97	0.99	0.54
39	0.031441	0.030482	0.75	0.60	0.42
40	0.034271	0.033135	0.55	0.32	0.31
41	0.037355	0.036010	0.37	0.14	0.20
42	0.040717	0.039124	0.20	0.04	0.11
43	0.044381	0.042495	0.15	0.02	0.09

Выбор последовательности разделения многокомпонентных смесей. Выше предполагалось, что разделяемая смесь бинарная и разделение происходит на потоки, каждый из которых содержит два компонента. В том случае, когда смесь многокомпонентная и ее требуется разделить на несколько потоков, возникает задача о выборе порядка разделения. При этом многокомпонентные смеси разделяются последовательно на два потока. Так, при полном разделении смесь из трех компонентов разделяется сначала на два потока, один из которых содержит два компонента, а затем этот поток вновь разделяется на второй стадии. От выбора границы разделения зависят как коэффициенты массопереноса, так и расходы выходных потоков на каждой стадии. Задача о выборе порядка разделения решалась при допущении о полном разделении, когда каждый из выходных потоков содержит только один компонент. При этом под стадией может пониматься комплекс разделяющих устройств с эквивалентным коэффициентом массопереноса.

Как уже упоминалось, обратимая работа механических систем мощностью p_0 не зависит от того, в каком порядке организуется разделение, поскольку p_0 определяется только расходами и составами потоков на входе и выходе схемы в целом. Необратимая же составляющая мощности Δp , согласно (28), зависит от того, в каком порядке происходит выделение компонентов и позволяет выбрать этот порядок.

Смесь из трех компонентов. Рассмотрим смесь, состоящую из трех компонентов с концентрацией $C^0 = (C_{01}, C_{02}, C_{03})$ и расходом g_0 , который можно принять за единицу. В этом случае расходы потоков можно выразить через их концентрации в разделяемой смеси. Компоненты упорядочивают по свойству, используемому для разделения (плотность, коэффициент проницаемости мембраны). Коэффициенты массопереноса зависят от выбора границы разделения.

Найдем необратимые затраты энергии для случая, когда первоначально от смеси отделяется первый компонент (прямой порядок разделения) (*а*) и для случая, когда сначала отделяют третий компонент, а затем первый и второй (обратный порядок разделения) (*б*). Пусть α_1 — коэффициент массопереноса при прямом порядке разделения и α_2 — коэффициент массопереноса при обратном порядке разделения. Разделение на каждой стадии для простоты будем предполагать полным.

В соответствии с (28) необратимые затраты энергии для варианта *а* равны

$$\Delta p_a = \Delta p_{a1} + \Delta p_{a2} = \frac{C_{01}^2}{\alpha_1} + \frac{(C_{02} + C_{03})^2}{\alpha_1} + (C_{02}^2/\alpha_2 + C_{03}^2/\alpha_2). \quad (39)$$

Первые два слагаемых в этой сумме представляют собой потери от необратимости на первой стадии разделения. При $g_0 = 1$ и полном разделении расходы g_1 и g_2 на выходе этой стадии равны C_{01} и $(C_{02} + C_{03})$ соответственно. Смесь второго и третьего компонентов считаем одним веществом с расходом на выходе $C_{02} + C_{03} = 1 - C_{01}$. Для варианта *б* получаем аналогичное соотношение

$$\Delta p_b = \Delta p_{b1} + \Delta p_{b2} = \frac{C_{03}^2}{\alpha_2} + \frac{(C_{02} + C_{01})^2}{\alpha_2} + (C_{02}^2/\alpha_1 + C_{01}^2/\alpha_1). \quad (40)$$

Если разность этих необратимых затрат отрицательна, то прямой порядок разделения предпочтительнее. Условие

$$\Delta p_{ab} = \Delta p_a - \Delta p_b < 0 \quad (41)$$

после несложных выкладок приводит к неравенству

$$\alpha_1 C_{01}(C_{01} + 2C_{02}) > \alpha_2 C_{03}(C_{03} + 2C_{02}). \quad (42)$$

Если знак неравенства (42) противоположный, то на первой стадии разделения предпочтительнее отделять третий компонент.

Пример 2. Пусть исходная трехкомпонентная смесь имеет состав $C_{01} = 0.6$, $C_{02} = 0.3$, $C_{03} = 1 - C_{01} - C_{02}$ и коэффициенты массопереноса $\alpha_1 = 0.1$ моль²/(Дж · с) и $\alpha_2 = 0.2$ моль²/(Дж · с). Нетрудно убедиться, что неравенство (42) справедливо ($0.072 > 0.032$), значит, сначала нужно отделять первый, а затем второй и третий компоненты.

Многокомпонентные смеси. При разделении смесей с числом компонентов, большим трех, правило (42) позволяет сравнить два любых возможных варианта выбора границы разделения, объединив несколько компонентов в один эквивалентный отбор (фракцию).

Пусть суммарная концентрация компонентов с индексами от 1 до i равна $x_1(i)$, коэффициент массопереноса, соответствующий i -ой границе разделения, равен α_i , коэффициент массопереноса, соответствующий j -ой границе, равен α_j , суммарная концентрация компонентов от $j + 1$ до n равна $x_3(j)$, $j > i$, и $x_2(i, j)$ — концентрация фракции, состоящей из компонентов, находящихся между i -й и j -й границами разделения. Отметим, что x_1 зависит от выбора верхней границы, а x_3 — от выбора нижней границы. На первой стадии i -ю границу разделения целесообразно выбирать, если для всех значений $j > i$ выполнено неравенство, аналогичное (42):

$$\alpha_i x_1(i)[x_1(i) + 2x_2(i, j)] > \alpha_j x_3(j)[x_3(j) + 2x_2(i, j)]. \quad (43)$$

Назовем выражение

$$F_{ij} = \frac{\alpha_i x_1(i)(x_1(i) + 2x_2(ij))}{\alpha_j x_3(j)(x_3(j) + 2x_2(ij))}$$

коэффициентом эффективности, соответствующим i -ой границе разделения. На каждой стадии выбор границы разделения соответствует максимуму коэффициента эффективности по i при $j > i$.

Заключение. Получены границы множеств реализуемых режимов для механических систем разделения и определено, как влияет на их форму кинетика процессов массопереноса. Получены распределения поверхностей контакта, расходов прямого потока и рецикла для многостадийной системы разделения изотопов, удовлетворяющие условиям минимума диссипации энергии в ней, в предположении постоянства коэффициентов обогащения в укрепляющей и исчерпывающей секциях. Показано, что учет необратимости процесса разделения многокомпонентной смеси позволяет ставить и решать задачу о порядке ее разделения по условию минимума необратимых затрат энергии.

Обозначения

C — концентрация целевого компонента в смеси; g — поток разделяемой смеси; i — номер компонента вещества; N — число молей разделяемой смеси; p — энергия разделения смеси; R — универсальная газовая постоянная; S — энтропия системы; x — степень обогащения вещества; α — коэффициент массопереноса; γ — доля отбора смеси в первую подсистему. Индексы: f — конечный; г — обратимость; out — выходной; w — стенка.

Литература

1. **Andresen B.** *Finite-Time Thermodynamics*. Copenhagen, 1983.
2. **Novikov I. I.** Efficiency of atomic energy installation. *J. Nuclear Energy* II. 1958. Vol. 7. Pp. 125–128.
3. **Бошнякович Ф.** *Техническая термодинамика*. Москва: ГЭИ, 1955.
4. **Бродянский В. М., Фратшер В., Михалек К.** *Эксергетический метод и его приложения*. Москва: Энергоатомиздат, 1988.
5. **Шамбадаль П.** *Развитие и приложение понятия энтропии*. Москва: Наука, 1967.
6. **Berry R. S., Kasakov V. A., Sieniutycz S., Szwast Z., and Tsirlin A. M.** *Thermodynamic Optimization of Finite Time Processes*. Chichester: Wiley, 1999.
7. **Розноэр Л. И., Цирлин А. М.** Оптимальное управление термодинамическими системами. *Автоматика и телемеханика*. 1983. № 1. С. 70–79.
8. **Цирлин А. М.** *Методы оптимизации в необратимой термодинамике и микроэкономике*. Москва: Физматлит, 2003.
9. **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. 616–621.
10. **Tsirlin A. M. and Sukin I. A.** Finite-time thermodynamics: The maximal productivity of binary distillation and selection of optimal separation sequence for an ideal ternary mixture. *J. Nonequilibrium Thermodyn.* 2014. Vol. 39, No. 1, Pp. 13–26.

11. **Tsirlin A. M., Balunov A. I., and Sukin I. A.** Estimates of energy consumption and selection of optimal distillation sequence for multicomponent distillation. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2016. Vol. 50, No. 3. Pp. 258–267.
12. **Амелькин С. А., Бурцлер И. М., Хоффман К. Х., Цирлин А. М.** Оценка предельных возможностей процессов разделения. *Теор. основы хим. технологии.* 2001. Т. 35, № 3. С. 68–75.
13. **London H.** *Separation of Isotopes.* London: George Newnes Limited, 1961.
14. **Von Hale E.** The countercurrent gas centrifuge for the enrichment of U-235. *The Am. Inst. Chem. Eng.* 1980. Vol. 76, No. 192. Pp. 82–88.
15. **Розен А. М.** *Теория разделения изотопов в колоннах.* Москва: Энергоатомиздат, 1960.
16. **Бенедикт М., Пигфорд Т.** *Производство изотопов.* Москва, 1973.
17. **Шемля М., Перье Ж.** *Разделение изотопов.* Москва: Энергоатомиздат, 1980.
18. **Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г.** *Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами.* Москва: Энергоатомиздат, 1982.

АВТОРСКИЙ ОТТИСК