

Оптимизационная термодинамика многоаппаратных систем

Сукин И.А.
ИПС им. А.К. Айламазяна РАН

3 октября 2014 г.

Аннотация

В работе рассмотрены некоторые результаты в области оптимизационной термодинамики систем, состоящих из нескольких компонентов. Введение понятия области реализуемости с учетом необратимых кинетических факторов протекания термодинамических процессов позволило перейти от задачи нахождения предельных возможностей одиночных аппаратов к случаю многоаппаратных термодинамических систем. В качестве примеров рассмотрены процессы разделения многокомпонентных смесей, в частности многокомпонентная ректификация и процессы теплопереноса, проходящие в несколько стадий. Полученные результаты допускают обобщение на более широкий класс задач и позволяют говорить об общей теории термодинамических систем из многих аппаратов.

Введение

Термодинамика — это феноменологическая наука, занимающаяся изучением поведения макросистем. Макросистемой называют такую систему, размеры элементов которой много меньше размеров самой системы. Число частиц в системе при этом как правило достаточно велико (10^{20} – 10^{25}). Термодинамика занимает особое положение среди других областей знания, поскольку ее методы допускают некоторую степень обобщения и применимы не только к физическим системам, но, к примеру, и к системам экономическим. К термодинамике также близка статистическая физика, однако последняя изучает макросистемы, углубляясь в особенности поведения отдельных частиц, используя явно представления о молекулярном строении системы и применяя методы математической статистики для описания поведения частиц[1]. Термодинамика, в отличие от статистической физики изучает макросистемы в целом.

Все процессы в термодинамике рассматриваются как процессы преобразования энергии. В таком виде могут быть представлены явления самой разной природы: физические процессы, такие как теплоперенос и массоперенос, процессы, происходящие во время химических реакций, микроэкономические процессы. Универсальность термодинамики позволяет использовать единый аппарат для описания всех систем преобразования энергии.

При этом внутренние (технологические) свойства таких процессов описываются законами конкретной науки, выводятся в результате эмпирического исследования.

К макросистемам могут быть применены методы оптимизации и оптимального управления. Несмотря на то, что описать поведение каждой частицы в системе не представляется возможным, система в целом может рассматриваться как объект управления. Специфика макросистем обуславливает широкое применение методов усредненной оптимизации для решения задач управления.

1 Основные понятия термодинамики

1.1 Координата и потенциал

Двумя важнейшими понятиями в термодинамике являются координата и потенциал. Координатой называют величину, изменение которой свидетельствует о том, что в рассматриваемой системе происходит изучаемое взаимодействие (теплообмен, массообмен, совершение механической работы, деформация, химическая реакция). К примеру, координатой деформационного взаимодействия является объем, координатой химического взаимодействия — степень полноты реакции.

Потенциал — это величина, различие в значениях которой является причиной взаимодействия. Для деформации это давление, для химического взаимодействия — химические потенциалы реагентов, для теплопереноса — температура.

1.2 Экстенсивные и интенсивные переменные

Переменные, характеризующие термодинамические системы, можно разделить на два класса: интенсивные и экстенсивные (аддитивные). Первые (температура, давление) не изменяются при объединении двух идентичных подсистем, а вторые (объем, число молей) увеличиваются в два раза.

1.3 Равновесие

О термодинамической системе или ее подсистеме говорят, что она находится в состоянии равновесия, если величины потенциалов каждого рода по ее объему равны. Изменение потенциала в какой-либо точке приводит к возникновению в системе некоторого процесса, результатом которого становится возврат в состояние равновесия. Такой процесс называется релаксацией и требует некоторого времени, называемого временем релаксации.

Если скорость протекания процессов много меньше скорости релаксации, чаще всего можно считать, что процессы обратимы, а систему можно вернуть из любого конечного состояния в заданное начальное. Такие процессы называются равновесными и изучаются в классической термодинамике.

В реальности все процессы протекают необратимо, а состояние подсистем значительно отличается от равновесного. При рассмотрении таких

процессов обычно принято исходить из предположения, что каждую подсистему можно разбить на бесконечно малые области, в рамках которых состояние системы равновесно, а взаимодействие внутри подсистемы в целом рассматривается как взаимодействие этих бесконечно малых областей. Это предположение называется гипотезой локального равновесия. Рассмотрением неравновесных процессов занимается неравновесная термодинамика.

Методы оптимизационной термодинамики или термодинамики при конечном времени расположены на границе между равновесной и неравновесной термодинамикой. Они рассматривают систему как неравновесную совокупность равновесных подсистем. Это позволяет избежать чрезмерного усложнения математического аппарата, необходимого для описания системы, но в то же время получить необратимые оценки параметров.

2 Оптимизационная термодинамика процессов

Методы оптимизационной термодинамики используют три балансовых уравнения, определяющих соотношения между потоками в системе: материальный, энергетический и энтропийный балансы. Наибольшее значение имеет энтропийный баланс, куда входит величина σ , называемая диссипацией или производством энтропии. Для равновесных обратимых процессов $\sigma = 0$, и это условие выделяет в пространстве потоков некоторую линию, которая называется границей области реализуемости. В случае необратимых процессов $\sigma \neq 0$, при этом существует некоторое минимальное значение σ_{min} , такое, что $\sigma \geq \sigma_{min}$. Это неравенство выделяет в пространстве потоков собственно область реализуемости или множество достижимости с учетом необратимости. Системы, попадающие в эту область являются практически реализуемыми. Оптимизационная термодинамика занимается поиском значения σ_{min} для различных видов процессов[4]–[12].

В настоящее время методы оптимизационной термодинамики развивались почти исключительно в применении к одиночным процессам и аппаратам, при этом было установлено, что если производительность системы зависит от потока вырабатываемой механической, электрической мощности или мощности разделения, а поток затрат представлен потоком тепла, область реализуемости ограничена сверху и для большинства процессов имеет вид параболы $g = bq - aq^2$, где g — вырабатываемая мощность, q — затраты тепла, a и b — некоторые характеристические коэффициенты[12]. Если же производительность определяется потоком теплоты, а затраты — механической или электрической мощностью или затратами тепла, то производительность монотонно возрастает с ростом затрат.

3 Оптимизационная термодинамика многоаппаратных систем

3.1 Бинарная ректификация

Несмотря на то, что результаты, полученные оптимизационной термодинамикой в области изучения одиночных процессов значительны, в реальности существует большое число систем, в которых процессы проходят в

несколько стадий на нескольких аппаратах. Важнейшими примерами таких процессов являются процессы разделения смесей и процессы многостадийного теплообмена. Среди процессов разделения центральное место занимает ректификация.

Существует обширная литература, посвященная моделированию процесса бинарной ректификации, разделения двухкомпонентной смеси на одной ректификационной колонне [14]–[17]. При этом моделирование производилось без учета необратимости протекающих в колонне процессов тепло- и массообмена, и, следовательно, оценки предельных возможностей системы не были получены. В работе [12] был произведен учет кинетики происходящих в колонне процессов и получено уравнение для границы области реализуемости:

$$g = bq - aq^2, \quad (1)$$

где g — поток разделяемой смеси (моль/с), q — затрачиваемая тепловая мощность (Вт), b — коэффициент, называемый обратимым КПД, a — коэффициент необратимости. Без учета необратимости зависимость (1) имеет вид $g = bq$.

Обратимый КПД b зависит только от свойств разделяемой смеси: концентраций компонентов и температур их кипения, коэффициент a зависит как от свойств смеси, так и от кинетических параметров колонны: коэффициентов теплообмена и усредненного коэффициента массообмена.

3.2 Многокомпонентная ректификация

На практике большинство смесей являются многокомпонентными. Ярким примером здесь служит нефть, разделяемая на десятки фракций. Задачи разделения многокомпонентных смесей практически не рассмотрены в литературе [18][19][20], при этом ни в одном источнике не был произведен учет необратимости процессов разделения. В [20] предложены некоторые эвристические правила определения оптимального порядка разделения смеси, при этом полученный порядок не будет, разумеется, строго оптимальным. Существование необратимых оценок производительности бинарной ректификации позволяет найти истинно оптимальный порядок.

Разделение многокомпонентной смеси можно представить в виде многостадийной бинарной ректификации. На каждом шаге при этом вводится понятие квазикомпонентов, а смесь условно считается бинарной. Рассмотрим следующую модель смеси:

1. Компоненты пронумерованы;
2. Температура кипения каждого компонента равна T_i ;
3. Компоненты упорядочены по возрастанию температуры кипения: $i > j \rightarrow T_i > T_j$;
4. Концентрации компонентов обозначены как x_i ;
5. Суммарная концентрация равна единице $\sum_i x_i = 1$.

Введем понятие сечения S — индекса последнего компонента, остающегося в смеси низкокипящих, выходящей после разделения из дефлегматора.

Очевидно, что для двухкомпонентной смеси единственное значения сечения $S = 1$. Для смеси из N компонентов существует $N - 1$ значение сечения.

Рассмотрим смесь из трех компонентов, с концентрациями x_0, x_1, x_2 . Разделение этой смеси происходит на каскаде из двух колонн, при этом существует два варианта разделения: на первой стадии можно отделять либо низкокипящий, либо высококипящий компонент. Каждая колонна характеризуется двумя коэффициентами: b_{ij} и a_{ij} , где i — условный номер порядка разделения, j — номер колонны. Из соображений того, что максимально достижимая производительность второй колонны в каскаде ограничена достижимой производительностью первой колонны можно вывести условия термодинамической согласованности для колонн:

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

для первого варианта разделения и

$$\frac{b_{21}^2(1-x_2)}{a_{21}} = \frac{b_{22}^2}{a_{22}}. \quad (3)$$

для второго варианта разделения.

Если эти условия выполняются, то можно явно выразить производительность каскада через суммарные затраты тепла:

$$g = \frac{b_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1-x_0)}(q_1 + q_2) - \frac{a_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1-x_0)}(q_1 + q_2)^2, \quad (4)$$

$$a^I = \frac{a_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1-x_0)}, \quad (5)$$

$$b^I = \frac{b_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1-x_0)} \quad (6)$$

для первого варианта разделения и

$$g = \frac{b_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1-x_2)}(q_1 + q_2) - \frac{a_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1-x_2)}(q_1 + q_2)^2, \quad (7)$$

$$a^{II} = \frac{a_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1-x_2)}, \quad (8)$$

$$b^{II} = \frac{b_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1-x_2)} \quad (9)$$

для второго.

Из равенств (4)–(9) видно, что граница области реализуемости для каскада колонн также имеет форму параболы $g = bq - aq^2$. Поскольку разделение произвольной смеси может быть представлено как последовательность бинарных и тернарных ректификаций (в смеси при этом рассматриваются так называемые квазикомпоненты, а не их истинные аналоги), можно сделать вывод, что такую же форму будет иметь граница области реализуемости произвольного каскада. Это позволяет аналитически найти его предельные возможности и рассчитать оптимальный порядок разделения.

Если условия термодинамической согласованности не выполняются, границей области реализуемости будет кривая:

$$g = Conv(g_1, g_2), \quad (10)$$

при этом один порядок разделения может нестрого (до определенного значения заданной производительности или затрат тепла) превалировать над другим. Оптимальный порядок разделения в этом случае невозможно будет найти аналитически, однако для его расчета можно воспользоваться перебором с возвратом.

3.3 Нетермическое разделение многокомпонентных смесей

Ректификация является примером процесса разделения, в котором потоком затрат является тепло. Однако, существуют нетермические способы разделения смесей, такие как мембраны и центрифуги, использующие для разделения механическую энергию.

Введем следующие обозначения:

- g_0 — поток исходной смеси;
- x_i — концентрация i -го компонента в исходной смеси;
- x_{ij} — концентрация i -го компонента в j -ом потоке ($x_{ij} = 1$ при разделении на чистые компоненты).

Обратимая оценка мощности разделения в данном случае будет иметь вид:

$$p^0 = -Rg_0T \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i = bg_0. \quad (11)$$

В необратимом случае возникают дополнительные затраты мощности $\Delta p > 0$. Введем обозначения:

- $d_{\nu-}$ — удельное сопротивление разделению смеси по сечению $\nu - 1$;
- $d_{\nu+}$ — удельное сопротивление разделению смеси по сечению ν ;
- S_j — эффективная площадь контакта на j -ой стадии разделения;
- $\alpha_{j\nu} = S_j/d_{j\nu}$ — коэффициент массопереноса;
- $g_{j\nu}$ — потоки массопереноса;
- $\Delta\mu_{j\nu}$ — разность химических потенциалов.

Поток массопереноса пропорционален движущей силе:

$$g_{j\nu} = \alpha_{j\nu} \frac{\Delta\mu_{j\nu}}{T}.$$

Необратимые затраты мощности на j -ой ступени будут равны

$$\Delta p_j = T \sum_{\nu} g_{j\nu} \frac{\Delta\mu_{j\nu}}{T} = T \sum_{\nu} \frac{g_{j\nu}^2}{\alpha_{j\nu}} = g_0^2 T \sum_{\nu} \frac{\left(\sum_i x_{ji\nu} \right)^2}{\alpha_{j\nu}},$$

где $x_{ji\nu}$ — концентрация i -го компонента в потоке $g_{j\nu}$. Затраты мощности при этом можно переписать в форме:

$$\Delta p_j = \frac{g_0^2 T}{S_j} \left[\left(\sum_{i=1}^{\nu} x_i \right)^2 d_{\nu+} + \left(\sum_{i=\nu+1}^n d_{(\nu+1)-} \right) \right]. \quad (12)$$

Легко видеть, что суммарные необратимые затраты мощности можно параметризовать в виде:

$$\Delta p = a g_0^2,$$

а итоговая мощность разделения равна

$$p = b g_0 - a g_0^2. \quad (13)$$

В пространстве $g_0 - p^0$ эта кривая представляет собой повернутую на девяносто градусов параболу.

Уравнение границы области реализуемости системы нетермического разделения (13) позволяет поставить задачу поиска оптимального распределения поверхностей контакта S_j , которая в общем случае имеет лишь численное решение перебором с возвратом. Для смесей из небольшого числа компонентов (2–4), может быть получено аналитическое решение.

3.4 Многопоточный теплообмен

Параметры теплообменных систем (тепловая нагрузка, коэффициент теплопереноса, температуры контактирующих потоков и их водяные эквиваленты) связаны друг с другом уравнениями энергетического и энтропийного балансов. В последнее из этих уравнений входит производство энтропии σ , которое при ненулевом потоке передаваемой теплоты q заведомо больше нуля, а в необратимом случае больше минимального положительного значения σ_{min} .

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

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

является условием термодинамической реализуемости теплообменной системы. Коэффициент теплопереноса α зависит от скорости контактирующих потоков, а значит от затрат энергии на охлаждение. В ряде случаев эти затраты могут быть весьма значительны.

Для многопоточных теплообменных систем с заданным суммарным коэффициентом теплообмена $\bar{\alpha}$ и с суммарной тепловой нагрузкой \bar{q} производство энтропии так же ограничено снизу. Для них условия минимума производства энтропии требуют такого распределения поверхностей теплообмена, чтобы в каждом теплообменнике были выполнены условия термодинамической согласованности[21], причем отношение абсолютных температур холодного и горячего потоков t было одинаково для всех теплообменников, как и температуры горячих потоков на выходе из системы.

Пусть температуры греющих потоков на входе в систему T_{i0} и их водяные эквиваленты равны W_i . Тогда минимально возможное производство энтропии в системе

$$\bar{\sigma}_{min} = \bar{\alpha} \frac{(1-m)^2}{m}, \quad (14)$$

где

$$\left\{ \begin{array}{l} m = 1 - \frac{1}{\bar{\alpha}} \sum_{i=1}^k W_i (\ln T_{i0} - \ln \bar{T}), \\ \bar{T} = \frac{\sum_{i=1}^k T_{i0} W_i - \bar{q}}{\sum_{i=1}^k W_i}. \end{array} \right. \quad (15)$$

Если заданы температуры нагреваемых потоков T_{i-} на входе в систему и их водяные эквиваленты W_{i-} , то нижняя граница для производства энтропии может быть найдена как

$$\bar{\sigma}_{min}^- = \bar{\alpha} \frac{(n-1)^2}{n}, \quad (16)$$

где

$$\left\{ \begin{array}{l} n = 1 + \frac{1}{\bar{\alpha}} \sum_{i=1}^k W_{i-} (\ln \bar{T}_- - \ln T_{i-}), \\ \bar{T}_- = \frac{\sum_{i=1}^k T_{i-} W_{i-} + \bar{q}}{\sum_{i=1}^k W_{i-}}. \end{array} \right. \quad (17)$$

Фактическое производство энтропии в системе, где давления потоков мало изменяются, может быть выражено через водяные эквиваленты и температуры потоков как

$$\sigma = \sum_{\nu=1}^M W_{\nu} \ln \frac{T_{\nu \text{ВХ}}}{T_{\nu \text{ВЫХ}}}. \quad (18)$$

Условие термодинамической реализуемости теплообменной системы примет вид

$$\sum_{\nu=1}^M W_{\nu} \ln \frac{T_{\nu \text{ВХ}}}{T_{\nu \text{ВЫХ}}} \geq \bar{\sigma}_{min}. \quad (19)$$

Здесь суммирование в левой части равенства ведется по всем потокам, как греющим так и нагреваемым, $\bar{\sigma}_{min}$ соответствует большему из значений, подсчитанных по формулам (14), (16).

Исходя из неравенства, описывающего область реализуемости системы многопоточного теплообмена (19) можно также поставить задачу оптимального распределения поверхностей контакта, значения которых входят в выражения для коэффициентов теплообмена α .

Заключение

Рассмотрены некоторые процессы оптимизационной термодинамики многоаппаратных систем и получены зависимости и алгоритмы, позволяющие оценивать предельные возможности таких систем. Показано, что во многих случаях множество технологических параметров многокомпонентной системы может быть сведено к меньшему множеству характеристических коэффициентов, а зависимость производительности от затрат для разных систем часто имеет схожий вид. Одиночные аппараты разделены на два типа в зависимости от вида границы области реализуемости. Предложен способ комбинирования различных аппаратов. Полученные результаты могут быть использованы для создания общей теории оптимизационной термодинамики многоаппаратных систем.

Список литературы

- [1] Базаров И.П., *Термодинамика: Учебник. 5-е изд., стер.* — СПб.: «Лань», 2010. — 384 с.
- [2] Novikov I.I., *The efficiency of atomic power stations*, J. Nuclear Energy, **II** **7**, 1958, стр. 25–128
- [3] Curzon F.L., Ahlburn B., *Efficiency of a Carnot engine at maximum power output*, Amer. J. Physics, **43**, 1975, стр. 22–24
- [4] Розоноэр Л.И., Цирлин А.М., *Оптимальное управление термодинамическими системами*, Автоматика и телемеханика, **1**, **2**, **3**, 1983
- [5] Berry R.S., Kazakov V.A., Sieniutycz S., Szwast Z., Tsirlin A.M., *Thermodynamic Optimization of Finite Time Processes* — Wiley, Chichester, 1999
- [6] Salamon P., Hoffman K.H., Schubert S., Berry R.S., Andresen B., *What conditions make minimum entropy production equivalent to maximum power production?*, J. Non-Equilibrium Thermodyn., **26**, 2001
- [7] Andresen B., Salamon P., Berry R.S. *Thermodynamics in finite time*, Phys. Today, **62**, 1984
- [8] Andresen B., Salamon P., Berry R.S., *Thermodynamics in finite time: extremals for imperfect heat engines*, J. Chem. Phys., **64** **4**, 1977, стр. 1571–1577
- [9] Andresen B., *Finite-time thermodynamics* — Copenhagen, 1983
- [10] Tsirlin A.M., Mironova V.A., Amelkin S.A., Kazakov V.A., *Finite-time thermodynamics: Conditions of minimal dissipation for thermodynamic process with given rate*, Physical Review, **58** **1**, 1998
- [11] Tsirlin A.M., Kazakov V.A., *Maximal work problem in finite-time thermodynamics*, Physical Review, **1**, 2000

- [12] Tsirlin A.M., Grigorevsky I.N., *Thermodynamical estimation of the limit capacity of irreversible binary distillation*, J. Non-Equilibrium Thermodynamics, **35**, 2010, стр. 213–233
- [13] Цирлин А.М., *Математические модели и оптимальные процессы в макросистемах* — М.: Наука, 2006
- [14] Плановский А.Н., Николаев П.И. *Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. Учебник для вузов.* — М.: Химия, 1987.
- [15] Гельперин Н.И., *Основные процессы и аппараты химической технологии.* — М.: Химия, 1981.
- [16] Александров И.А., *Ректификационные и абсорбционные аппараты.* — М.: Химия, 1978.
- [17] Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А., *Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии.* — Ленинград: Химия, 1976.
- [18] Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А., *Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет.* — М.: Химия, 1983.
- [19] Холланд, *Многокомпонентная ректификация*
- [20] Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Перов В.Л., *Математические основы автоматизированного проектирования химических производств.* — М.: Химия, 1979.
- [21] Цирлин А.М., *Необратимые оценки предельных возможностей термодинамических и микроэкономических систем.* — М.: Наука, 2003 — 349 с.