

精馏节能过程非平衡热力学分析

——模型方程的建立

刘庆林¹ 李 鹏² 张志炳²

(1. 厦门大学化工系, 厦门 361005; 2. 南京大学化工系, 南京 210093)

摘要 通过对精馏过程进行热力学分析, 建立了通用性较强的非平衡热力学数学模型。该模型可对精馏过程中用能情况进行非平衡热力学分析和熵均分分析, 也可用于评价塔板性能。模型建立的基础只适用于线性非平衡热力学区, 即近平衡区, 有较大的局限性。

关键词 非平衡热力学; 数学模型; 节能分析; 精馏

中图分类号 O 642

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2001)07-1209-04

有效能分析法是目前较为完善的热力学分析方法, 通过有效能分析, 寻找能量利用的薄弱环节, 确定节能改造的主攻对象, 从而实现系统最佳化。Dincer 等^[1]对一炼油厂进行了有效能分析后, 提出对加热炉烟气进行热综合利用, 大大降低了能耗。与熵分析法相比, 有效能分析法能正确地阐明各种热力学过程中的能量结构及其在过程中的变化, 因而可深刻地揭示过程的物理本质。但该法也有其局限性, 尤其在有效能效率的定义、环境因素等方面尚有一些争议^[2], 使有效能分析的结果在一定程度上不具有普遍性, 对于复杂的用能系统, 在某些情况下还会产生困难。非平衡热力学分析法早已应用于如化学反应、热传导、热扩散及导电等过程, 近几十年已应用于化工分离过程。

非平衡热力学主要研究熵源与系统中所发生的各种不可逆过程间的明确关系, 建立一个关于熵的等式, 以代替给定的热力学第二定律的不等式。Ratkje 和 Ray 等^[3,4]在这方面已做了许多研究工作, 并取得了一些成果。

有效能和非平衡热力学这两种方法中都有熵增量, 各自意义不同: 有效能分析法的熵增是宏观的、“黑箱”的值; 而非平衡热力学分析法中的熵产是一个局部的值, 是“白箱”的。这两种熵产可通过 T_0/T 因子关联起来^[5]。

在以可逆性分析法对过程进行大量的分析及优化研究的基础上, 人们提出了熵产均分分析法。这种分析法是通过均分与熵产有关的物理量(如驱动力等)实现降低熵产的。在某种程度上讲, 该法更注重了优化过程中的各相关因素的分配。本文在分析精馏过程热力学的基础上, 建立了单个精馏塔非平衡热力学分析数学模型。

1 精馏过程非平衡热力学分析数学模型

对于任意一个多组分精馏体系, 非平衡热力学分析方法在求取各热流通量和物质流通量时, 须应用传质传热模型, 而使计算过程变得比较复杂, 为了简化计算, 本文仅给出二组分精馏塔的非平衡热力学分析结果。同时假设精馏体系无明显的压力梯度, 且液相均匀混合。根据非平衡热力学原理^[6], 可知对二元体系在某块塔板上单位体积的熵产速率 σ 可表达为

$$\sigma = -J_q \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_{i=1}^N J_i \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \quad (1)$$

收稿日期: 1999-11-03

基金项目: 江苏省自然科学基金(批准号: BJ95013)资助

联系人简介: 刘庆林(1965年出生), 男, 副教授, 从事化工分离研究

假设温度改变对化学势梯度无影响, 则

$$\sigma = - J_q \left(\frac{\nabla T}{T^2} \right) - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^N J_i \nabla \mu_{i,T}^c \quad (2)$$

式中 J_q 为热流, J_i 为组分扩散流, $\Delta \mu_i^c$ 为化学势梯度的浓度贡献 (因无压力梯度, 故无压力贡献), 下标 T 表示不计由于温度改变而引起的对化学势梯度的贡献 根据力平衡方程, 则有下列式

$$\sum_{i=1}^N M_i J_i = 0 \quad (3a)$$

或

$$J_N = - \sum_{i=1}^{N-1} \frac{M_i}{M_N} J_i \quad (3b)$$

对气相应用 Gibbs-Duhem 方程, 有

$$\sum_{i=1}^N y_i \nabla \mu_{i,T} = 0 \quad (4a)$$

或

$$\nabla \mu_{N,T} = - \sum_{k=1}^{N-1} \frac{y_k}{y_N} \nabla \mu_{k,T} \quad (4b)$$

将方程(3b)和(4b)代入式(2), 可得

$$\begin{aligned} \sigma &= - J_q \frac{\nabla T}{T^2} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{N-1} J_i \nabla \mu_{i,T} - \frac{1}{T} J_N \nabla \mu_{N,T} \\ &= - J_q \frac{\nabla T}{T^2} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{N-1} J_i \nabla \mu_{i,T} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{N-1} J_i \sum_{k=1}^{N-1} \frac{M_i y_k}{M_N y_N} \nabla \mu_{k,T} \end{aligned} \quad (5)$$

为简单起见, 引入

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 0 & i \neq k \\ 1 & i = k \end{cases} \quad (6)$$

式(5)可写成

$$\sigma = - J_q \frac{\nabla T}{T^2} - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{N-1} J_i \left[\sum_{k=1}^{N-1} (\delta_{ik} + \frac{M_i y_k}{M_N y_N}) \nabla \mu_{k,T} \right] \quad (7)$$

定义 X_i :

$$X_i = - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{N-1} (\delta_{ik} + \frac{M_i y_k}{M_N y_N}) \nabla \mu_{k,T} \quad (8)$$

把 X_i 代入式(7), 可得

$$\sigma = - J_q \frac{\nabla T}{T^2} + \sum_{i=1}^{N-1} J_i X_i \quad (9)$$

对于二元物系精馏过程, 存在一股热流 J_q , 二股质量流 J_1 和 J_h , 并认为从液相传递到气相为正 根据前面假定, 从式(8)可得

$$X_1 = - \frac{1}{T} \left(1 + \frac{M_1 y_1}{M_h y_h} \right) \nabla \mu_{1,T} = - \frac{1}{T} \frac{1}{m_h} \nabla \mu_{1,T} \quad (10)$$

式中下标 h 和 l 分别表示重组分和轻组分, m_h 定义为

$$m_h = \frac{M_h y_h}{M_h y_h + M_l y_l} \quad (11)$$

将式(10)代入式(9), 得

$$\sigma = - J_q \frac{\nabla T}{T^2} - J_1 \frac{1}{m_h T} \nabla \mu_{1,T} \quad (12)$$

根据非平衡热力学的线性唯象律, 有

$$J_q = - L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{ql} \frac{1}{m_h T} \nabla \mu_{1,T} \quad (13)$$

$$J_1 = -L_{q1} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{11} \frac{1}{m_h T} \nabla \mu_{1,T} \quad (14)$$

此处, L_{q1} 表示传热或温度变化对传质的贡献, L_{11} 表示浓度变化对传热的贡献。根据 Onsager 倒易定律有 $L_{q1} = L_{1q}$ 。对照热传导的 Fourier 定律和式(13), 无扩散流时热导率 λ 又可表示为 $\lambda = L_{q1}/T^2$; 同样对比 Fick's 扩散定律和式(14), 可知 Fick's 扩散系数

$$D = -L_{11} \frac{1}{m_h T} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_T$$

将式(14)中 $\nabla \mu_{1,T}/Tm_h$ 代入式(13), 可得热流扩散速率

$$J_q = - \left(L_{qq} - L_{q1} \frac{L_{1q}}{L_{11}} \right) \frac{\nabla T}{T^2} + \frac{L_{q1}}{L_{11}} J_1 \quad (15)$$

将式(15)代入式(12), 可得单位体积的熵产速率表达式为

$$\sigma = - \left(L_{qq} - L_{q1} \frac{L_{1q}}{L_{11}} \right) \left(\frac{\nabla T}{T^2} \right)^2 + \frac{J_1^2}{L_{11}} \quad (16)$$

式中右边第一项是由于温度梯度引起的能耗, 第二项则为由于质量传递引起的能耗。在一个实际精馏塔中, 由热传递引起的能量损耗与由传质引起的能量损耗相比较小^[3,4], 由此进一步忽略式(16)中的第一项可得

$$\sigma = J_1^2 / L_{11} \quad (17)$$

将式(17)在整个塔板体积(V)范围内积分, 可得整块塔板上的熵增率 P 为

$$P = \int_{V_{\text{interface}}} \frac{J_1^2}{L_{11}} dv + \int_{V - V_{\text{interface}}} \frac{J_1^2}{L_{11}} dv \quad (18a)$$

式中, $V_{\text{interface}} = A \cdot \Delta x$ 为相界面体积, A 为气、液两相接触的界面面积, Δx 为界面层厚度(约几个微米)可由 $\Delta x = D/k_c$ 计算^[7], k_c 为传质系数。根据热力学界面层的假定, 即过程能量损耗主要在界面层, 上式第二项可省略, 若 A 为定值, 则有

$$P = A \int_0^{\Delta x} \frac{J_1^2}{L_{11}} dx \quad (18b)$$

温度梯度较小时, 温度对浓度影响可忽略, 于是可不考虑 ∇T 对 J_1 的影响。于是

$$J_1 = -L_{11} \frac{1}{m_h T} \nabla \mu_{1,T} \quad (19)$$

将式(19)代入式(18b), 忽略下标 T

$$P = A \int_0^{\Delta x} \frac{1}{L_{11} m_h^2 T^2} (\nabla \mu_1)^2 dx \quad (20)$$

假定在塔板上气相的上升过程是一准稳态过程, 且假定每一块塔板上气相的温度梯度和化学势梯度也恒定, 即有 $\nabla c_1 = \frac{\Delta c_1}{\Delta x}$ 和 $\nabla \mu_1 = \frac{\Delta \mu_1}{\Delta x}$, 认为 y_1 和 T 在一个塔级上近似为常数, 则有

$$P = \left(\frac{\nabla \mu_1}{T m_h} \right)^2 A \int_0^{\Delta x} L_{11} dx = \left(\frac{\Delta \mu_1}{T m_h} \right)^2 \frac{A}{(\Delta x)^2} \int_0^{\Delta x} L_{11} dx \quad (21)$$

定义 \bar{L}_{11} :

$$\bar{L}_{11} = \frac{A}{(\Delta x)^2} \int_0^{\Delta x} L_{11} dx \quad (22)$$

于是从式(19)可求出 L_{11}

$$L_{11} = - \left(\frac{L_1 T m_h}{\nabla \mu_1} \right)_{\nabla T=0} \quad (23)$$

利用 Fick's 定律并假定推动力恒定, 式(23)代入式(22)可得 \bar{L}_{11} 表达式:

$$\bar{L}_{11} = \frac{A}{(\Delta x)^2} \int_0^{\Delta x} \left(\frac{L_1 T m_h}{\nabla \mu_1} \right)_{\nabla T=0} dx = \frac{A}{(\Delta x)^2} \int_0^{\Delta x} \frac{D \Delta c_1 T m_h}{\Delta \mu_1} dx = \frac{A}{\Delta x} \frac{D \Delta c_1 T m_h}{\Delta \mu_1} \quad (24)$$

最终, 塔级上 EGR 可由下式求出:

$$P = A \frac{\nabla \mu_1 D \Delta c_1}{T m_h \Delta x_1} = \frac{\Delta \mu_1}{T m_h} \cdot A k_{ca} \Delta c_1 = \frac{\Delta \mu_1}{T m_h} \cdot k_{ca} \Delta c_1 \quad (25)$$

式中 D 为轻组分在混合物中扩散系数, Δc_1 为轻组分的两相体积摩尔浓度差, 计算公式为

$$\Delta c_1 = c_1^g - c_1^* = (y_1 - y_1^*) \frac{P}{RT} \quad (26)$$

式中 y_1^* 为与上一块下来的液相轻组分组成 x_i 成平衡的气相组成, k_{ca} 为总传质系数, 可按 AICHE 模型^[8]计算, P 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

2 结 论

本文模型可从熵产速率的角度评价塔板性能, 但有极大局限性. 模型方程推导的基础式(1), 明显地只适用于线性平衡热力学区, 过程传质、传热速率较快时, 预测结果难以保证.

参 考 文 献

- 1 Dincer S, Erkan D. *Applied Energy* [J], 1986, **22**(2): 157—163
- 2 YANG Dong-Hua(杨东华). *J. East China University of Science & Technology*(华东化工学院学报)[J], 1982, **8**(4): 488—492
- 3 Ray S, Sengupta S P. *Int. J. Heat Mass Transfer*[J], 1996, **39**(7): 1535—1542
- 4 Ratkje S K, Saunar E, Hansen E M. *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 1995, **34**(9): 3001—3007
- 5 Ratkje S K, Aarons J D. *Chem. Eng. Sci.* [J], 1995, **50**(10): 1551—1560
- 6 LI Ru-Sheng(李如生). *Irreversible Thermodynamics and Dissipation*(非平衡热力学和耗散结构)[M], Beijing: Tsinghua University Press, 1986: 70
- 7 SHI Jun, WANG Jia-Ding, YU Guo-Cong *et al.* *Handbook of Chemical Engineering*(化学工程手册)[M], Second Edition, Volume 1, Beijing: Chemical Industry Press, 1996
- 8 Robert H. Perry, Don W. G. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, the Seventh Edition, Volume 2[M], New York: McGraw-Hill, 1997: 14—36

Energy-saving Nonequilibrium Thermodynamic Analysis for Distillation

— Mathematical Model Development

LIU Qing-Lin^{1*}, LI Peng², ZHANG Zhi-Bing²

(1. *Department of Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;*

2. *Department of Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

Abstract A general thermodynamic model was presented by analyzing distillation processes. The mass transfer in these processes was assumed in an irreversible thermodynamic state during the model development. The simulated results showed that this model could be applied not only to analyzing entropy generation in distillation processes, but also to compare the effects of the tray parameters on the entropy generation in a column, with which energy-saving distillation tower can thus be designed and the distillation operation can be controlled in an optimal mode.

Keywords Nonequilibrium thermodynamics; Mathematical model; Energy-saving analysis; Distillation

(Ed: F, X)