

М.К. Захаров,  
Н.В. Ряднинская  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

## О ЗАТРАТАХ ТЕПЛОТЫ ПРИ РАЗДЕЛЕНИИ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДАМИ ПЕРЕГОНКИ

УДК 66.011

**П**олучены формулы для количественной оценки степени разделения жидких бинарных смесей. Предложен новый метод расчёта затрат теплоты на процессы разделения жидких бинарных смесей методами перегонки, учитывающий требуемую степень разделения смеси и лёгкость (трудность) ее разделения.

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 зависеть 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.

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

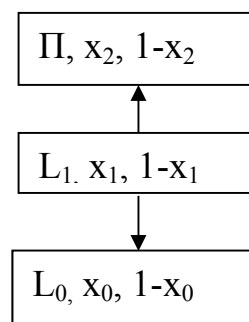


Рис.1 Схема разделения бинарной смеси  $L_1$  на продукты  $\Pi$  и  $L_0$

Из материальных балансов по смеси:

$$\begin{aligned} L_1 - \Pi - L_0 &= 0 \\ L_0 &= L_1 - \Pi \end{aligned} \quad (1)$$

и по НКК:

$$L_1 x_1 - \Pi x_2 - L_0 x_0 = 0 \quad (2)$$

находим:

$$\begin{aligned} L_1 x_1 - L_0 x_0 &= \Pi x_2 - \Pi x_0 \\ \Pi &= L_1 \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \end{aligned} \quad (3)$$

Количество НКК в верхнем продукте равно  $\Pi x_2$ , а его выход (по отношению к исходному содержанию  $L_1 x_1$ ) составляет:

$$\frac{Px_2}{L_1x_1} = \frac{x_2}{x_1} \cdot \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0}$$

Выход примеси (ВКК) в верхнем продукте соответственно:

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

Согласно определению критерия разделения E имеем

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

Критерий разделения соответственно выражению (4) зависит лишь от концентрации НКК в исходной смеси и в получаемых продуктах (поскольку их количества также определяются концентрациями).

В частном случае симметричного разделения, когда  $x_1 = \frac{x_2 + x_0}{2}$ , а

$$x_2 - x_1 = x_1 - x_0 = \frac{x_2 - x_0}{2}$$

$$E = \frac{(x_2 - x_0)(x_2 - x_0)}{2 \cdot 2 \cdot x_1(1 - x_1)(x_2 - x_0)} = \frac{x_2 - x_0}{4x_1(1 - x_1)} \quad (5)$$

и при  $x_1=0,5$

$$E = x_2 - x_0, \quad (6)$$

то есть в этом случае критерий разделения E численно совпадает с разностью конечных концентраций.

Заметим, что при симметричном разделении и начальной концентрации НКК, отличной от 0,5, величина критерия разделения превышает разность концентраций в получаемых продуктах. Так, при  $x_1=0,3$  величина

$$E = \frac{x_2 - x_0}{4 \cdot 0,3 \cdot 0,7} = 1,19(x_2 - x_0), \text{ а при } x_1=0,2$$

$E = 1,56(x_2 - x_0)$ . Повышенные значения E в этих случаях отражают факт получения более чистым одного из продуктов.

В общем случае несимметричного разделения ( $x_2 - x_1 \neq x_1 - x_0$ ) величина критерия разделения E зависит (помимо концентраций  $x_2$  и  $x_0$  в конечных продуктах) от степени симметричности разделения  $\eta$ , характеризуемой концентрацией  $x_1$ . Удобно принять

$$\eta = \frac{x_1 - x_0}{0,5(x_2 - x_0)} \quad (7)$$

так чтобы при симметричном разделении ( $x_2 - x_1 = x_1 - x_0 = (x_2 - x_0)/2$ ) величина степени симметричности  $\eta=1$ . При несимметричном разделении в случае  $x_1 \rightarrow x_0$  величина  $\eta \rightarrow 0$ , а при  $x_1 \rightarrow x_2$  величина  $\eta \rightarrow 2$ .

В общем случае ( $0 < \eta < 2$ ) из (7) следует

$$x_1 - x_0 = 0,5\eta(x_2 - x_0) \quad (8)$$

Очевидно

$$x_2 - x_1 = (x_2 - x_0) - (x_1 - x_0) = (x_2 - x_0) - 0,5\eta(x_2 - x_0) = (x_2 - x_0)(1 - 0,5\eta) \quad (9)$$

$$\text{Из (8): } x_1 = x_0 + 0,5\eta(x_2 - x_0) \quad (10)$$

$$\text{и } 1 - x_1 = 1 - x_0 - 0,5\eta(x_2 - x_0) \quad (11)$$

Подставляя (8), (9), (10) и (11) в формулу (4) для критерия разделения, получим

$$E = \frac{(x_2 - x_0)0,5\eta(x_2 - x_0)(1 - 0,5\eta)}{[x_0 + 0,5\eta(x_2 - x_0)][1 - x_0 - 0,5\eta(x_2 - x_0)](x_2 - x_0)} \quad (12)$$

$$\text{или } E = \frac{(x_2 - x_0)0,5\eta(1 - 0,5\eta)}{x_0 + 0,5\eta(x_2 - x_0) - [x_0 + 0,5\eta(x_2 - x_0)]^2} \quad (12')$$

При симметричном разделении ( $\eta=1$ ) имеем

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{(x_2 - x_0) \cdot 0,5 \cdot 0,5}{x_0 + 0,5(x_2 - x_0) - [x_0 + 0,5(x_2 - x_0)]^2} = \\
 &= \frac{x_2 - x_0}{4x_0 + 2x_2 - 2x_0 - 4[x_0^2 + x_0(x_2 - x_0) + 0,25(x_2 - x_0)^2]} = \\
 &= \frac{x_2 - x_0}{2(x_2 + x_0) - 4x_0^2 - 4x_0x_2 + 4x_0^2 - x_2^2 + 2x_2x_0 - x_0^2} = \\
 &= \frac{x_2 - x_0}{2(x_2 + x_0) - (x_2 + x_0)^2} = \frac{x_2 - x_0}{(x_2 + x_0)[2 - (x_2 + x_0)]} = \\
 &= \frac{x_2 - x_0}{2x_1(2 - 2x_1)^2} = \frac{x_2 - x_0}{4x_1(1 - x_1)}
 \end{aligned}$$

что естественно совпадает с формулой (5).

Зависимости критерия разделения E от степени симметричности η для различных значений x<sub>0</sub> и x<sub>2</sub> представлены на рис.2.

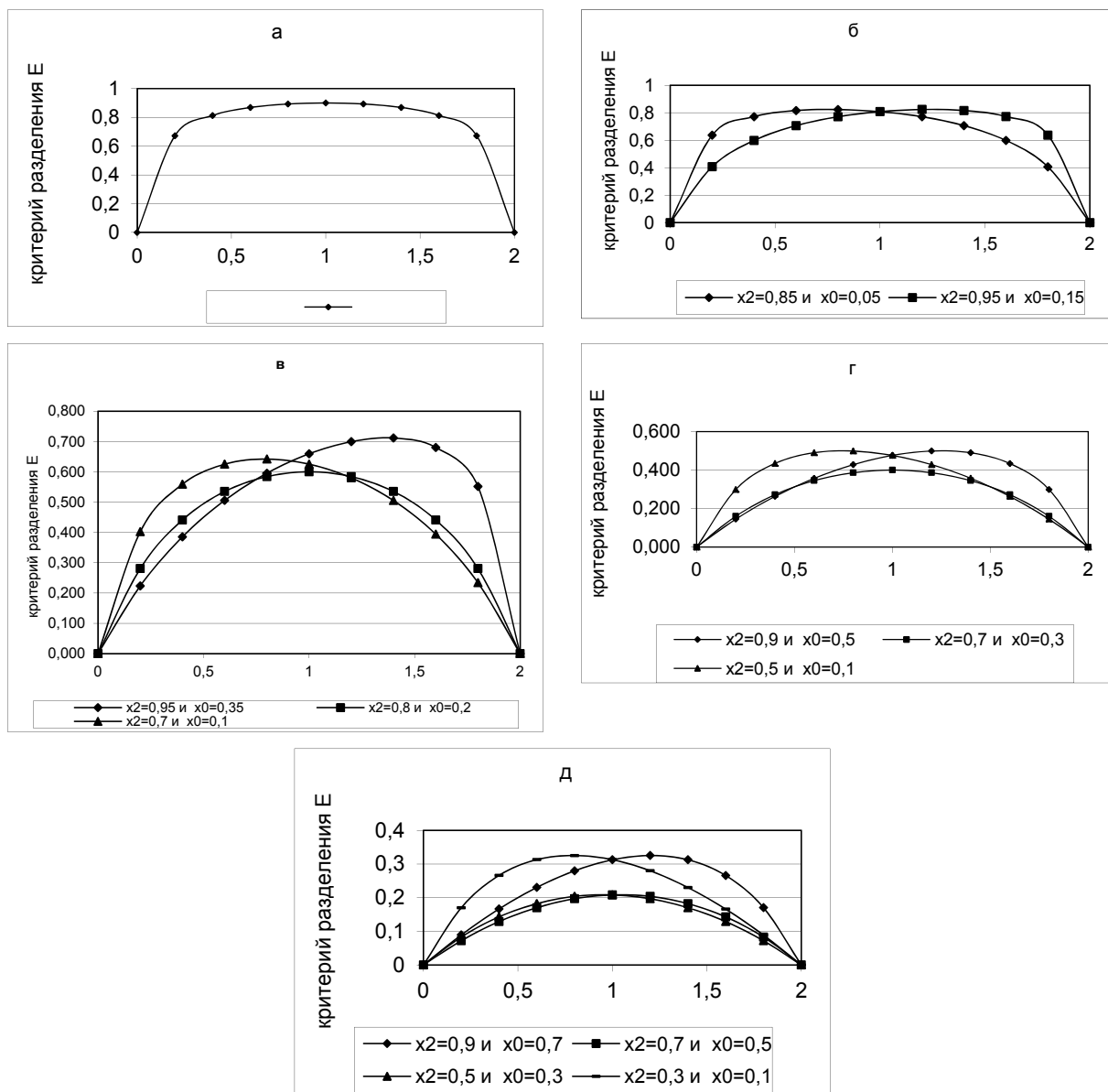


Рис.2. Зависимость критерия разделения E от степени симметричности η при различных значениях x<sub>2</sub>-x<sub>0</sub>. а) x<sub>2</sub>-x<sub>0</sub> = 0,9; б) x<sub>2</sub>-x<sub>0</sub> = 0,8; в) x<sub>2</sub>-x<sub>0</sub> = 0,6; г) x<sub>2</sub>-x<sub>0</sub> = 0,4; д) x<sub>2</sub>-x<sub>0</sub> = 0,2.

Из рис. 2 видно, что при больших разностях  $x_2-x_0$  (рис. 2 а, б) и степенях симметричности  $\eta$ , близких к единице (скажем, в пределах от 0,5 до 1,5), величина критерия разделения  $E$  практически совпадает с величиной  $x_2-x_0$  (отличие не превышает 10%). При значительной несимметричности разделения ( $\eta < 0,5$  или  $\eta > 1,5$ ) величина  $E$  меньше  $x_2-x_0$  и стремится к нулю при  $\eta \rightarrow 0$  или  $\eta \rightarrow 2$ . При малых разностях  $x_2-x_0$  (рис. 2 д) величина  $E$  может существенно превышать  $x_2-x_0$  по указанным ранее причинам.

**Минимальный расход теплоты при разделении бинарной смеси методом ректификации.**

Пренебрегая разностью тепловых потоков с исходной смесью ( $L_1c_1t_1$ ) и с уходящими потоками ( $Пc_2t_2+L_0c_0t_0$ ) по сравнению с тепловым потоком в конденсаторе  $Q_{\text{конд}} = П(R_{\text{мин}} + 1)r_2$  можно принять тепловую нагрузку в кипятильнике ректификационной колонны  $Q_K$  равной тепловой нагрузке в конденсаторе  $Q_{\text{конд}}$  [1, 2]. С этим допущением можно считать:

$$Q_K = П(R_{\text{мин}} + 1)r_2 \quad (13)$$

Будем определять затраты теплоты для режима работы колонны с минимальным флегмовым числом  $R_{\text{мин}}$ . Как отмечается в [3], наиболее экономичные реальные режимы ректификации по своим параметрам близки к режиму минимальной флегмы. С другой стороны, режим минимальной флегмы (с постоянными по высоте колонны потоками пара и жидкости и локальным подводом теплоты – в кубе колонны и её отводом – в конденсаторе) наиболее близок к термодинамически обратимой ректификации [3].

С учётом (18) выражение (15) для  $q_K$  преобразуется

$$\begin{aligned} q_K &= \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} r_2 \frac{x_2 - x_1}{(1+P)x_1 - x_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} r_2 \frac{(x_2 - x_1)(1 - P + 2Px_1)}{(1+P)x_1 - (1-P)x_1 - 2Px_1^2} = \\ &= \frac{(x_1 - x_0)(x_2 - x_1)}{(x_2 - x_0)x_1(1 - x_1)} r_2 \frac{1 - P + 2Px_1}{2P} = E \cdot r_2 \cdot \left( x_1 + \frac{1 - P}{2P} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

Учитывая равенство (3) и считая разделяемую смесь идеальной, то есть подчиняющейся закону Рауля и имеющей равновесную зависимость [1] вида:

$$y^P = \frac{\alpha x}{1 + x(\alpha - 1)} \quad (14)$$

получим при минимальном флегмовом числе  $R_{\text{мин}} = \frac{x_2 - y_1^P}{y_1^P - x_1}$  выражение для удельного расхода теплоты  $q_K$  (на разделение 1 кмоль исходной смеси):

$$\begin{aligned} q_K &\equiv \frac{Q_K}{L_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \left( \frac{x_2 - y_1^P}{y_1^P - x_1} + 1 \right) r_2 = \\ &= r_2 \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \cdot \frac{x_2 - x_1}{y_1^P - x_1} \end{aligned} \quad (15)$$

Коэффициент относительной летучести  $\alpha$  компонентов смеси, входящий в уравнение (14), изменяется, как известно [1], от 1 (разделение в этом случае невозможно) до  $\infty$ , когда второй компонент можно считать практически нелетучим по сравнению с низкокипящим. Более удобной характеристикой разделяемости смеси, на наш взгляд, является параметр, определяемый в виде:

$$P \equiv \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \quad (16)$$

и изменяющийся в пределах от 0 (при  $\alpha=1$ ) до 1 (при  $\alpha=\infty$ ).

Из (16) получаем:

$$\alpha = \frac{1 + P}{1 - P} \quad (17)$$

Подставляя найденное выражение для  $\alpha$  (14) имеем:

$$y_p = \frac{(1 + P)x}{1 - P + 2Px} \quad (18)$$

Прямопропорциональная зависимость удельных затрат теплоты  $q_K$  от критерия разделения  $E$  и теплоты парообразования верхнего продукта  $r_2$  логична и не требует дополнительных пояснений. Как следует из (19) на величину  $q_K$  влияет также состав исходной смеси ( $x_1$ ) и разделяемость исходной смеси  $P$ . При определённой разделяемости смеси  $P$  удельный расход теплоты увеличивается с увеличением концентрации  $x_1$ . Кажущееся противоречие (с увеличением  $x_1$  уменьшается флегмовое число и расход теплоты должен уменьшаться) объясняется более сильным противоположным влиянием  $x_1$  на количество получаемого дистиллята  $\Pi$ . А именно: чем больше  $x_1$  при одинаковых  $x_2$  и  $x_0$ , тем больше  $\Pi$ , а следовательно, и расход теплоты  $q_K$ .

Чем меньше разделяемость смеси  $P$ , тем больше удельный расход теплоты  $q_K$ . 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 трудноделимых смесей, то есть при коэффициентах относительной летучести компонентов менее 1,2).

$$q_K = E \cdot \frac{r_2}{2P} \quad (20)$$

то есть величина удельных затрат обратно пропорциональна разделяемости смеси  $P$ . При любой разделяемости смеси  $P$  и  $x_1=0,5$  из (19) также получается формула (20):

$$q_K = E \cdot r_2 \cdot \left(0,5 + \frac{1-P}{2P}\right) = E \cdot \frac{r_2}{2P} \quad (20)$$

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

$$q_K = E \cdot r_2 \cdot x_1 \quad (21)$$

Это полностью соответствует представлениям о затратах теплоты на выпаривание, как

$$q_K = \frac{Q_K}{L_1} = \frac{\Pi \cdot r_2}{L_1} = \frac{x_1 - x_0}{x_2 - x_0} \cdot r_2 \quad (22)$$

Поскольку при выпаривании  $x_2=1$ , то критерий разделения в этом случае

$$E = \frac{(x_1 - x_0)(1 - x_1)}{x_1(1 - x_1)(x_2 - x_0)} = \frac{x_1 - x_0}{x_1(x_2 - x_0)} \quad (23)$$

Нетрудно видеть, что в этом случае формулы (21) и (22) идентичны.

В заключение отметим, что процесс ректификации применяют, как правило, при разделении смесей с малой относительной летучестью компонентов (и, соответственно, малым значением разделяемости  $P$ ) с целью получения достаточно чистых компонентов, то есть при  $x_2 - x_0$  близких к единице. В этом случае, как показано ранее, величина критерия разделения  $E$  равна разности концентраций ( $x_2 - x_0$ ) и формула (20) может быть записана как

$$q_K = \frac{(x_2 - x_0)r_2}{2P} \quad (23)$$

Формула (23) может быть использована для экспресс-оценки минимальных затрат теплоты на разделение идеальной бинарной смеси методом ректификации.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов В.В. и др. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии. – М.: Логос, 2002. Кн. 2, 827 с.
2. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1981., 569 с.
3. Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А. Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет: М., Химия, 1983., 304 с.