

АНАЛИЗ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ РЕКТИФИКАЦИИ ИДЕАЛЬНЫХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

М.К. Захаров, А.С. Козлова

На основе количественной оценки качества разделения предложен новый метод расчета затрат теплоты на процессы разделения жидких бинарных смесей методами перегонки. Проанализирован механизм внутреннего энергосбережения в процессах ректификации. Выявлены условия, повышающие энергосбережение при ректификации. Получена количественная оценка энергосбережения при увеличении флегмового числа.

Среди существующих методов разделения жидких бинарных смесей (кристаллизация, дистилляция, ректификация, мембранное разделение и др.) процессы перегонки являются одними из самых **энергоёмких**. На этот метод разделения идут в тех случаях, когда другие методы оказываются неприемлемыми. Энергоёмкость процессов перегонки связана, прежде всего, с большой теплотой парообразования (по сравнению, например, с теплотой плавления) компонентов разделяемой смеси. Среди методов перегонки наиболее **энергосберегающим** является метод ректификации, применяемый, как правило, при получении достаточно чистых продуктов. При этом энергозатраты на разделение смеси зависят от качества получаемых продуктов. Поэтому при разработке энергосберегающих процессов ректификации необходимо уметь **количественно** характеризовать **качество** разделения смеси на индивидуальные компоненты. Это позволит оценивать затраты энергии (теплоты) на процесс при заданном качестве разделения. Естественно, что эти затраты должны еще зависеть и от трудности разделения конкретной бинарной смеси.

Количественная оценка качества разделения бинарных смесей

Оценить качество разделения смеси на индивидуальные компоненты можно различными способами [1]: по выходам каждого компонента и чистоте каждого продукта разделения, на базе энтропийного критерия разделения и т. п.

Для бинарных смесей наиболее удобен технологический критерий разделения E , характеризующий одновременно чистоту и выход. Он представляет собой разность выходов в данный продукт целевого компонента и примеси. Найдём формулу для его расчёта применительно к ректификации бинарной смеси [2].

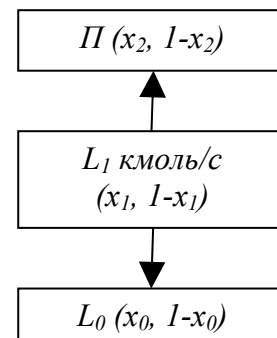


Рис.1 Схема разделения смеси на два продукта.

При разделении L_1 бинарной смеси низкокипящего компонента (НKK) и высококипящего (ВKK) с мольной концентрацией НKK в ней x_1 на верхний продукт в количестве P с преимущественным содержанием в нём НKK – x_2 , и нижний продукт в количестве L_0 с незначительным содержанием НKK – x_0 (рис. 1) технологический критерий разделения E по верхнему продукту может быть найден следующим образом.

Из материальных балансов по смеси

$$L_1 - P - L_0 = 0$$

и по НKK

$$L_1 x_1 - P x_2 - L_0 x_0 = 0$$

находим:

$$\dot{I} = L_1 \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \quad (1)$$

Количество НКК в верхнем продукте равно Πx_2 , а его выход (по отношению к исходному содержанию $L_1 x_1$) составляет:

$$\frac{\Pi x_2}{L_1 x_1} = \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \quad (2)$$

Выход примеси (ВКК) в верхнем продукте соответственно:

$$\frac{\Pi}{L_1} \cdot \frac{1 - x_2}{1 - x_1} = \frac{1 - x_2}{1 - x_1} \cdot \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0}$$

$$E = \frac{(x_2 - x_0)(x_2 - x_0)}{2 \cdot 2 \cdot x_1 (1 - x_1)(x_2 - x_0)} \quad (4)$$

Из (4) видно, что при $x_1=0.5$ величина $E=x_2 - x_0$, то есть в этом случае критерий разделения E численно совпадает с разностью конечных концентраций.

Оценка затрат теплоты при разделении бинарной смеси методом ректификации

Затраты теплоты в кипятильнике ректификационной колонны Q_k связаны с отводом теплоты в конденсаторе $Q_{конд}$ балансовым соотношением

$$Q_k = Q_{конд} + \Pi c_2 t_2 + L_0 c_0 t_0 - L_1 c_1 t_1 \quad (5)$$

где $Q_{конд} = Dr_2 = \Pi(R+1)r_2$.

Теплоты, подводимые и отводимые жидкостными потоками, примерно одинаковы [1]: $L_1 c_1 t_1 \approx \Pi c_2 t_2 + L_0 c_0 t_0$.

Тогда из равенства (5) получаем $Q_k \approx Q_{конд}$. Физически это означает: именно флегму, получаемую в конденсаторе, и надо испарять в кипятильнике; поэтому теплоты (подводимые и отводимые) в этих аппаратах примерно равны.

С допущением о равенстве Q_k и $Q_{конд}$ можно считать

$$Q_k = \Pi(R+1)r_2 \quad (1)$$

$$q_k^{\min} \equiv \frac{Q_k}{L_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \left(\frac{x_2 - y_1^p}{y_1^p - x_1} + 1 \right) r_2 = r_2 \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \cdot \frac{x_2 - x_1}{y_1^p - x_1} \quad (8)$$

Коэффициент относительной летучести α компонентов смеси, входящий в уравнение (7), изменяется, как известно

Согласно определению критерия разделения E имеем:

$$E = \frac{(x_1 - x_0)(x_2 - x_1)}{x_1(1 - x_1)(x_2 - x_0)} \quad (3)$$

Критерий разделения соответственно выражению (6) зависит лишь от концентрации НКК в исходной смеси и в получаемых продуктах (поскольку их количества также определяются концентрациями).

В частном случае симметричного разделения, когда $x_2 - x_1 =$

$x_1 - x_0 = \frac{x_2 - x_0}{2}$ имеем и после сокращений

Определим затраты теплоты при режиме работы колонны с минимальным флегмовым числом $R_{\min}$. Как отмечается в [3], наиболее экономичные реальные режимы ректификации по своим параметрам близки к режиму минимальной флегмы.

Учитывая равенство (1) и считая разделяемую смесь идеальной, то есть подчиняющейся закону Рауля и имеющей равновесную зависимость вида:

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

получим при минимальном флегмовом

числе $R_{\min} = \frac{x_2 - y_1^p}{y_1^p - x_1}$ выражение для

удельного расхода теплоты $q_k^{\min}$ (на разделение 1 кмоль исходной смеси):

[1], от 1 (разделение в этом случае невозможно) до ∞ , когда второй компонент можно считать практически

нелетучим по сравнению с низкокипящим. Более удобной характеристикой разделяемости смеси, на наш взгляд, является параметр, определяемый в виде:

$$P \equiv \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \quad (9)$$

и изменяющийся в пределах от 0 (при $\alpha = 1$) до 1 (при $\alpha = \infty$). Назовем его разделяемостью смеси. Из (9) получаем

$$\alpha = \frac{1 + P}{1 - P}$$

Подставляя в (7) найденное выражение для α , имеем:

$$y^p = \frac{(1 + P)x}{1 - P + 2Px}$$

С учётом этой равновесной зависимости выражение (8) для $q_k^{\min}$ преобразуется

$$q_k^{\min} = E \cdot r_2 \cdot \left(x_1 + \frac{1 - P}{2P} \right) \quad (3)$$

Прямо пропорциональная зависимость удельных затрат теплоты $q_k^{\min}$ от критерия разделения E и теплоты парообразования верхнего продукта r_2 логична и не требует дополнительных пояснений. Как следует из (10) на величину $q_k^{\min}$ влияет также состав исходной смеси x_1 и разделяемость исходной смеси P .

Чем меньше разделяемость смеси P , тем больше удельный расход теплоты $q_k^{\min}$. При этом вклад x_1 в величину выражения в скобках уменьшается и при малых P ($P < 0.1$) величиной x_1 можно пренебречь. Тогда (при разделении трудно делимых смесей, то есть при коэффициентах относительной летучести компонентов менее 1.2).

$$q_e^{\min} = E \cdot \frac{r_2}{2P} \quad (4)$$

то есть величина удельных затрат обратно пропорциональна разделяемости смеси P .

Для легко разделяемых смесей ($P \rightarrow 1$), в том числе и при выпаривании растворов солей, удельный расход теплоты

$$q_e^{\min} = E \cdot r_2 \cdot x_1 \quad (5)$$

Анализ энергосбережения при ректификации

Согласно (10) при одинаковой разделяемости смеси P удельный расход

теплоты увеличивается с увеличением концентрации x_1 . Повышенные затраты теплоты при большем значении x_1 подтверждены расчётом (см. значение Q_k в сводной таблице) и формально объясняются большим значением потока пара в колонне $D = P(R + 1)$.

Следует обратить внимание на **меньшее** значение флегмового числа R при больших значениях x_1 и при этом **больших** затратах теплоты.

С целью выяснения причин такого «несогласования» (принято считать $Q_k \sim R$) рассмотрим тепло- и массообмен на отдельных тарелках ректификационной колонны. Анализ проводим на примере теоретической тарелки, под которой понимается такой контакт пара и жидкости, при котором уходящие потоки находятся в равновесии.

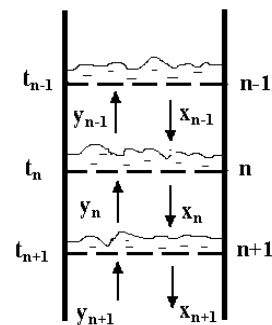


Рис. 2. Составы жидкости и пара и температуры на тарелках.

На рис. 2 x_n и y_{n-1} , x_{n+1} и y_n - равновесные составы уходящих жидкости и пара, соответственно с n -ой и $n+1$ -ой тарелок. Изображение процессов на тарелке представлено в диаграммах y - x и t - y, x на рис. 3. Рабочая линия (линия I) укрепляющей части колонны связывает рабочие (сопряжённые) концентрации НКК в жидкости и паре: x_{n-1} и y_{n-1} , x_n и y_n , x_{n+1} и y_{n+1} и т.д. Изменение концентраций на тарелках характеризуется линиями со стрелками в диаграмме y - x , а соответствующие им изменения температур и фазовые переходы в диаграмме t - x, y . Пар состава y_{n+1} приходящий на $(n+1)$ -ую тарелку, частично конденсируется (точка 3). Оставшийся пар состава y_n (точка 4) частично конденсируется на следующей n -ой тарелке (процесс 4 - 6), образуя жидкость состава x_n (точка 5). Жидкость

состава x_n , поступаая на $(n+1)$ -ую тарелку (здесь температура $t_{n+1} > t_n$), в свою очередь, испаряется (процесс 5 - 2) за счёт выделившейся на $(n+1)$ -ой тарелке теплоты при конденсации пара. Полученный на n -ой тарелке пар (точка 8) состава y_{n-1} поступает на $(n-1)$ -ую тарелку и т.д. Жидкость состава x_{n-1} , поступаая на n -ую тарелку, также частично испаряется (до состояния, характеризуемого точкой 7) за счёт теплоты, выделяемой при конденсации пара (процесс 4 - 6) на этой тарелке. При одинаковых (или близких) теплотах парообразования r компонентов

смеси потоки пара D и жидкости L можно считать постоянными по высоте колонны. Количества сконденсировавшегося пара на $(n+1)$ -ой и n -ой тарелках составляют $D \frac{\overline{3-4}}{1-4}$ и $D \frac{\overline{6-8}}{5-8}$ соответственно. За счёт выделившейся при этом теплоты количество испаряемой жидкости на $(n+1)$ -ой тарелке составляет $L \frac{\overline{1-2}}{1-4}$ и на n -ой тарелке - $L \frac{\overline{5-7}}{5-8}$. При одинаковых теплотах парообразования r :

$$D \frac{\overline{3-4}}{1-4} = L \frac{\overline{1-2}}{1-4}; D \frac{\overline{6-8}}{5-8} = L \frac{\overline{5-7}}{5-8} \quad (13)$$

Из равенства (13) следует

$$\frac{L}{D} = \frac{\overline{3-4}}{1-2} = \frac{\overline{6-8}}{5-7} \quad (14)$$

Поскольку в укрепляющей колонне $L < D$, то отрезок $\overline{3-4}$ всегда меньше отрезка $\overline{1-2}$, а $\overline{6-8} < \overline{5-7}$. Иными словами, доля конденсирующегося на тарелке пара меньше, нежели доля испаряемой жидкости. Таким образом, в укрепляющей колонне теплота пара используется многократно (на каждой тарелке), но лишь частично, так как даже при испарении всего потока флегмы конденсируется лишь часть пара.

Так как $L = PR$, а $D = P(R+1)$, то $\frac{L}{D} = \frac{R}{R+1}$ и соотношение (14) запишется: $\frac{R}{R+1} = \frac{\overline{3-4}}{1-2} = \frac{\overline{6-8}}{5-7}$.

Чем меньше флегмовое число R , тем меньше соотношение отрезков $\overline{3-4}$ и $\overline{1-2}$ (точка 3 приближается к точке 4). При $R = 0$ поток флегмы $L = 0$, а значит, и пар не конденсируется (отрезок $\overline{3-4}$ в этом случае равен нулю). Это наименее выгодный (с точки зрения многократного использования пара) процесс перегонки.

Наоборот, при увеличении флегмового

числа R длина отрезка $\overline{3-4}$ приближается к длине отрезка $\overline{1-2}$. В предельном случае ($R = \infty$) длины отрезков $\overline{3-4}$ и $\overline{1-2}$ (и аналогичных им $\overline{6-8}$ и $\overline{5-7}$) становятся одинаковыми (рис. 4). Это значит, что при конденсации на очередной тарелке всего парового потока за счёт выделившейся теплоты испаряется равный ему поток жидкости. Очевидно, это самый выгодный (с точки зрения многократного использования пара) способ ведения процесса ректификации.

Здесь следует отметить, что затраты теплоты при ректификации с полным орошением ($R = \infty$) на единицу разделяемой исходной смеси, естественно, равны бесконечности. Поэтому **специально** увеличивать флегмовое число по всей колонне с целью приближения к максимальному энергосбережению не рекомендуется. Тем не менее, если за счет отбора теплоты (с последующим ее использованием) от циркулирующего потока жидкости (циркуляционное орошение) происходит увеличение жидкостного потока в укрепляющей колонне, то это приводит в соответствии с установленными в данной работе закономерностями к увеличению энергосберегающего эффекта и в самой колонне. Такой эвристически найденный способ

энергосбережения достаточно широко применяется при разделении нефти методом ректификации [4, 5].

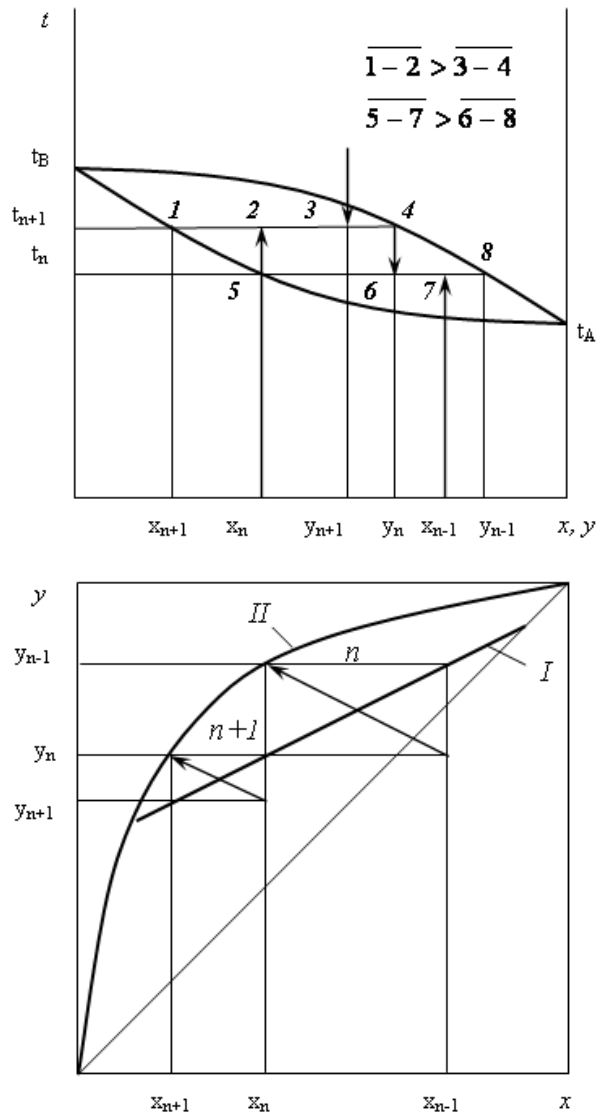


Рис.3. Процессы тепло- и массообмена на тарелках укрепляющей колонны.
I – рабочая линия, II – равновесная линия.

В отгонной колонне поток жидкости L' больше парового D (рис. 5). На каждой тарелке конденсируется пар, испаря лишь часть жидкости на тарелке. С точки зрения энергосбережения важно, что при $D < L'$ весь пар может конденсироваться, производя новый поток пара. Поэтому энергосбережение в отгонной колонне можно считать максимальным.

Общий эффект энергосбережения в полной колонне (включающей укрепляющую и отгонную части), в первую очередь, зависит от условий работы укрепляющей колонны. Теперь становится ясным, почему требуются

большие затраты теплоты на ректификацию при одинаковых условиях разделения (критерий разделения E , число тарелок в колонне) для случая питания колонны исходной смесью состава $x_1=0.8$ мольн. доли (см. сводную таблицу). Здесь флегмовое число $R=0.772$ значительно меньше, чем в другом варианте: $x_1=0.2$ мольн. доли и $R=4.333$.

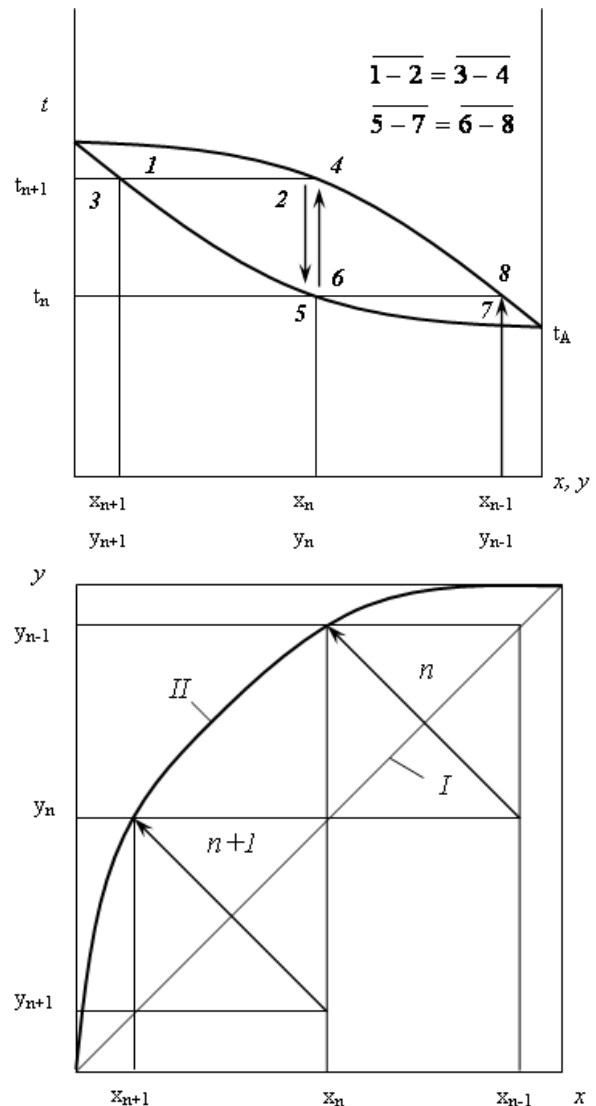


Рис. 4. Процессы тепло- и массообмена при $R = \infty$.

При разработке энергосберегающих схем ректификации важно использовать возможности энергосбережения как внутри колонны, так и вне её. При «внешнем» энергосбережении технологический поток пара из колонны часто используют в качестве греющего в кипятильнике после сжатия его в компрессоре (чаще – в турбокомпрессоре).

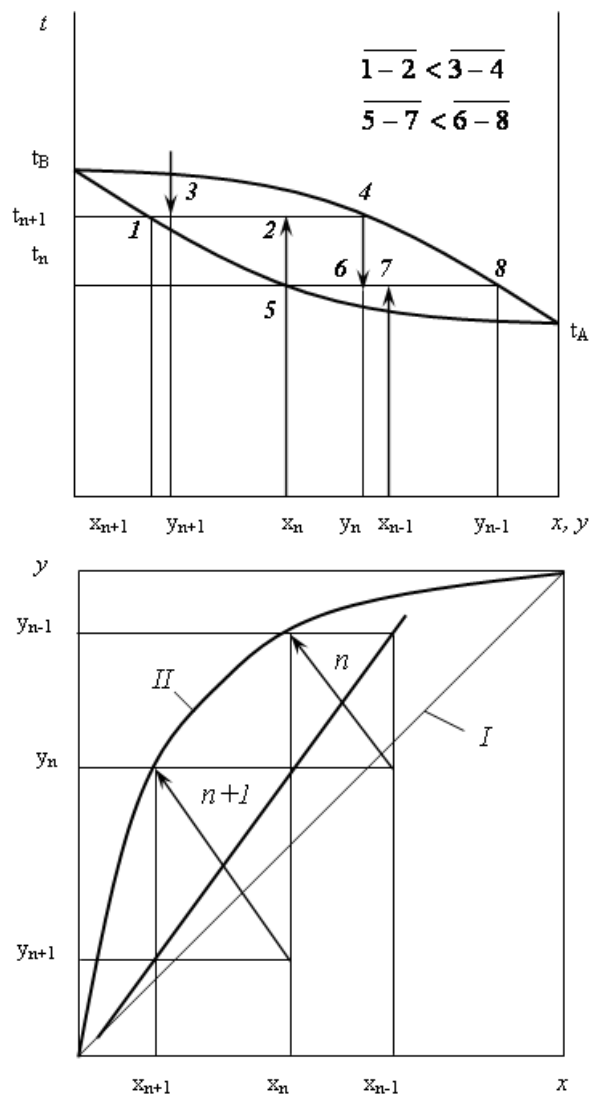


Рис. 5. Процессы тепло- и массообмена на тарелках отгонной колонны.

При большой разности температур кипения верхнего и нижнего продуктов такой способ энергосбережения (получивший название теплового насоса) становится малоэффективным из-за высокой степени сжатия паров в компрессоре, и, следовательно, больших затрат энергии в нем. В этом случае предложена [6] схема (рис. 6) с промежуточным кипятильником $3_{п}$. Жидкость с одной из промежуточных тарелок поступает в кипятильник $3_{п}$. Образующиеся в нём потоки пара и жидкости возвращаются обратно в колонну 1 под и на соответствующие тарелки. Недостающий тепловой поток Q_k^+ поступает в кипятильник 3. Чем выше давление паров, сжатых в компрессоре 4,

тем ближе к нижнему сечению колонны будет располагаться узел отбора жидкости. При этом будет затрачиваться больше энергии на сжатие паров, но меньший тепловой поток будет поступать в колонну через кипятильник 3. Определение относительного давления паров на выходе из компрессора требует совместного расчёта всех элементов ректификационной установки, снабжённой тепловым насосом.

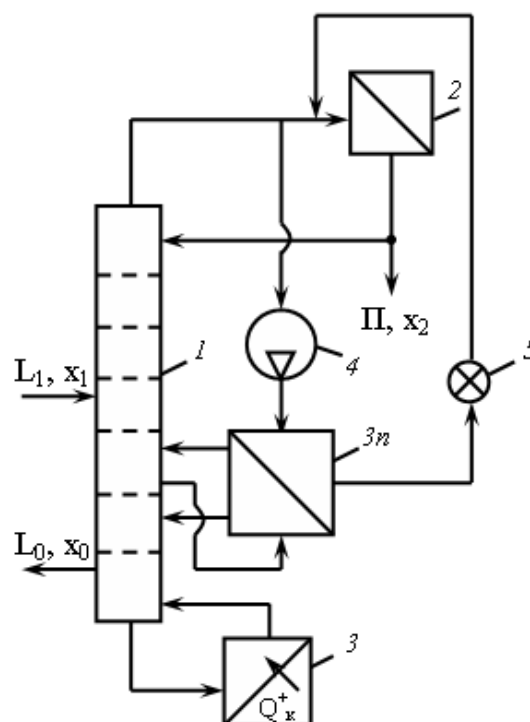


Рис. 6. Энергосберегающая схема ректификационной установки. 1 – колонна, 2 – конденсатор, 3 – кипятильник, 3 п – промежуточный кипятильник, 4 – турбокомпрессор, 5 – дроссельный вентиль.

В этой схеме важно образование в отгонной колонне дополнительного парового потока за счёт промежуточного кипятильника и, тем самым, «подключение» внутреннего энергосбережения к внешнему тепловому насосу. Как было показано ранее, улучшение энергосбережения при ректификации связано с увеличением количества конденсирующегося на тарелках пара и повышенной кратностью актов конденсация – испарение.

Величина	$x_I=0.2$	$x_I=0.8$	$x_I=0.3$	$x_I=0.7$	$x_I=0.4$	$x_I=0.6$
Критерий разделения E	0.9141		0.9444		0.9566	
Флегмовое число R	4.333	0.772	2.890	1.012	2.143	1.279
Коэффициент избытка флегмы	1.3	1.21	1.3	1.24	1.3	1.28
Поток продукта II , кг/с	0.165	0.787	0.260	0.675	0.359	0.566
Поток пара из колоны $D=II(R+I)$, кг/с	0.878	1.395	1.011	1.357	1.127	1.289
Поток флегмы $L=IIR$, кг/с	0.713	0.608	0.751	0.683	0.769	0.724
Поток теплоты (по формуле 8) Q_K , кВт	351	554	406	545	453	516
Поток теплоты (по формуле 9) $Q_{конд}$, кВт	345	548	398	534	443	507
Относительная летучесть α	2.4516	2.5278	2.4383	2.5069	2.4370	2.5079
Разделяемость смеси P	0.4206	0.4331	0.4183	0.4297	0.4198	0.4299
Минимальный расход теплоты (по формуле 14) $q_K^{\min}$, кВт	319	523	370	506	412	475
Отношение $Q_K/q_K^{\min}$	0.909	1.059	1.099	1.077	1.099	1.086

ЛИТЕРАТУРА:

1. Айнштейн, В.Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. Кн. 2. В. Г. Айнштейн, М. К. Захаров., В. В. Носов. – М. : Логос, Физматкнига, 2006. – 827 с.
2. Захаров, М. К. О затратах теплоты при разделении бинарных смесей методами перегонки / М. К. Захаров, Н. В. Ряднинская // Вестник МИТХТ. – 2006. – № 2. – С. 62-66.
3. Петлюк, Ф. Б. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет / Ф. Б. Петлюк, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1983. – 304 с.
4. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: Учебник для вузов / А. И. Скобло [и др.] – М. : ООО «Недрабизнесцентр», 2000. – 677 с.
5. Багатуров, С. А. Основы теории и расчета перегонки / С. А. Багатуров. – М. : Химия, 1974. – 440 с.
6. New Energy Conservation Technologies and Their Commercialization : Proc. of an Intern. Conf., Berlin, 6 – 10 April, 1981. – Berlin. – 1161 p.