

О ЛИМИТИРУЮЩИХ СТАДИЯХ ТЕПЛОМАССОБМЕНА НА ТАРЕЛКАХ РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН

М.К. Захаров*, профессор

кафедра Процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Автор для переписки, e-mail: mkzakharov@gmail.com

Проанализировано влияние скоростей отдельных стадий тепломассообмена на эффективность тарелок ректификационных колонн. Выявлены лимитирующие стадии. Предложена количественная оценка внутреннего энергосбережения в ректификационной колонне.

Ключевые слова: ректификация, лимитирующая стадия, эффективность тарелки, внутреннее энергосбережение.

Процесс разделения жидких смесей методом ректификации является одним из энергоемких, к которым относятся также выпаривание, дистилляция, высушивание влажных материалов. Энергоемкость всех перечисленных процессов связана с необходимостью испарять один или несколько компонентов смеси, затрачивая при этом теплоту парообразования.

Ректификация позволяет получать все компоненты разделяемой смеси заданной чистоты. Естественно, чем чище получаемые продукты разделения, тем больше требуется затратить энергии (обычно – теплоты в кубе ректификационной колонны) [1]. Эти затраты возрастают для смесей с малой относительной летучестью компонентов γ (для различных бинарных смесей и разных составах и условиях разделения эта величина может меняться от 1 до ∞). Заметим, что более удобной характеристикой способности смеси разделяться методами перегонки является разделяемость смеси P , связанная с относительной летучестью компонентов γ соотношением:

$$P = \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1}. \quad (1)$$

Величина P всегда находится в интервале от 0 (при $\gamma = 1$) до 1 (при $\gamma = \infty$).

В отличие от других массообменных процессов ректификация характеризуется большим внутренним энергосбережением, заключающемся в том, что пар, движущийся по колонне снизу вверх, контактирует с жидкостью (меньшей температуры, чем пар) на каждой тарелке. При этом за счет выделяющейся при конденсации пара теплоты испаряется жидкость на тарелке. Тем самым получается пар нового состава, который контактирует с жидкостью на следующей тарелке и так далее до получения пара нужного состава. Здесь очевидно два одновременно протекающих процесса: тепло- и массообмена. Учитывая их взаимное влияние друг на друга, лучше говорить о тепло-массообмене на тарелках.

С целью выявления лимитирующих стадий этого сложного процесса рассмотрим сначала теплообмен на тарелках ректификационных колонн. Будем рассматривать тарелку колонны как некоторый теплообменный аппарат, в котором частично (или полностью) конденсируется пар, а за счет выделившейся теплоты – испаряется жидкость (частично или полностью).

Пропускная способность (Пр.Сп.) теплообменника Q/Δ^* при идеальном смешении теплоносителей и линейных зависимостях теплового потока Q от разностей температур (движущих сил) определяется по формуле [1]:

$$\frac{Q}{\Delta^*} = \frac{1}{\frac{1}{G_1 c_1} + \frac{1}{\alpha_1 F} + \frac{\delta_{cm}}{\lambda_{cm} F} + \frac{1}{\alpha_2 F} + \frac{1}{G_2 c_2}}. \quad (2)$$

В знаменателе стоят величины, обратные пропускным способностям отдельных стадий:

$G_1 c_1$ – Пр.Сп. стадии подвода теплоты с теплоносителем;

$\alpha_1 F$ – Пр.Сп. стадии теплоотдачи от горячего теплоносителя;

$\frac{\lambda_{cm} F}{\delta_{cm}}$ – Пр.Сп. стадии теплопроводности

через стенку;

$\alpha_2 F$ – Пр.Сп. стадии теплоотдачи к холодному теплоносителю;

$G_2 c_2$ – Пр.Сп. стадии отвода теплоты с теплоносителем;

Q – тепловой поток от одного теплоносителя к другому, Вт;

Δ^* – разность начальных температур теплоносителей.

Из этого выражения следует, что увеличение пропускной способности любой из стадий (т.е. уменьшение отвечающей ей обратной величины) снижает влияние этой стадии на интенсивность процесса в целом. Напротив, уменьшение пропускной способности какой-либо стадии повышает ее влияние на процесс; при существенном уменьшении пропускной способности она может стать лимитирующей.

При стационарном процессе ректификации теплообмен на тарелках ректификационных

колонн при непосредственном контакте пара и жидкости включает четыре последовательные (одновременно протекающие) стадии: 1 – подвод теплоты с паром и жидкостью, 2 – конденсация пара при контакте с жидкостью, 3 – кипение жидкости за счет выделившейся теплоты при конденсации пара, 4 – отвод теплоты с вновь образовавшимся паром и жидкостью.

В рассматриваемом случае теплообмена на тарелках из-за нелинейных зависимостей Q от разностей температур (движущих сил для отдельных стадий) количественный анализ влияния отдельных стадий на теплообмен в целом невозможен. Так, например, при конденсации пара тепловой поток:

$$Q = \alpha_{\text{конд}} \cdot F \cdot \Delta t_{\text{конд}} = A / (\Delta t_{\text{конд}})^{1/4} \cdot F \cdot \Delta t_{\text{конд}} = A \cdot F \cdot (\Delta t_{\text{конд}})^{3/4} \quad (3)$$

пропорционален частному температурному напору $\Delta t_{\text{конд}}$ (разность температур пара и поверхности раздела фаз) в степени $3/4$ [1].

Выполним качественную оценку влияния отдельных стадий теплопереноса на тепло- и массообмен на тарелках ректификационных колонн на примере ректификации бинарных смесей.

При непосредственном контакте пара и жидкости (в отсутствие теплопередающей стенки, т.е. при $\delta_{\text{ст}} = 0$) третья слагаемое в знаменателе выражения (2) обращается в ноль.

Пропускные способности стадий конденсации $\alpha_1 F \equiv \alpha_{\text{конд}} F$ и кипения $\alpha_2 F \equiv \alpha_{\text{кип}} F$ велики по двум причинам:

1 – значения коэффициентов теплоотдачи $\alpha_{\text{конд}}$ и $\alpha_{\text{кип}}$ даже в случае органических жидкостей нередко превышает $1000 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$, а для водяного пара и воды они доходят до $10000 - 20000 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$ [1, 2];

2 – большая поверхность контакта пара и жидкости на барботажных тарелках, обеспечиваемая наличием устройств для образования мелких пузырьков пара, пленок и капель жидкости [1, 3].

Это позволяет предположить, что теплообмен (тепловой поток) между жидкостью и паром на тарелках ректификационных колонн определяется (лимитируется) потоками пара и жидкости. В этом случае говорят о «балансовой задаче» [1, 4]. Под этим термином следует понимать, что интенсивность теплопередачи от конденсирующегося пара к кипящей жидкости настолько велика, что кинетика процесса теплопереноса перестает влиять на общую скорость теплообмена. Последняя определяется лишь потоками пара и жидкости.

В качестве примеров процессов, когда они протекают в условиях балансовой задачи, можно привести следующие:

1 – сушка влажных материалов (и другие подобные процессы, например адсорбция из газовой или жидкой фаз) в аппаратах с псевдооживленным слоем. Из-за развитой поверхности массопередачи F в случае мелких частиц высота активного слоя составляет несколько миллиметров, а в случае крупных частиц – несколько сантиметров. В промышленных аппаратах такие тонкие псевдооживленные слои структурно неустойчивы: возможен случайный выброс твердого материала в каком-то месте в соседней участок и образование канала для прохода большей части газа. На других участках скорость газа падает и возникают застойные зоны. Поэтому процесс ведут со слоем высотой не менее $100-200 \text{ мм}$, чтобы случайно возникший канал для прохода газа был тут же «засыпан» твердым материалом из соседних зон. При таких высотах слоя уходящие потоки практически достигают равновесия, и поток переходящего из фазы в фазу вещества зависит лишь от потока вводимого (или выводимого) в аппарат этого вещества. Задача «решается» с помощью балансового соотношения.

2 – теплообмен (нагревание, охлаждение, выпаривание и др.) и массообмен (абсорбция, ректификация) в пленочных аппаратах [4].

В большинстве массообменных процессов (абсорбция, адсорбция, десорбция, сушка влажных материалов, экстракция) интенсивность потока переходящего вещества из одной фазы в другую зависит от коэффициента массопередачи, определяемого, в свою очередь, коэффициентами (скоростями) массоотдачи в каждой из фаз. Последние зависят от коэффициентов диффузии переходящего компонента в пограничных пленках.

В процессах перегонки (ректификация, дистилляция) эффективность разделения связана с процессами конденсации пара и испарения жидкости. Это позволяет предположить, что массообмен при ректификации полностью определяется теплообменом между встречающимися на тарелках паром и жидкостью (имеющими разные температуры) и стремлением их прийти в равновесие (тепловое и связанное с ним концентрационное).

О значительной доле «дополнительного вклада в перенос легколетучего компонента вследствие разности температур» в общий поток массы отмечено в работе [5] и других [6, 7]. В работах [8–10] экспериментально подтверждено положительное влияние теплообмена на массообмен при ректификации.

Вместе с тем предложены модели совместного тепло- и массообмена, в которых теплообмен ухудшает массообмен за счет дополнительного сопротивления теплового пограничного слоя. Согласно [11]

«...Термические эффекты в процессе ректификации при большой плотности теплового потока создают на границе раздела фаз дополнительное тепловое сопротивление массопередаче, которое при большом и малом содержании легколетучего компонента в смеси становится соизмеримым с диффузионным сопротивлением массопередаче». Вряд ли такую гипотезу можно считать правильной.

Проведенная нами [12] оценка вклада отдельных процессов при пленочном испарении жидких бинарных смесей показала, что изменение концентрации низкокипящего компонента в жидкости за счет ее частичного испарения на 2 порядка больше, чем при сопутствующем массообмене между стекающей жидкостной пленкой и встречным паровым потоком.

Нам представляется такая картина тепло-массообмена на тарелках ректификационных колонн. При контактировании насыщенного пара с менее нагретой кипящей жидкостью может быть лишь его конденсация и за счет выделившейся при этом теплоты – испарение жидкости с получением пара, обогащенного низкокипящим (легколетучим) компонентом. Из-за высоких коэффициентов теплоотдачи α и массоотдачи β и развитой поверхности контакта фаз F пропускные способности кинетических стадий тепло-массообмена настолько велики, что практически не влияют на общую эффективность тепло-массообмена. Уходящие с теоретической тарелки потоки пара и жидкости имеют равные температуры и равновесные составы, а величины межфазных тепловых и материальных потоков определяются из балансовых соотношений. Более точно: они определяются (лимитируются) наименьшим потоком (жидкости и пара). Поэтому «балансовые задачи» иногда именуется [1] «потоковыми задачами».

О балансовом характере массообмена (теплообмена) можно говорить, если уходящие из контактного устройства (аппарата) потоки фаз близки к равновесному состоянию. Другими словами, если начальная движущая сила процесса (разность температур – в теплообмене, разность концентраций – в массообмене) реализуется на 95–99%. Чем выше высота работающего слоя, тем ближе к равновесию составы уходящих из этого контактного устройства фаз.

Балансовый характер тепло-массообмена при ректификации подтверждают приведенные в [13] данные о влиянии статического уровня жидкости на эффективность колпачковых тарелок:

Статический уровень жидкости, мм	6.3	12.5	19	32
Эффективность тарелки, %	74	82	88	96

Построенная по этим данным кривая (рис. 1) показывает выход на балансовый характер

тепло-массообмена в процессе ректификации при статических уровнях жидкости на тарелках более 30 мм. Заметим, что высота переливной планки при конструировании тарелок, как правило, превышает эту величину, а высота слоя вспененной жидкости примерно в 2 раза выше статического уровня.

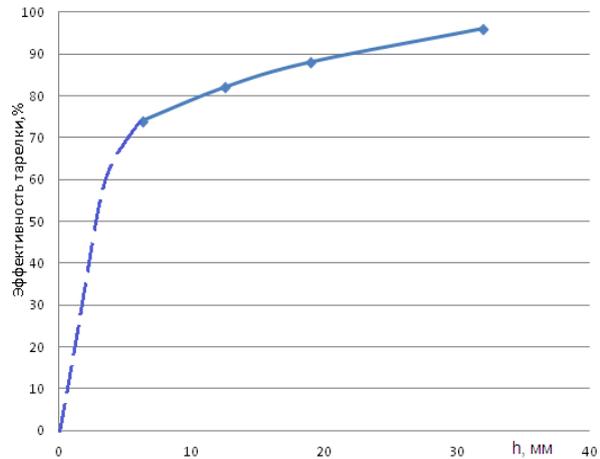


Рис. 1. Зависимость эффективности тарелки от статического уровня жидкости.

Недостижение 100%-ой эффективности может быть объяснено межтарельчатый брызгоуносом жидкости. Это подтверждается результатами опытов [13] в колонне диаметром 0.4 м на системе этанол–вода при различных расстояниях между тарелками $H_{м.т}$ и, соответственно, различных скоростях пара в колонне, оцениваемых величиной $w \cdot \rho^{0.5}$ [$\text{кг}^{0.5} \cdot \text{м}^{-0.5} \cdot \text{с}^{-1}$]:

Расстояние между тарелками $H_{м.т}$, м	0.135	0.20	0.27	0.415
Максимальная скорость пара, $w \cdot \rho^{0.5}$	0.48	0.72	0.96	11.34
Максимальная эффективность, %	92	95	87	97

Видно, что с увеличением межтарельчатого расстояния эффективность тарелки возрастает. Высота $H_{м.т}=0.270$ м, видимо, недостаточна для сепарации капель при $w \cdot \rho^{0.5}=0.96 \text{ кг}^{0.5} \cdot \text{м}^{-0.5} \cdot \text{с}^{-1}$, и поэтому зафиксировано понижение эффективности до 87%.

Аналогичные зависимости эффективности колпачковых тарелок от статического столба жидкости на них экспериментально установлены в [14]. При высотах жидкости 30–40 мм эффективность тарелок достигает 90 %.

Известно [1], что коэффициент полезного действия (КПД) тарелок барботажного типа при абсорбции крайне низок (иногда – всего 5–10%). Это обусловлено малым коэффициентом диффузии переходящего компонента в жидкой фазе (на 2–3 порядка меньше, нежели в газовой фазе) и, следовательно, малым коэффициентом массопередачи.

При ректификации КПД реальных промышленных тарелок достигает 80–90 %. В отличие

от абсорбции считают, что при ректификации основное сопротивление массопереносу сосредоточено в паровой фазе [15]. По приведенным в [15] опытным данным при ректификации бинарной смеси этиловый спирт – вода в аппарате с колпачковыми и ситчатыми тарелками коэффициент массоотдачи в паровой фазе

$\beta_{y\#}$ $\frac{\text{кмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{кмоль} / \text{кмоль}}$ находится из выражения:

$$\frac{22.4 \cdot \beta_{\gamma} \cdot h}{D_v} = 0.79 \cdot Re_{\gamma} + 11000, \quad (4)$$

где D_v – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{ч}$; $Re_{\gamma} = w_{\gamma} \cdot h \cdot \rho_{\gamma} / \mu_{\gamma}$ – критерий Рейнольдса в паровой фазе; w_{γ} – скорость пара в свободном сечении аппарата, $\text{м}/\text{с}$; $h=1$ – линейный размер, м ; ρ_{γ} – плотность пара, $\text{кг}/\text{м}^3$; μ_{γ} – вязкость пара, $\text{Па} \cdot \text{с}$.

Анализ уравнения (4) показывает, что коэффициент массоотдачи β_{γ} зависит от критерия Re_{γ} в первой степени, что прямо свидетельствует (в соответствии с материальными балансами) о протекании массообмена при ректификации в условиях балансовой задачи [16–18].

Проведенное в [15] исследование массопередачи на провалных тарелках с долей свободного сечения 25% в колоннах диаметром 120 и 400 мм при ректификации бинарных смесей: ацетон–бензол, ацетон–метанол, гексан–бензол, метанол–бензол, метанол–изобутанол, метанол–вода, этанол–вода позволило получить уравнение для паровой фазы:

$$Sh_{\gamma} = A \cdot Re_{\gamma}^{0.9} \cdot Sc_{\gamma}^{0.25}. \quad (5)$$

Показатель степени при Re , равный 0.9, также с большой вероятностью свидетельствует о том, что массообмен протекает в условиях балансовой задачи [16].

Проведенный нами [19] в условиях балансовой задачи теоретический анализ теплообмена на барботажных тарелках ректификационных колонн позволил установить следующее:

1 – тепловой поток от пара к жидкости (и соответствующее разделение) на тарелках укрепляющей части колонны зависит от потока флегмы – именно этот поток флегмы лимитирует конденсацию пара и его многократную (на

каждой тарелке) работу; внутреннее энергосбережение (другими словами: коэффициент использования пара) в этой части колонны – это доля L/D , равная $R/(R+1)$, где R – флегмовое число.

2 – в отгонной колонне поток жидкости (флегма плюс исходная смесь) всегда больше парового потока D ; тепловой поток от пара к жидкости на тарелках лимитируется потоком пара D , и на каждой тарелке пар полностью может быть сконденсирован, так что внутреннее энергосбережение в этой части колонны равно 1.

Внутреннее энергосбережение \mathcal{E}_n по всей колонне в случае подачи исходной смеси при температуре кипения можно оценить по формуле

$$\mathcal{E}_n = \frac{R}{R+1} \frac{n_y + n_o}{n_y + n_o}, \quad (6)$$

где n_y и n_o – число тарелок в укрепляющей и отгонной частях колонны, соответственно.

В заключение подчеркнем, что массообмен на тарелках ректификационных колонн в значительной степени определяется теплообменом. Зафиксированное на основании опытных данных ухудшение эффективности массообмена в области малых и высоких концентраций низкокипящего (легколетучего) компонента [6, 8–12] с позиций предложенной нами гипотезы теплообмена на тарелках объясняется достаточно просто. Дело в том, что для большинства бинарных смесей в указанных областях концентраций изменение составов фаз на тарелках (теоретических и реальных) значительно меньше, чем в области средних концентраций. Следовательно, и разность температур контактирующих потоков пара и жидкости становится меньше. Недостижение теплового равновесия в 1°C при разности температур 4°C составляет 25%, в то время как 1°C при разности температур 10°C составляет всего 10%. Большая относительная незавершенность теплового процесса приводит к большей незавершенности массообменного, а следовательно, к ухудшению эффективности массообмена на тарелках.

ОБОЗНАЧЕНИЯ:

A – комплекс теплофизических характеристик конденсата; c – теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{град})$; F – поверхность контакта фаз, м^2 ; $H_{\text{м.т}}$ – расстояние между тарелками, м ; h – линейный размер, м ; n – число тарелок; P – разделяемость смеси; Q – тепловой поток, Вт ; Sc – критерий Шмидта; Sh – критерий Шервуда; t – температура; w – скорость, $\text{м}/\text{с}$; α – коэффициент теплоотдачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; β – коэффициент массоотдачи, $\text{кмоль}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; γ – коэффициент относительной летучести компонентов; Δ – разность температур, движущая сила процесса теплопереноса, град ; ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; кип – кипение; конд. – конденсация; о – отгонная; у – укрепляющая.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии : в 2-х кн. / под ред. В.Г. Айнштейна. М.: Университетская книга, Логос, Физматкнига, 2006. Кн. 1. 912 с. Кн. 2. 872 с.
2. Михеев М.А., Михеев И.М. Основы теплопередачи. М.: Энергия, 1973. 320 с.
3. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефте-газопереработки и нефтехимии. М.: Недра, 2000. 677 с.
4. Захаров М.К. Гидродинамика, тепло- и массоперенос в пленочных аппаратах. М.: Изд-во МИТХТ, 2014. 92 с.
5. Лотхов В.А., Малюсов В.А., Баклачян Р.А. Математическое описание процесса одновременного тепло- и массообмена в ректификационной пленочной колонне // Теор. основы хим. технологии. 1982. Т. 16. № 1. С. 114–116.
6. Руkenштейн Э., Смигельский О. К вопросу эффекта Савиновского-Смита при ректификации смесей // Журн. прикладной химии. 1964. Т. 37. № 7. С. 1530–1537.
7. Kirschbaum E. Destilier and Rektifiziertchnik. – Berlin: Springer Verlag, 1940. 235 s.
8. Малюсов В.А., Лотхов В.А., Бычков Е.В., Жаворонков Н.М. Тепло- и массообмен в процессе ректификации // Теор. основы хим. технологии. 1975. Т. 9. № 1. С. 3–10.
9. Зельвенский Я.Д., Малинов С.А., Шалыгин В.А. Определение вклада диффузионного и термического потоков при ректификации в трубах с орошаемыми стенками // Теор. основы хим. технологии. 1976. Т. 10. № 2. С. 184–189.
10. Малинов С.А., Зельвенский Я.Д., Шалыгин В.А. О влиянии нагрузки на величину термических эффектов при адиабатической ректификации в трубке с орошаемой стенкой // Теор. основы хим. технологии. 1979. Т. 13. № 1. С. 98–99.
11. Александров И.А., Гройсман С.А. Тепло- и массообмен в барботажном слое // Теор. основы хим. технологии. 1975. Т. 9. № 1. С. 11–19.
12. Захаров М.К. Процессы переноса в аппаратах пленочного типа : дис. ... докт. техн. наук. – М.: МИТХТ, 1994. 448 с.
13. Перри Дж. Справочник инженера-химика : в 2-х т. Т. 2. Л.: Химия, 1969. 504 с.
14. Боярчук П.Г., Гольберг Ю.Е., Серафимов Л.А. Влияние глубины барботажного слоя на эффективность колпачковой ректификационной тарелки // Химия и технология топлив и масел. 1968. № 5. С. 41–44.
15. Касаткин А.Г., Плановский А.Н., Чехов О.С. Расчет тарельчатых ректификационных и абсорбционных аппаратов. М.: Стандартиз, 1961. 82 с.
16. Захаров М.К., Айнштейн В.Г. О лимитирующих стадиях в процессах массопереноса при течении тонких пленок // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 6. С. 624–633.
17. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г. О распространенной методике обобщения экспериментальных данных по тепло- и массообмену // Хим. промышленность. 1966. № 1. С. 44–50.
18. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г. К вопросу о распространенной методике обобщения экспериментальных данных по тепло- и массообмену // Хим. промышленность. 1966. № 3. С. 49–53.
19. Захаров М.К., Козлова А.С. Энергосбережение при ректификации идеальных бинарных смесей // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 6. С. 56–62.

RATE-LIMITING STEPS OF HEAT AND MASS TRANSFER ON THE PLATES OF A FRACTIONATING COLUMN

M.K. Zakharov[®]

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[®]Corresponding author e-mail: mkzakharov@gmail.com

Influence of heat-mass transfer velocities of separate steps on efficiency of plates of distillation columns is analysed. Rate-controlling steps are brought out. The quantitative assessment of internal energy saving in distillation column is suggested.

Keywords: *distillation, rate-controlling steps, efficiency of distillation plates, internal energy saving.*