

2. Мамаев А.Н., Кореновский В.В. Компьютерное моделирование и анализ кинематики плоских рычажных механизмов/ -М.: Изд-во МГТУ «МАМИ» 2002 г.
3. Дмитриева Л.Н., Вуколова Г.С. Кинематический и силовой расчет механизма. -М.: Изд-во МГТУ «МАМИ» 2007 г.
4. Иванов В.А. Кинематический расчет шестизвенного рычажного механизма аналитическим методом //Известия МГТУ «МАМИ». №2 (14), 2012, т. 4.

Описание процесса многокомпонентной ректификации на основе расширенного принципа максимальной энтропии

Балунов А.И.¹, проф. Майков В.П.
¹Ярославский государственный
технический университет,
Университет машиностроения
8(4852) 44-66-23, balunovai@yustu.ru

Аннотация. Рассматриваются особенности расчета процесса ректификации неидеальных смесей, для которых введение свойств неидеальности сводится к учету различия в размерах микрочастиц (атермальные смеси). В основе метода лежит информационный принцип максимальной энтропии. В качестве критерия правдоподобия используется информационная энтропия сложного опыта с привлечением условных вероятностей и условной энтропии. Раскрывается связь между коэффициентами активности атермальной смеси и относительными объемами микрочастиц.

Ключевые слова: ректификация, атермальная система, принцип максимальной энтропии, энтропия сложного опыта, расчет колонны.

В последние десятилетия для описания процессов различной природы широко используется вариационный принцип максимальной информационной энтропии (формализм Джейнса [1], энтропийный метод моделирования [2]). Однако при описании процессов химической технологии применение этого принципа ограничено системами, близкими к идеальным, поскольку в качестве критерия максимального правдоподобия используется информационная энтропия Шеннона, которая сформулирована только для идеальных систем – «каналов без шумов» [3]. Это положение хорошо согласуется с практикой применения информационной энтропии в теории связи, где для описания каналов с шумами используется энтропия сложного опыта, которая дополнительно включает условную энтропию и условные вероятности.

С учетом этого обстоятельства в настоящей статье рассматривается расширенная версия принципа максимальной энтропии с введением в качестве критерия правдоподобия информационной энтропии сложного опыта. Расширенный принцип применен для описания процесса ректификации многокомпонентных смесей, неидеальность которых является следствием только различия размеров и формы микрочастиц (атермальные смеси).

Энтропийный метод описания позволяет представить сложную задачу расчета процесса ректификации в виде последовательного решения четырех более простых задач.

Первые три задачи решаются на основе термодинамических данных, которые обычно используют при расчете процесса ректификации по равновесным ступеням контакта. К ним относятся: определение наиболее вероятных составов продуктовых потоков колонны, определение составов в оптимальном узле питания, расчет распределений компонентов в сечениях колонны и значений параметров, условно характеризующих протяженность процесса или высоту секций колонны в рамках термодинамического расчета.

Последняя четвертая задача связана с переходом от характеристик термодинамического

расчета к реальной высоте аппарата. Этот переход проводится с привлечением различных кинетических параметров и зависит от принятого способа расчета секций колонны.

Рассмотрим задачи, которые входят в проектный расчет колонны, предварительно остановившись на особенностях учета атермальных свойств смеси и определения энтропийных коэффициентов активности компонентов.

Энтропийный коэффициент активности. В работах [4, 5] показана связь между условными вероятностями и относительными размерами микрочастиц в бинарной атермальной системе, а также установлено постоянство отношения условной вероятности к мольной доле компонента

$$p_{12} = qx_2, \quad p_{21} = qx_1, \quad (1)$$

где p_{12} – вероятность того, что в последовательности частиц, извлекаемых случайно из атермальной системы, на месте частицы 1 будет обнаружена частица 2; p_{21} – вероятность того, что этого не произойдет, т.е. и для атермальной системы в рассматриваемой последовательности будет обнаружена частица 1; x_1, x_2 – мольные доли компонентов 1 и 2 в смеси; q – коэффициент атермальности.

Коэффициент атермальности бинарной смеси q , так же, как и относительный размер частиц δ , характеризует степень атермальности системы и, что необходимо подчеркнуть, не зависит от состава.

Для идеальной бинарной системы $\delta = 1, q = 0$. Для другого предельного случая, когда частицы отличаются размерами на сколь угодно большую величину, $\delta = 0, q = 1$.

Поскольку связь между условной вероятностью и коэффициентом атермальности весьма простая (1), в практических расчетах удобнее пользоваться коэффициентами атермальности, а не относительными размерами частиц. Для перехода от δ к q составлена таблица значений коэффициентов атермальности, которая приведена в [4, 5]. В этих же работах предложен переход к многокомпонентным системам, основанный на постулировании постоянства отношения условных вероятностей в бинарной и многокомпонентной системах. В последнем случае по данным таблицы составляется матрица коэффициентов атермальности q_{ik} ($i, k = \overline{1, m}$) на основе анализа значений относительных размеров частиц каждой пары компонентов многокомпонентной смеси δ_{ik} ($i, k = \overline{1, m}$).

Располагая коэффициентами атермальности и составом многокомпонентной смеси, можно рассчитать условные вероятности

$$p_{ik} = \frac{q_{ik} x_k}{x_i + x_k (1 - q_{ik})} \bigg/ \sum_{k=1}^m \frac{q_{ik} x_k}{x_i + x_k (1 - q_{ik})}, \quad i, k = \overline{1, m},$$

где формально принято, что $q_{ik=i} = 1$.

Частные условные энтропии, относящиеся к компоненту i , определяются выражением

$$H_i = \sum_{k=1}^m p_{ik} \ln p_{ik}, \quad i = \overline{1, m}$$

и, в свою очередь, связаны с энтропийными коэффициентами активности соотношением

$$\gamma_i(x) = \exp(-H_i), \quad i = \overline{1, m}, \quad (2)$$

где $\gamma_i(x)$ – энтропийный коэффициент активности компонента i .

Таким образом, для расчета энтропийных коэффициентов активности необходимо располагать матрицей коэффициентов атермальности и составом смеси.

Следует подчеркнуть, что энтропийные коэффициенты активности учитывают неидеальность только атермального характера. Эта особенность приводит к тому, что неидеальность паровой фазы будет сравнима с неидеальностью жидкой фазы. Последнее обстоятельство еще больше отличает энтропийные коэффициенты активности от общепринятых.

Наиболее вероятное распределение компонентов в продуктовых потоках колонны.

Обозначим концентрации компонентов в питании ректификационной колонны z_i , в дистилляте x_i^+ , в кубовом продукте x_i^- ($i = \overline{1, m}$). Отбор дистиллята, приведенный к единице питания (долю отбора дистиллята), будем обозначать ε_y , а долю отбора кубового продукта ε_x . Здесь и далее все потоки и концентрации будем выражать в естественных единицах – молях и мольных долях.

Сформулируем задачу о распределении компонентов в продуктовых потоках колонны. Следуя формализму Джейнса [1], а также учитывая особенности применения принципа максимальной энтропии к описанию процесса ректификации многокомпонентных смесей [4, 6], представим исходную информацию в следующей форме записи:

$$\varepsilon_y x_i^+ + \varepsilon_x x_i^- = z_i, \quad i = \overline{1, m}, \quad (3)$$

$$\sum_i x_i^+ = 1. \quad (4)$$

Уравнения (3) являются уравнениями покомпонентного материального баланса, а выражение (4) – условие нормировки концентраций. Второе уравнение нормировки $\sum x_i^- = 1$ можно не включать в число исходных, так как оно не является независимым.

В соответствии с принципом максимальной энтропии введем уравнение, оценивающее некоторое осредненное свойство компонентов [6]

$$\varepsilon_y \sum_i a_{yi} x_i^+ + \varepsilon_x \sum_i a_{xi} x_i^- = \langle a \rangle, \quad (5)$$

где a_{yi} , a_{xi} – экспериментально определяемые коэффициенты, оценивающие характерное свойство i -го компонента для паровой и жидкой фазы; $\langle a \rangle$ – среднее значение (математическое ожидание) этих коэффициентов, предварительно оценивающее степень разделения колонны.

В задачах с фазовыми и химическими превращениями коэффициенты a_{yi} , a_{xi} есть стандартные (для чистого вещества) потенциалы Планка i -го компонента для температуры и давления паровой и жидкой фазы, соответственно [7]. Эти коэффициенты можно выразить также через константы фазового равновесия и относительные летучести компонентов

$$(a_{yi} - a_{xi}) - (a_{yn} - a_{xn}) = \ln k_i - \ln k_n = \ln \frac{k_i k_n}{k_y k_x} = \ln \frac{\alpha_i}{\alpha_n}, \quad i = \overline{1, m}, \quad (6)$$

где $k_i = \sqrt{k_{yi} k_{xi}}$ – эффективная константа фазового равновесия i -го компонента; k_y – то же для эталонного компонента, выбор которого произволен; k_{yi} , k_{xi} – константы фазового равновесия i -го компонента для температуры и давления паровой и жидкой фазы; α_i – эффективная относительная летучесть i -го компонента; n – произвольный (заданный) компонент.

Таким образом, в системе (3) – (5) $m+2$ уравнений и $2m$ неизвестных x_i^+ , x_i^- ($i = \overline{1, m}$). При $m > 2$ исходная система уравнений незамкнута. Поэтому решаем задачу в условиях неполной исходной информации.

В случае идеальных систем для получения недостающей информации максимизируется энтропия:

$$H = -\varepsilon_y \sum_i x_i^+ \ln x_i^+ - \varepsilon_x \sum_i x_i^- \ln x_i^-.$$

Однако эта функция не может быть использована для неидеальных систем, так как ее применение предполагает, что вероятность обнаружения частицы i -го типа в смеси точно равна ее мольной доле. Последнее справедливо лишь в том случае, если размеры частиц

одинаковы. В общем случае эта вероятность будет связана с размером и формой (объемом) частиц, поэтому для неидеальной (атермальной) системы используем энтропию сложного опыта [4]:

$$H = -\varepsilon_y \sum_i x_i^+ \ln x_i^+ + \varepsilon_y \sum_i x_i^+ H_i^y - \varepsilon_x \sum_i x_i^- \ln x_i^- + \varepsilon_x \sum_i x_i^- H_i^x. \quad (7)$$

Здесь и далее надстрочные индексы «y» и «x» указывают на принадлежность параметра к паровой и жидкой фазам, соответственно.

Теперь задача сводится к следующему: при известных значениях параметров z_i , α_i ($i = \overline{1, m}$), ε_y , ε_x , $\langle a \rangle$, p_{ik}^y , p_{ik}^x ($i, k = \overline{1, m}$) требуется найти такие значения x_i^+ и x_i^- ($i = \overline{1, m}$), которые максимизируют энтропию сложного опыта (7) при ограничениях (3) – (5).

Методом множителей Лагранжа получаем следующие зависимости:

$$x_i^+ = z_i / \left(\varepsilon_y + \varepsilon_x \frac{x_n^-}{x_n^+} \exp(A_i) \right), \quad i = \overline{1, m}, \quad (8)$$

$$x_i^- = z_i / \left(\varepsilon_x + \varepsilon_y \frac{x_n^+}{x_n^-} \exp(-A_i) \right), \quad i = \overline{1, m}, \quad (9)$$

где $A_i = \lambda [(a_{yi} - a_{xi}) - (a_{yn} - a_{xn})] + (H_i^y - H_i^x) - (H_n^y - H_n^x)$; λ – множитель Лагранжа, введенный для ограничения (5).

В этих соотношениях уже после того, как задача была формально решена, выполнен переход от заданного при постановке задачи значения $\langle a \rangle$ к концентрациям целевого компонента в продуктовых потоках x_n^+ и x_n^- .

Введя относительные летучести (6) и энтропийные коэффициенты активности (2)

$$\gamma_i(x^+) = \exp(-H_i^y), \quad \gamma_i(x^-) = \exp(-H_i^x), \quad i = \overline{1, m}$$

в уравнения (8) и (9), окончательно получаем:

$$x_i^+ = \frac{z_i}{\varepsilon_y + \varepsilon_x \frac{x_n^- \gamma_n(x^-) \gamma_i(x^+)}{x_n^+ \gamma_n(x^+) \gamma_i(x^-)} \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_n} \right)^{-\lambda}}, \quad i = \overline{1, m}, \quad (10)$$

$$x_i^- = \frac{z_i}{\varepsilon_x + \varepsilon_y \frac{x_n^+ \gamma_n(x^+) \gamma_i(x^-)}{x_n^- \gamma_n(x^-) \gamma_i(x^+)} \left(\frac{\alpha_i}{\alpha_n} \right)^{\lambda}}, \quad i = \overline{1, m}. \quad (11)$$

Распределению (10), (11) отвечает линейно-логарифмическое соотношение

$$\lambda = \ln \frac{x_i^+ \gamma_i(x^+) x_n^- \gamma_n(x^-)}{x_i^- \gamma_i(x^-) x_n^+ \gamma_n(x^+)} / \ln \frac{\alpha_i}{\alpha_n}, \quad i, n = \overline{1, m}, i \neq n,$$

которое является обобщением известного в теории равновесной ректификации уравнения Фенске-Андервуда для числа теоретических ступеней контакта в безотборном режиме. Последнее получается как частный случай для идеальных систем при $\gamma_i(x^+) = \gamma_i(x^-) = 1$, $i = \overline{1, m}$.

Таким образом, множитель Лагранжа λ с точки зрения теории равновесной ректификации есть число теоретических ступеней контакта для безотборного режима и характеризует разделительную способность (высоту) колонны.

При расчете составов продуктовых потоков колонны, разделяющей идеальную смесь, первоначально определяется значение параметра λ в результате решения одного из уравнений нормировки концентраций совместно с (10) или (11), а затем находятся составы дистил-

лята и кубового продукта по формулам (10) – (11).

При разделении атермальных смесей алгоритм расчета приобретает итерационный характер, так как энтропийные коэффициенты активности в выражениях (10) – (11) зависят от составов продуктовых потоков, которые еще только предстоит определить, и сводится к следующему:

1. Первоначально все коэффициенты активности принимаются равными единице, т.е. смесь считается идеальной.
2. Находится значение параметра λ из условия $\sum x_i^+ = 1$ либо $\sum x_i^- = 1$.
3. Рассчитываются составы продуктовых потоков по формулам (10) – (11).
4. Уточняются значения коэффициентов активности, используя составы, рассчитанные в п.3.
5. Расчет повторяется, начиная с п.2, до совпадения с заданной точностью составов, полученных в двух последовательных итерациях. Степень точности может задаваться либо по одному компоненту, либо по всем компонентам через осредненную оценку.

В работе [8] показано, что распределения компонентов углеводородной смеси, полученные на основе (10), (11) и традиционного метода расчета, практически идентичны. При этом необходимые для расчета объемы молекул компонентов определялись по методу молекулярных моделей и эффективных вандерваальсовских радиусов [9].

Особенность задачи расчета составов дистиллята и кубового продукта такова, что учет атермальности смеси приводит, прежде всего, к увеличению значения множителя Лагранжа λ , оценивающего протяженность процесса, и не оказывает существенного влияния на состав продуктов. Это видно в частности из табл.1, в которой приведены результаты расчета составов продуктовых потоков колонны, разделяющей четырехкомпонентную модельную смесь с учетом и без учета атермальных свойств смеси для двух значений заданной концентрации целевого компонента в дистилляте. Также из таблицы 1 видно, что влияние атермальных свойств смеси уменьшается с увеличением четкости разделения и уменьшением различия в относительных размерах молекул компонентов.

Таблица 1

Распределения компонентов продуктовых потоках колонны

i	z_i	α_i	δ_{i4}	x_i^+	x_i^-	δ_{i4}	x_i^+	x_i^-	δ_{i4}	x_i^+	x_i^-
$\varepsilon_y = 0,6; x_2^+ = 0,46$			$\lambda = 3,8260$			$\lambda = 4,6023$			$\lambda = 5,1262$		
1	0,20	4,0	1,0	0,30604	0,04094	0,7	0,30625	0,04063	0,4	0,30917	0,03624
2	0,35	3,0	1,0	0,46000	0,18500	0,8	0,46000	0,18500	0,6	0,46000	0,18500
3	0,30	2,0	1,0	0,22076	0,41886	0,9	0,22305	0,41543	0,8	0,22309	0,41536
4	0,15	1,0	1,0	0,01320	0,35520	1,0	0,01070	0,35894	1,0	0,00774	0,36340
$\varepsilon_y = 0,6; x_2^+ = 0,56$			$\lambda = 11,0404$			$\lambda = 12,4948$			$\lambda = 13,4116$		
1	0,20	4,0	1,0	0,33275	0,00087	0,7	0,33285	0,00073	0,4	0,33295	0,00057
2	0,35	3,0	1,0	0,56000	0,03500	0,8	0,56000	0,03500	0,6	0,56000	0,03500
3	0,30	2,0	1,0	0,10722	0,58918	0,9	0,10714	0,58929	0,8	0,10704	0,58944
4	0,15	1,0	1,0	0,00003	0,37495	1,0	0,00001	0,37498	1,0	0,00001	0,37499

Расчет оптимального узла ввода питания. Разделение смеси в ректификационной колонне можно рассматривать как процесс, предназначенный для снижения неупорядоченности входного потока, оцениваемой энтропией. Естественно потребовать, чтобы работа каждой части колонны была подчинена этой цели. Однако в узле питания из-за смешения потоков неупорядоченность не только не уменьшается, но даже несколько возрастает. Следовательно, правильно выбранное место ввода питания в колонну должно обеспечивать минимально возможное повышение неупорядоченности.

Из рисунка 1 видно, что в качестве входных потоков в узле питания следует принять потоки с мольными расходами F , L^+ и $x_2^+ = 0,56$, а в качестве выходных – V^+ и L^- . Учитывая, что потоки могут состоять из компонентов неодинакового размера, для оценки их неупорядоченности следует воспользоваться энтропией сложного опыта.

Повышение неупорядоченности потоков в узле питания характеризуется разностью энтропий выходных и входных потоков

$$\Delta H = (H_{V^+} + H_{L^-}) - (H_F + H_{V^-} + H_{L^+}), \quad (12)$$

где $H_{V^+} = -V^+ \sum_i y_{ri} \ln y_{ri} + V^+ \sum_i y_{ri} H_{ri}^y$; $H_{L^-} = -L^- \sum_i x_{si} \ln x_{si} + L^- \sum_i x_{si} H_{si}^x$ и т.д.

В этих выражениях H_{ri}^y и H_{si}^x – условные энтропии, относящиеся к компоненту i для парового потока в сечении r и жидкостного потока в сечении s , а y_{ri} и x_{si} – мольные концентрации i компонента в этих потоках.

Концентрации и потоки в узле питания связаны между собой и с характеристиками дистиллята следующими уравнениями материального баланса:

$$V^+ y_{ri} - L^+ x_{ri} = D x_i^+, \quad i = \overline{1, m}, \quad (13)$$

$$V^+ y_{ri} - V^- y_{si} = F e y_{Fi}, \quad i = \overline{1, m}, \quad (14)$$

$$L^- x_{si} - L^+ x_{ri} = F(1-e)x_{Fi}, \quad i = \overline{1, m}, \quad (15)$$

$$\sum_i y_{ri} = 1, \quad (16)$$

где e – мольная доля отгона питания. Остальные обозначения понятны из рисунка 1.

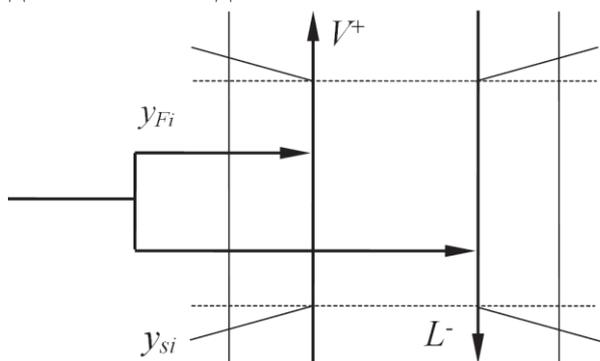


Рисунок 1. Узел ввода питания

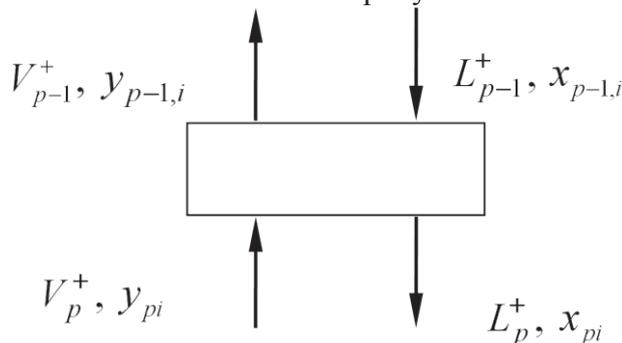


Рисунок 2. Ступень контакта укрепляющей секции

Другие балансовые уравнения и уравнения нормировки можно не включать в число исходных, так как они не являются независимыми.

Таким образом, постановка этой задачи близка к термодинамической и сводится к следующему: требуется найти такие составы y_{ri} , x_{ri} , y_{si} , x_{si} ($i = \overline{1, m}$), которые минимизируют производство энтропии в узле ввода питания (12) при соблюдении ограничений (13) – (16).

Задачу решаем методом множителей Лагранжа. Проведя ряд предварительных преобразований, а также введя флегмовое ($R = L^+ / D$) и паровое ($S = V^- / W$) числа, получаем:

$$y_{ri} = p_i + \sqrt{p_i^2 - \frac{c e y_{Fi} x_i^+}{(c - t \Gamma_i)(1 + R)^2 \varepsilon_y}}, \quad i = \overline{1, m}, \quad (17)$$

где $p_i = \frac{e y_{Fi} + \varepsilon_y x_i^+ + z_i t \Gamma_i / (c - t \Gamma_i)}{2 \varepsilon_y (1 + R)}$; $c = \frac{(1 + R)(1 + S)}{RS}$; $S = \frac{\varepsilon_y (1 + R) - e}{1 - \varepsilon_y}$; $\Gamma_i = \frac{\gamma_i(y_r) \gamma_i(x_s)}{\gamma_i(y_s) \gamma_i(x_r)}$;

$$\gamma_i(y_r) = \exp(-H_{ri}^y); \quad \gamma_i(x_r) = \exp(-H_{ri}^x); \quad \gamma_i(y_s) = \exp(-H_{si}^y); \quad \gamma_i(x_s) = \exp(-H_{si}^x).$$

Параметр t можно рассматривать как некоторую постоянную оптимального узла питания, поскольку в оптимальном варианте для всех компонентов выполняется условие

$$\frac{y_{si}\gamma_i(y_s)}{y_{ri}\gamma_i(y_r)} \frac{x_{ri}\gamma_i(x_r)}{x_{si}\gamma_i(x_s)} = t, \quad i = \overline{1, m}.$$

Располагая концентрациями y_{ri} , можно рассчитать концентрации в других потоках узла питания

$$V^+ y_{ri} - L^+ x_{ri} = D x_i^+, \quad i = \overline{1, m}, \quad (18)$$

$$x_{si} = \left[\varepsilon_y (1+R) y_{ri} - \varepsilon_y x_i^+ + (1-e) x_{Fi} \right] / (1 + \varepsilon_y R - e), \quad i = \overline{1, m}, \quad (19)$$

$$y_{si} = \left[\varepsilon_y (1+R) y_{ri} - e y_{Fi} \right] / \left[\varepsilon_y (1+R) - e \right], \quad i = \overline{1, m}. \quad (20)$$

Для идеальных систем $\gamma_i(y_r) = \gamma_i(x_r) = \gamma_i(y_s) = \gamma_i(x_s) = 1$, $i = \overline{1, m}$. При этом расчет оптимального узла ввода питания с использованием полученных зависимостей сводится к определению значения параметра t из условия (16), а затем расчету концентраций компонентов по формулам (17) – (20).

В случае атермальных систем алгоритм расчета приобретает итерационный характер и сводится к следующему:

1. Первоначально все коэффициенты активности принимаются равными единице, т.е. смесь считается идеальной.
2. Находится значение постоянной узла питания из условия (16). Практика расчетов показала, что $t \approx 1$.
3. Рассчитываются составы в узле питания по формулам (17)–(20).
4. Уточняются значения коэффициентов активности, используя составы, рассчитанные в п.3.
5. Расчет повторяется, начиная с п.2, до совпадения с заданной точностью значений параметра t в двух смежных итерациях. При этом совпадут также и составы в узле питания.

В двух частных случаях, когда $e = 0$ и $e = 1$, расчетные зависимости (17) – (20) существенно упрощаются [4].

Таблица 2

Распределения компонентов в оптимальном узле питания

i	δ_{i4}	y_{ri}	x_{ri}	y_{si}	x_{si}	i	δ_{i4}	y_{ri}	x_{ri}	y_{si}	x_{si}
	$x_2^+ = 0,56$	$R = 3,0$	$e = 0,4$	$t = 1,004$			$x_2^+ = 0,56$	$R = 3,0$	$e = 0,4$	$t = 1,004$	
1	1,0	0,22368	0,18733	0,21623	0,18034	1	0,4	0,22324	0,18667	0,21859	0,18226
2	1,0	0,38777	0,33036	0,38655	0,32795	2	0,6	0,38609	0,32813	0,38648	0,32790
3	1,0	0,26982	0,32402	0,27082	0,32388	3	0,8	0,27014	0,32451	0,26861	0,32208
4	1,0	0,11873	0,15830	0,12640	0,16783	4	1,0	0,12050	0,16067	0,12630	0,16775

В таблице 2 приведены результаты расчета составов в узле питания при ректификации рассмотренной в предыдущем разделе четырехкомпонентной модельной смеси. Как и в случае расчета составов продуктовых потоков колонны, влияние атермальных свойств смеси на распределение компонентов в сечениях узла питания уменьшается с увеличением четкости разделения и с уменьшением различия в относительных объемах компонентов.

Неравновесная ступень контакта. Разобьем колонну на ячейки – ступени контакта. Полагаем, что гидродинамическая структура потоков внутри ячеек неизвестна, а движение фаз в секциях представляется в виде ступенчатого противотока. Без потери общности решения ограничимся рассмотрением ячейки верхней (укрепляющей) секции колонны, заключен-

ной между сечениями $p-1$ и p (см. рисунок 2).

Полагаем, что расходы входных (V_p^+ , L_{p-1}^+) и выходных (V_{p-1}^+ , L_p^+) потоков ячейки, а также составы входных потоков (y_{pi} , $x_{p-1,i}$) известны. При решении задачи учитываем, что потоки могут изменяться по высоте колонны. Найдем наиболее вероятные составы выходных потоков ячейки, вновь используя информационный принцип максимальной энтропии. При этом будем считать фиксированной степень разделения выходных потоков – параметр, который будет введен в ходе решения задачи.

Очевидно, что постановка и решение этой задачи аналогичны задаче о распределении компонентов в продуктовых потоках колонны: требуется найти такие значения концентраций $y_{p-1,i}$ и x_{pi} ($i = \overline{1, m}$), которые доставляли бы максимум энтропии, оценивающей неупорядоченность выходных потоков

$$H = -V_{p-1}^+ \sum_i y_{p-1,i} \ln y_{p-1,i} + V_{p-1}^+ \sum_i y_{p-1,i} H_i^y - L_p^+ \sum_i x_{pi} \ln x_{pi} + L_p^+ \sum_i x_{pi} H_i^x$$

при соблюдении ограничений

$$V_{p-1}^+ y_{p-1,i} + L_p^+ x_{pi} = V_p^+ y_{pi} + L_{p-1}^+ x_{p-1,i}, \quad i = \overline{1, m}, \quad (21)$$

$$\sum_i y_{p-1,i} = 1, \quad (22)$$

$$V_{p-1}^+ \sum_i a_{yi} y_{p-1,i} + L_p^+ \sum_i a_{xi} x_{pi} = \langle a \rangle. \quad (23)$$

После перехода к безразмерным потокам ($R_p = L_p^+ / D$) окончательные расчетные зависимости имеют вид [4]

$$y_{p-1,i} = \frac{(1 + R_p) y_{pi} + R_{p-1} x_{p-1,i}}{(1 + R_{p-1}) + R_p \frac{1}{\beta \alpha_i^\mu} \frac{\gamma_i(y_{p-1})}{\gamma_i(x_p)}}, \quad i = \overline{1, m}, \quad (24)$$

$$x_{p,i} = \frac{(1 + R_p) y_{pi} + R_{p-1} x_{p-1,i}}{R_p + (1 + R_{p-1}) \beta \alpha_i^\mu \frac{\gamma_i(x_p)}{\gamma_i(y_{p-1})}}, \quad i = \overline{1, m}, \quad (25)$$

где β – параметр модели, который является корнем нелинейного уравнения (22).

В этих выражениях множитель Лагранжа μ , введенный при решении вариационной задачи для ограничения (23), приобретает физический смысл степени разделения выходных потоков ступени или эффективного КПД. При термодинамическом равновесии выходных потоков (как и прежде множитель Лагранжа λ) $\mu = 1$.

Используя особенности расчета краевого эффекта в ступени контакта [4], можно найти степень разделения входных потоков μ_0 . Тогда протяженность процесса в одной ячейке может измеряться числом единиц взаимодействия $E_0 = \mu - \mu_0$.

Если гидродинамическая структура потоков в ячейке включает только элементы прямотока и смешения, то степень разделения $0 \leq \mu \leq 1$. При этом для рабочих режимов колонны, как показывает расчет, $-\mu < \mu_0 < \mu$.

Следует так же заметить, что закон распределения компонентов в выходных потоках (24), (25), полученный в отсутствии детальной информации о гидродинамической структуре потоков в ячейке, совпадает с решением для идеализированной прямоточной структуры.

Алгоритм расчета составов потоков на выходе из ячейки укрепляющей секции сводится к следующему:

1. Первоначально все коэффициенты активности принимаются равными единице, т.е.

смесь считается идеальной.

2. Находится значение β из уравнения (22).

3. Рассчитываются составы потоков, покидающих ячейку, по формулам (24) и (25).

4. Уточняются значения коэффициентов активности, используя составы, рассчитанные в п.3.

5. Расчет повторяется, начиная с п.2, до совпадения с заданной точностью составов, полученных в двух последовательных итерациях. Степень точности может задаваться либо по одному компоненту, либо по всем компонентам через осредненную оценку.

Расчет составов в сечениях колонного аппарата. Получим зависимости для расчета составов в сечениях колонны при ступенчато-противоточной схеме движения потоков (см. рисунок 3а). Для этого решим совместно уравнения (24) и материального баланса рассматриваемой ступени, считая, что параметры сечения $p-1$ известны. Для постоянных потоков по высоте секции получим

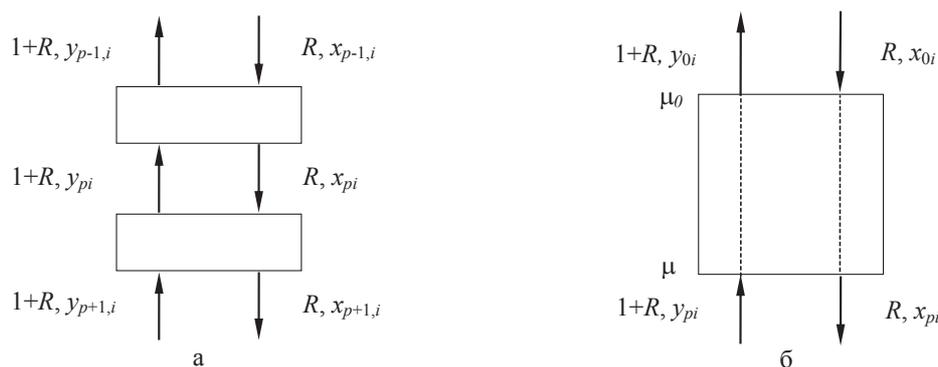
$$x_{pi} = y_{p-1,i} \alpha_i^{-\mu} \frac{\gamma_i(y_{p-1})}{\gamma_i(x_p)} / \sum_i y_{p-1,i} \alpha_i^{-\mu} \frac{\gamma_i(y_{p-1})}{\gamma_i(x_p)}, \quad i = \overline{1, m}. \quad (26)$$

Значение y_{pi} можно найти из уравнения материального баланса укрепляющей секции

$$y_{pi} = \frac{R}{1+R} x_{pi} + \frac{1}{1+R} x_i^+, \quad i = \overline{1, m}. \quad (27)$$

Выражения (26) и (27) представляют собой рекуррентные соотношения, позволяющие последовательно проводить расчет составов в сечениях укрепляющей секции в направлении от дистиллята к узлу питания. Расчет концентраций для верхнего (нулевого) сечения зависит от типа конденсатора, которым оборудована колонна. В частном случае, когда паровой поток полностью конденсируется, для верхнего сечения колонны $y_{0i} = x_{0i} = x_i^+$, $i = \overline{1, m}$. В общем случае, когда паровой поток конденсируется в парциальном конденсаторе, составы в нулевом сечении могут быть рассчитаны по формулам однократной конденсации.

Задавая степень разделения μ , можно проводить расчет как по равновесным ступеням ($\mu=1$), так и неравновесным ($\mu<1$). Очевидно, что при $\mu=1$ для идеальных систем ($\gamma_i(y_{p-1}) = \gamma_i(x_p) = 1$, $i = \overline{1, m}$) полученные зависимости полностью совпадают с общепринятыми зависимостями потарелочного расчета.



**Рисунок 3. Схема движения потоков в укрепляющей секции:
а – ступенчатый противоток; б – противоток**

Однако следует подчеркнуть, что в этих соотношениях параметр μ , характеризующий степень разделения потоков, покидающих ступень контакта, не вводится извне, как, например, КПД тарелки в традиционных методах расчета, а вытекает из решения самой задачи – это множитель Лагранжа в вариационной задаче, характерной для энтропийного метода описания.

Если расчет проводится с заданной степенью разделения μ , то в общем случае число

единиц взаимодействия для ступеней контакта будет различным в зависимости от положения ступени в секции колонны [10]. В то же время для однотипных массообменных устройств характерно примерно одинаковое время контакта фаз. Это означает, что моделирование процесса на каскаде тарелок в большей степени отвечает расчету с фиксированным числом единиц взаимодействия на каждой ступени контакта, чем расчету с фиксированной степенью разделения потоков. В этом случае степень разделения потоков на каждой ступени контакта должна выбираться таким образом, чтобы число единиц взаимодействия оставалось равным заданному.

Условием стыковки секции с узлом питания является равенство осредненных энергетических характеристик (параметров $\langle a \rangle$) для сечений секции колонны и узла питания [4, 6]

$$\delta^+ = \sum_i (y_{pi} - y_{ri}) \ln \alpha_i = 0,$$

где δ^+ – критерий стыковки для укрепляющей секции.

Для соблюдения этого условия необходимо варьировать значением μ на ступени контакта, примыкающей к узлу питания, что равносильно ее «дроблению». В результате расчета находится число равновесных или неравновесных ступеней контакта для секции колонны.

Аналогичным путем можно получить зависимости для расчета составов в сечениях исчерпывающей секции

$$y_{pi} = x_{p-1,i} \alpha_i^\mu \frac{\gamma_i(x_{p-1})}{\gamma_i(y_p)} \bigg/ \sum_i x_{p-1,i} \alpha_i^\mu \frac{\gamma_i(x_{p-1})}{\gamma_i(y_p)}, \quad i = \overline{1, m}, \quad (28)$$

$$x_{pi} = \frac{S}{1+S} y_{pi} + \frac{1}{1+S} x_i^-, \quad i = \overline{1, m}. \quad (29)$$

Расчет исчерпывающей секции проводится от нижнего (нулевого) сечения в направлении узла питания. Расчет концентраций для нижнего сечения зависит от типа кипятильника, которым оборудована колонна. В частном случае, когда жидкостной поток полностью испаряется в кипятильнике, для нижнего сечения $y_{0i} = x_{0i} = x_i^-$, $i = \overline{1, m}$. В общем случае составы в нулевом сечении могут быть рассчитаны по формулам однократного испарения.

Выражение для критерия стыковки нижней секции с узлом питания имеет вид

$$\delta^- = \sum_i (x_{pi} - x_{si}) \ln \alpha_i = 0,$$

где δ^- – критерий стыковки для исчерпывающей секции.

Однако довольно часто бывает неизвестна не только структура потоков внутри ступени контакта, но и сам принцип разбиения колонны на отдельные ступени контакта, как, например, это имеет место при расчете насадочных колонн. В этом случае секции колонны рассматриваются как эффективные ступени контакта со сложной гидродинамической структурой потоков, для которых $\mu > 1$ (рис.3б). Здесь множитель Лагранжа μ оценивает степень разделения потоков, покидающих рассматриваемый объем колонны, и выступает в качестве обобщенной координаты процесса или условной высоты по типу множителя λ . Последовательно задавая значения μ , по уравнениям (26), (27) для верхней секции и (28), (29) для нижней можно рассчитать составы потоков в сечениях колонны от граничных (нулевых) до примыкающих к узлу питания. При этом всегда для укрепляющей секции $y_{p-1,i} = y_{0i}$, $i = \overline{1, m}$, а для исчерпывающей $x_{p-1,i} = x_{0i}$, $i = \overline{1, m}$.

Из уравнений (26) и (28) видно, что в частном случае, когда для концевых сечений колонны $y_{0i} = x_{0i}$, $i = \overline{1, m}$, выполняется условие $\mu = \mu_0 = 0$. Для других сечений $\mu > 0$, поскольку равновесная ступень контакта характеризуется значением $\mu = 1$.

Стыковка секций с узлом питания проводится так же, как в случае расчета по ступеням контакта.

Если при стыковке укрепляющей секции с узлом питания $\mu = \mu_r$, то протяженность процесса в секции оценивается числом единиц взаимодействия $E^+ = \mu_r - \mu_0$. Если составы пара и жидкости в верхнем сечении равны, то $E^+ = \mu_r$.

При расчете по обобщенной координате, как видно из уравнения (26), последовательность составов жидкой фазы в укрепляющей секции не зависит от флегмового числа. Это означает, что наиболее вероятное распределение составов в сечениях укрепляющей секции следует считать таким, при котором изменение флегмового режима приводит лишь к «перемещению» составов от одного сечения к другому. В исчерпывающей секции то же характерно для составов парового потока.

Изложенные способы расчета составов в сечениях колонного аппарата могут быть обобщены на случай расчета с переменными потоками и относительными летучестями по высоте колонны. Для этой цели, как обычно, следует привлечь уравнения теплового баланса.

На рис.4 представлены профили изменения концентраций компонентов в жидкой фазе по высоте колонны при разделении рассмотренной ранее модельной смеси. Колонна оборудована полным конденсатором и полным холодильником. Расчеты составов выполнены в рабочем флегмовом режиме ($R=3,0$) и четкости разделения, соответствующей $x_2^+ = 0,56$. Анализ полученных результатов показывает, что характер изменения профилей концентраций при различном способе задания гидродинамической структуры потоков в колонне остается неизменным. При этом профили, рассчитанные при одинаковой макроструктуре потоков (4а, б, в), совпадают наиболее полно. Вывод о том, что гидродинамическая структура потоков мало влияет на профиль концентраций по высоте колонны, подтверждается экспериментальными исследованиями [11].

В безотборном режиме совпадение профилей концентраций будет полным. Это означает, что в режиме полного орошения реальный профиль концентраций хорошо описывается теоретическими ступенями контакта.

На рис.4а приведен также профиль концентраций, рассчитанный с учетом атермальных свойств смеси ($\delta_{14}=0,4$; $\delta_{24}=0,6$; $\delta_{34}=0,8$; $\delta_{44}=1$). Видно, что учет атермальных свойств смеси незначительно влияет на распределение компонентов, а более существенно влияет на высоту колонны (протяженность процесса).

Учет кинетики процесса. Учет кинетики, позволяющий выполнить переход от данных термодинамического расчета к реальной высоте колонны, в рассматриваемом методе осуществляется с привлечением различных кинетических параметров в зависимости от принятого способа расчета секций колонны.

При расчете по равновесным ступеням контакта ($\mu = 1$) учет кинетики осуществляется традиционно с привлечением КПД тарелки. Недостатком этого способа расчета высоты колонны является зависимость КПД не только от гидродинамических факторов и конструкции массообменного устройства, но и от концентрационного интервала разделения. Так тарелки, работающие в области четкого разделения, при прочих равных условиях будут иметь меньшую эффективность, чем в области средних концентраций. Этот факт подтверждается экспериментальными наблюдениями [12].

Расчет по неравновесным ступеням контакта с фиксированной степенью разделения потоков ($\mu = const$) автоматически приводит к расчету числа реальных тарелок. Величина μ выступает в этом случае как кинетический параметр. Однако недостатки, характерные для первого способа, здесь также сохраняются, поскольку одинаковая степень разделения ступеней контакта не означает их эквивалентности в смысле протяженности процесса.

Расчет по неравновесным ступеням контакта с фиксированной протяженностью, выраженной числом единиц взаимодействия ($E_0 = const$), также автоматически приводит к расчету числа реальных тарелок. В качестве кинетического параметра здесь выступает число

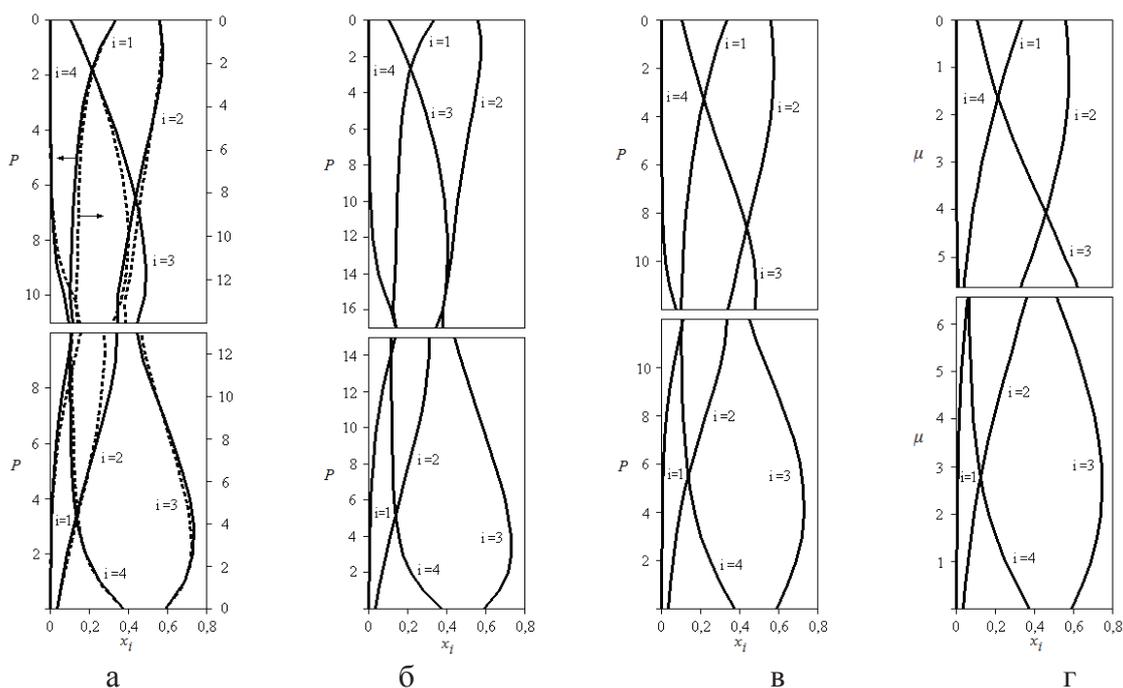


Рисунок 4. Распределение концентраций компонентов в жидкости по высоте колонны:
а – расчет по равновесным ступеням контакта ($\mu=1$); **б** – расчет по неравновесным ступеням контакта ($\mu=0,75$); **в** – расчет по неравновесным ступеням контакта ($E_0=0,5$); **г** – расчет по обобщенной координате процесса; непрерывные линии – идеальная смесь; пунктирные – атермальная смесь

При расчете по обобщенной координате процесса в качестве кинетического коэффициента выступает число единиц взаимодействия, эквивалентное одной реальной тарелке или «единице» высоты колонны.

Методика экспериментального определения кинетических параметров по существу представляет собой решение обратной задачи.

Общий алгоритм расчета колонн. Рассматриваемый метод ориентирован на проектный вариант расчета ректификационной колонны. Исходными данными являются: z_i , α_i ($i = \overline{1, m}$), q_{ik} ($i, k = \overline{1, m}$), ε_y (ε_x), x_n^+ (x_n^-), e , R , μ (или E_0) при расчете по ступеням контакта и $\Delta\mu$ при расчете по обобщенной координате процесса.

Основные этапы расчета колонны сводятся к следующему:

1. Рассчитываются составы дистиллята и кубового остатка. Необходимые для расчета константы фазового равновесия и относительные летучести в начале расчета принимаются для температур выходных потоков, оцениваемых приближенно. После расчета составов продуктовых потоков температуры уточняются, и при необходимости проводится повторный расчет.

2. Проводится расчет однократного испарения питания (если питание парожидкостное). Назначается рабочее флегмовое число.

3. Рассчитываются составы в сечениях оптимального узла ввода питания для принятого флегмового режима.

4. Проводится расчет секций колонны одним из рассмотренных способов, в результате которого определяются составы в сечениях колонны, а также число тарелок или условная протяженность процесса (условная высота) отдельно для укрепляющей и исчерпывающей секций.

5. Рассчитывается реальная высота колонны или число тарелок.

Приведенный общий алгоритм может быть использован для расчета ректификационных колонн, разделяющих как идеальные, так и атермальные смеси. В первом случае каждый этап расчета выполняется только один раз, а во втором – на каждом этапе расчета появляется дополнительная итерация по составу, в результате которой определяются энтропийные коэффициенты активности, зависящие, как правило, от составов, подлежащих определению.

Следует заметить, что в изложенном методе составы дистиллята и кубового продукта определяются в начале расчета и не зависят от флегмового числа, места ввода и доли испаренности питания. С точки зрения рассматриваемого подхода эта информация опускается, т.е. заданному разделению может отвечать множество конструктивных и режимных параметров, которые определяются на последующих этапах. Если же эта информация (или часть ее) известна, то можно несколько уточнить решение задачи, используя декомпозиционный алгоритм расчета, в котором уравнения (10) и (11) используются поочередно для расчета составов выходных потоков каждой из секций колонны [13, 14].

При моделировании работы действующих аппаратов зависимости для расчета составов дистиллята и кубового продукта (10) и (11) удобно привести к иному виду, ориентированному на поверочный расчет [15]. В этом случае вместо концентрации целевого компонента в продуктовых потоках задается условная высота колонны – множитель Лагранжа λ , который является также параметром идентификации модели.

Заключение

Введение в экстремальный принцип максимальной энтропии в качестве критерия правдоподобия информационной энтропии сложного опыта является его расширением, по крайней мере, на определенный класс неидеальных систем – атермальные смеси. Расширенный принцип позволяет на единой методологической основе проводить расчет процесса многокомпонентной ректификации как идеальных, так и неидеальных (атермальных) смесей, как по равновесным, так и неравновесным ступеням контакта, как тарельчатых, так и насадочных колонн.

Литература

1. Jaynes E.T. // I. The Physical Review. 1957. V. 106. N4. p. 620–630. II. The Physical Review. 1957. V. 108. N2. P. 171–190.
2. Вильсон А.Д. Энтропийные методы моделирования сложных систем. –М.: Наука. 1978. 248 с.
3. Шеннон К.Э. Математическая теория связи. – В кн.: Работы по теории информации и кибернетике. –М.: ИЛ. 1963. с. 243–322.;
4. Майков В.П., Балунов А.И. Ректификация атермальных смесей. Системно-информационный подход. –М.: МИХМ, 1979. – 88 с.
5. Майков В.П., Балунов А.И. Условная энтропия в описании свойств атермальности // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т.47. Вып. 8. С.76–81.
6. Балунов А.И., Майков В.П. Энтропия и информация в теории ректификации // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т.46. Вып. 9. С.54–67.
7. Майков В.П. Теория фазовых и химических превращений // Процессы и аппараты химической техники. Системно-информационный подход. Межвуз. тематический сб. –М.: МИХМ, 1977. с.7 – 69.
8. Балунов А.И., Майков В.П. Расчет составов дистиллята и кубового продукта при ректификации атермальных смесей//Процессы и аппараты химической техники. Системно-информационный подход. Межвуз. тематический сб. -М.: МИХМ, 1977. С.93–102.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. –М.: Мир, 1976. – 541 с.
10. Майков В.П., Балунов А.И., Караваев Н.М. Анализ процесса многокомпонентной ректификации с неравновесными ступенями контакта // Доклады АН СССР. 1979. Т. 246. № 3. с.674 – 678.
11. Богословский В.Е., Шамолин А.И. О влиянии флегмового числа на условные кривые равновесия многокомпонентных смесей // Теоретич. основы химич. технол. 1968. Т.2. № 3.

С.380–386.

12. Sawistowski H, Smith W. Performance of Packed Distillation Columns // Industr. and Eng. Chem. 1959. V. 51, N 8, p. 915.
13. Балунов А.И., Дзюба О.В., Майков В.П. Термодинамический метод расчета составов продуктов разделения при ректификации непрерывных и дискретно-непрерывных смесей // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т.39. Вып.1–2. С.86–89.
14. Балунов А.И. Декомпозиционный алгоритм расчета многокомпонентной ректификации // Математические методы в технике и технологиях. ММТТ-24: сб. трудов XXIV Международной научной конференции. – Киев: НТУУ «КПИ», 2011. Т. 3. С.65–67.
15. Балунов А.И., Майков В.П. Оптимальный отбор продуктов в процессе ректификации. Энтропийно-информационный анализ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т.57. Вып. 4. С.97–106.

Предотвращение образования солеотложения в водооборотных циклах

к.х.н. доц. Куликов М.А.¹, к.т.н. доц. Козлов С.Г.¹, д.т.н. проф. Булатов М.А.², Зюков Е.А.²

¹Березниковский филиал Пермского национального исследовательского политехнического университета,

²Университет машиностроения
profbulatov@mail.ru

Аннотация. Рассматриваются вопросы солеотложения в теплообменном оборудовании производства синтетического аммиака. Проведено теоретическое и экспериментальное исследование по выбору способа предотвращения образования солеотложений (накипеобразование). Показана схема связей противонакипных методов с термическим сопротивлением с учетом физико-химических явлений на основных уровнях функционирования химико-технологической системы и свойств воднотехнологической системы (ВТС). Выбран реагентный метод с использованием комплексонов для управления солеотложением в теплообменном оборудовании при невысоких степенях пересыщения кристаллизующихся систем. Определены границы и применимость формально-статистических моделей при описании кристаллизации малорастворимых солей из растворов через образование ядерных комплексов. На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований определены доза и условия ввода реагента оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФ) и ее цинкового комплекса Zn-ОЭДФ в водооборотный цикл в производстве синтетического аммиака (филиал "Азот" ОАО "ОХК "Уралхим"). Приведены химические составы отложений и результаты обработки оборотной охлаждающей воды растворами ОЭДФ, что позволило увеличить производительность конденсатора турбокомпрессора синтез-газа до нормативных значений.

Ключевые слова: солеотложение, теплообменное оборудование, комплексоны, водооборотный цикл

Одной из важных проблем ресурсо- и энергосбережения в современном аммиачном производстве является высокое водопотребление. Вода используется в водооборотном цикле (ВОЦ) в качестве теплоносителя при работе теплообменного оборудования (производительность ВОЦ составляет 6200 м³/час).

В результате проведенного обследования и анализа надежности работы основных узлов агрегата синтеза аммиака установлено, что одной из основных причин снижения его производительности является падение вакуума на турбинах компрессоров из-за недостаточного охлаждения пара в поверхностном конденсаторе (см. рисунок 1). Это связано с образова-