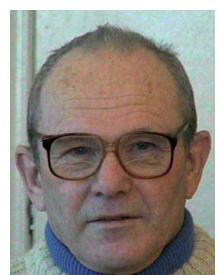


В книге изложены задачи новой области необратимой термодинамики, находящийся на границе классической термодинамики и теории оптимального управления. Оптимизационная термодинамика позволяет найти предельные возможности таких систем как тепловые и холодильные машины, теплообменники, системы разделения, диффузионные машины и др. При этом предполагается, что производительность таких систем фиксирована, как и их размеры. Для ряда систем производительность ограничена, тогда методы оптимизационной термодинамики позволяют найти предельную производительность. Книга предназначена для инженеров по проектированию технологических систем.

Оптимизационная термодинамика

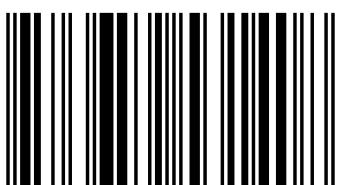


Анатолий Цирлин



Анатолий Цирлин

Цирлин Анатолий Михайлович, д.т.н., проф. Центра системного анализа Института программных систем им. А.К. Айламазяна Российской Академии Наук. Специалист по методам оптимального управления и их применению в технологических, термодинамических и экономических системах. Автор 14 монографий и учебных пособий.



978-3-659-53140-8

Цирлин

Задачи и результаты оптимизационной термодинамики

LAP LAMBERT
Academic Publishing

Анатолий Цирлин

Задачи и результаты оптимизационной термодинамики

Анатолий Цирлин

**Задачи и результаты
оптимизационной термодинамики**

LAP LAMBERT Academic Publishing

Impressum / Выходные данные

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek: Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Alle in diesem Buch genannten Marken und Produktnamen unterliegen warenzeichen-, marken- oder patentrechtlichem Schutz bzw. sind Warenzeichen oder eingetragene Warenzeichen der jeweiligen Inhaber. Die Wiedergabe von Marken, Produktnamen, Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen u.s.w. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutzgesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Библиографическая информация, изданная Немецкой Национальной Библиотекой. Немецкая Национальная Библиотека включает данную публикацию в Немецкий Книжный Каталог; с подробными библиографическими данными можно ознакомиться в Интернете по адресу <http://dnb.d-nb.de>.

Любые названия марок и брендов, упомянутые в этой книге, принадлежат торговой марке, бренду или запатентованы и являются брендами соответствующих правообладателей. Использование названий брендов, названий товаров, торговых марок, описаний товаров, общих имён, и т.д. даже без точного упоминания в этой работе не является основанием того, что данные названия можно считать незарегистрированными под каким-либо брендом и не защищены законом о брэндах и их можно использовать всем без ограничений.

Coverbild / Изображение на обложке предоставлено: www.ingimage.com

Verlag / Издатель:

LAP LAMBERT Academic Publishing

ist ein Imprint der / является торговой маркой

OmniScriptum GmbH & Co. KG

Heinrich-Böcking-Str. 6-8, 66121 Saarbrücken, Deutschland / Германия

Email / электронная почта: info@lap-publishing.com

Herstellung: siehe letzte Seite /

Напечатано: см. последнюю страницу

ISBN: 978-3-659-53140-8

Copyright / АВТОРСКОЕ ПРАВО © 2014 OmniScriptum GmbH & Co. KG

Alle Rechte vorbehalten. / Все права защищены. Saarbrücken 2014

Оглавление

Предисловие	3
1 Задачи и модели оптимизационной термодинамики	6
1.1. Проблематика оптимизационной термодинамики	6
1.2. Основные понятия равновесной термодинамики	11
1.3. Термодинамические балансы	37
1.4. Производство энтропии для различных видов взаимодействия	41
1.5. Связь эффективности термодинамических систем с производством энтропии	49
2 Процессы минимальной диссипации	61
2.1. Условия минимальной диссипации	64
2.2. Условия минимальной диссипации конкретных процессов	75
2.3. Стационарное состояние неравновесных термодинамических систем	89
2.4. Классификация кинетики по типу условий минимальной диссипации	91
3 Оптимальная организация теплообменных и тепломеханических систем	99
3.1. Системы теплообмена	99

3.2. Тепломеханические преобразователи в открытых системах с двумя резервуарами	118
3.3. Системы с несколькими резервуарами	131
4 Оптимизационная термодинамика процессов массо-переноса	136
4.1. Процессы массообмена с минимальной необратимостью	136
4.2. Минимальные затраты энергии на разделение в необратимом процессе	138
4.3. Затраты мощности в непрерывной системе разделения	149
4.4. Область реализуемости бинарной ректификации и выбор порядка разделения	163
4.5. Предельные возможности диффузионных машин	191
Литература	208

Предисловие

Любой закон природы можно рассматривать как условие реализуемости процессов, для которых он справедлив. Нельзя построить аппарат, если требования, предъявляемые к нему, нарушают законы сохранения материи или энергии. Нельзя построить двигатель, в котором нарушен второй закон термодинамики, и пр. На реальные процессы наложены естественные дополнительные ограничения, например, заданы размеры установки, а значит коэффициенты тепло и массообмена, или задана интенсивность одного или нескольких потоков, например, производительность, расход сырья или энергии. При этих ограничениях возможности физической реализуемости процесса сужаются. Предметом оптимизационной термодинамики (термодинамики при конечном времени), изложению задач, и результатов которой посвящена эта книга, является построение множеств реализуемости термодинамических систем при тех или иных ограничениях.

Современная термодинамика возникла при решении экстремальной задачи: *какую максимальную работу A можно получить из заданного количества теплоты Q , отобранной от горячего тела с температурой T_+ и частично превратившейся в работу, а частично переданной холодному телу с температурой $T_- < T_+$?*

Задачу эту решил в 1824 году С.Карно, без ее точной постановки, не зная закона сохранения энергии и понятия энтропии. Тем не менее

его решение оказалось правильным:

$$A^* = Q \left(1 - \frac{T_-}{T_+} \right).$$

Задача Карно имеет так называемое «обобщенное решение», которое представляет собой последовательность функций $T_i(t)$ изменения температуры рабочего тела тепловой машины во времени. На решении, сколь угодно близком к оптимальному, температура переключается между значениями, сколь угодно близкими к температурам T_+ и T_- при контакте рабочего тела с источником и приемником теплоты. Причем общая продолжительность контактов на максимизирующей последовательности стремится к бесконечности.

Классическая термодинамика исследовала тепловые, химические, массообменные системы, для газообразных и конденсированных сред. При этом продолжительность процесса не была ограничена. Процессам, соответствующим максимуму извлеченной работы или минимуму затраченной энергии, соответствовало такое их протекание, при котором интенсивность потоков обмена оказывалась сколь угодно мала, а продолжительность сколь угодно велика. Такие процессы обратимы, т.е. могут быть проведены в обратном направлении.

Все реальные процессы с ненулевой интенсивностью потоков и конечными поверхностями контакта необратимы. Степенью необратимости является прирост энтропии системы. Поэтому естественно найти процессы, которые при заданной средней интенсивности обеспечивали бы минимально-возможный прирост энтропии — *процессы минимальной диссипации*.

Оптимизационная термодинамика или термодинамика при конечном времени, развивающаяся с 1957г. [61], ставит и решает задачи о предельных возможностях термодинамических систем с учетом

заданной средней интенсивности процессов и ограниченных коэффициентов переноса.

Перечислим типовые задачи оптимизационной термодинамики, решения и постановки которых изложены в книге:

1. Процессы тепловые, химические, массообменные, имеющие минимальную не обратимость при заданной интенсивности.

2. Процессы в одно- и многопоточных теплообменниках с ограниченной поверхностью и минимальной не обратимостью при заданной тепловой нагрузке. Условия термодинамической реализуемости теплообменной системы.

3. Предельные возможности тепловой машины: максимальная мощность, максимальный КПД при заданной мощности, множество реализуемых режимов в плоскости мощность — расход теплоты. То же для холодильных циклов и тепловых насосов.

4. Процессы разделения смесей: максимальная производительность, максимальный КПД, множество реализуемости в плоскости производительность — затраты энергии, выбор последовательности разделения.

Автор благодарен М.А. Нуцковой за большой труд по оформлению рукописи.

Глава 1

Задачи и модели оптимизационной термодинамики

1.1. Проблематика оптимизационной термодинамики

В «Размышлениях о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», вышедших в 1824 г., Сади Карно писал: «Часто поднимали вопрос: ограничена или бесконечна движущая сила тепла, существует ли определенная граница для возможностей улучшений, граница, которую природа вещей не может перешагнуть каким бы то ни было способом?». Карно показал, что такая граница существует и получил предельное значение коэффициента превращения теплоты, отобранный у высокотемпературного источника, в работу. Результат, полученный Карно, стал основополагающим для развития термодинамики и теплотехники. Как писал Ф. Энгельс в «Диалектике природы», Карно «устрил безразличные для главного процесса побочные обстоятельства и сконструировал идеальную паровую машину, которую, правда, так же нельзя осуществить, как нельзя, например, осуществить геометрическую линию или плоскость, но которая оказывает по-своему такие же услуги, как

и эти математические абстракции: она представляет рассматриваемый процесс в чистом, независимом, неискаженном виде».

Говоря современным языком, Карно построил упрощенную математическую модель тепловой машины, поставил задачу о максимуме ее термического КПД, т.е. о максимуме отношения полученной работы к затраченной теплоте и нашел решение этой экстремальной задачи. Строгой математической постановки в работе Карно не было. Нельзя забывать, что ему был неизвестен закон сохранения энергии, а при решении он опирался на представление о теплоте как об особого рода жидкости — теплороде. Тем замечательнее, что Карно удалось найти правильное решение. При этом оказалось, что в идеальной тепловой машине процессы передачи теплоты от одного тела к другому должны были протекать со сколь угодно малой интенсивностью, при стремящейся к нулю разности температур. Эти процессы можно провести и в обратном направлении, используя энергию, полученную в прямом процессе, без затраты энергии извне. Продолжительность таких *обратимых* процессов для получения конечной работы должна быть сколь угодно велика, а значит, мощность машины Карно должна быть равной нулю.

Отметим, что если бы Карноставил задачу о максимуме КПД строго, предполагая наряду с другими в качестве искомой переменной продолжительность цикла, то ему было бы нелегко ее решить, поскольку максимума в этой задаче нет, ее решение достигается лишь в пределе при продолжительности цикла, стремящейся к бесконечности. Иначе говоря, полученный им результат есть точная верхняя грань (*supremum*) для коэффициента полезного действия.

Обратимая тепловая машина Карно может иметь и конечную мощность, но лишь в том случае, когда коэффициенты теплообмена между источниками тепла и рабочим телом тепловой машины

(размеры машины) сколь угодно велики. В этом случае КПД Карно представляет собой отношение мощности к потоку теплоты, отбираемой от горячего источника в такой «обратимой» машине.

Пусть термодинамический процесс в системе заключается в преобразовании некоторого вида энергии, например, тепловой, в работу. Если процесс обратим, то полученная работа достаточна для возврата системы в исходное состояние, если необратим, то недостаточна, и требуется подвод дополнительной энергии извне. Та дополнительная внешняя энергия, которая требуется при этом, может служить мерой необратимости, а тот факт, что работа, полученная в обратимом процессе, больше, чем в процессе необратимом, составляет содержание теоремы о максимальной работе.

Введение в задачу о предельных возможностях тепловой машины добавочного ограничения на ее мощность снизит величину достижимого в такой машине термического КПД. Возникает целый ряд задач, характерных для оптимизационной термодинамики:

1. Насколько снизится предельное значение термического КПД для машины, мощность которой не менее заданной, а коэффициенты теплообмена фиксированы?

2. Как на это снижение влияют законы, связывающие потоки теплоты с температурами тел (кинетика теплообмена)?

3. Какова при заданных величинах поверхностей теплообмена, а значит при заданных коэффициентах теплопередачи, предельная мощность тепловой машины?

Актуальность подобных задач для тепловых машин, тепловых насосов, холодильных машин, а также для целого ряда термодинамических процессов массообмена, разделения и др. вызвала к жизни ряд работ, в которых в той или иной форме учитывается фактор продолжительности термодинамических процессов или вводится огра-

ничение на их интенсивность. Это направление получило название *оптимизационной термодинамики*.

Первой в этом направлении была работа И.И. Новикова о цикле тепловой машины предельной мощности [61]. Задача возникла с появлением ядерной энергетики, в которой капитальные затраты гораздо больше, а стоимость топлива меньше, чем на угольных или газовых электростанциях. В связи с этим для атомных электростанций важнее получить максимальную мощность, а экономичность играет меньшую роль. Независимо от Новикова и существенно позднее ту же задачу решили Ф. Л. Курзон и Б. Альборн [56]. Их публикация благодаря последующим работам Р.С. Берри и его сотрудников, [49, 68] и др., стала толчком к активному развитию оптимизационной термодинамики.

Предполагают, что систему можно разбить на подсистемы, в каждой из которых в любой момент времени отклонения интенсивных переменных от их средних по объему значений пренебрежимо малы, а значит, отсутствуют связанные с этими отклонениями потоки внутри подсистем. Изменение же интенсивных переменных происходит только на границах подсистем, так что система в целом находится в неравновесном состоянии. Такое допущение позволяет использовать при описании подсистем уравнения состояния, справедливые лишь в условиях равновесия, дает возможность для описания их динамики применить обыкновенные дифференциальные уравнения, а для решения экстремальных задач — методы оптимального управления объектами с сосредоточенными параметрами.

Проблематика оптимизационной термодинамики заключается в следующем:

1. Как обеспечить заданную среднюю интенсивность потока при минимальной средней диссипации (приросте энтропии системы)?

2. Каков предельный коэффициент превращения одного вида энергии в другой при ограниченной продолжительности процессов или при их фиксированной средней интенсивности?

3. Если переменные, характеризующие одну подсистему, изменяются, как нужно изменять переменные другой, чтобы обеспечить максимальную среднюю интенсивность потоков при тех или иных ограничениях?

Охарактеризуем общую схему, по которой решены эти и другие подобные задачи:

Первым шагом в исследовании предельных возможностей термодинамических систем является составление балансовых соотношений для вещества, энергии и энтропии. В последнее из этих соотношений входит слагаемое, характеризующее необратимость процессов, — производство энтропии (диссипация) σ . Это слагаемое равно нулю, если все процессы в системе протекают обратимо, и больше нуля для необратимых процессов. Неотрицательность диссипации определяет множество реализуемости системы в пространстве параметров входных и выходных потоков. Границе этого множества соответствуют обратимые процессы.

Если на систему наложены дополнительные условия заданной средней интенсивности одного или нескольких процессов, то им соответствует минимально возможная при этих ограничениях величина диссипации. В любой реальной системе $\sigma \geq \sigma_{\min}$, что сужает область реализуемости. Важно, что это множество учитывает кинетику процессов, а также через коэффициенты тепло и массообмена — размеры установки.

Вторым шагом является получение из уравнений балансов связи между тем или иным показателем эффективности системы и диссипацией σ . Как правило, показатели эффективности монотонно

ухудшаются с ростом σ и достигают своих предельных значений в обратимом процессе, что приводит к оценкам, аналогичным КПД Карно для процессов самой разной природы.

Третьим, наиболее трудным шагом является решение задачи о такой организации процессов, для которой диссиpация, минимальная при заданных ограничениях, достижима.

Так как в сложной системе диссиpация аддитивно зависит от диссиpации в каждом из элементарных процессов, то важным этапом исследования является выявление условий минимальной диссиpации типовых процессов в зависимости от их кинетики. Оптимальная организация процессов в сложной системе сводится к согласованию друг с другом отдельных процессов минимальной диссиpации, например, к выбору, таких поверхностей на каждой из связанных друг с другом стадий, чтобы суммарное производство энтропии было минимально при заданных суммарных затратах на материалы поверхностей. На этом этапе задача оказывается технико-экономической.

Для того чтобы реализовать намеченную схему, нужно познакомиться с основными величинами, характеризующими термодинамические системы, методами составления уравнений термодинамических балансов и с условиями, характеризующими динамику таких систем.

1.2. Основные понятия равновесной термодинамики

Переменные, характеризующие термодинамическую систему, делят на два класса: *интенсивные* (температуры, давления, концентрации и пр.) и *экстенсивные* (объем, масса, число молекул ...). Первые в

однородной системе не зависят от ее размеров, а вторые пропорциональны размеру. Связи между ними (уравнения состояния), характеризующие термодинамическую систему на макроуровне, имеют смысл лишь для равновесной системы. Однако, как упоминалось ранее, неравновесную систему, в которой интенсивные переменные для различных подсистем отличны друг от друга, можно разбить на однородные подсистемы. Это допущение позволяет использовать при описании подсистем уравнения состояния, справедливые в условиях равновесия.

Равновесные термодинамические системы.

Основные переменные и уравнения состояния. Термодинамическую равновесную систему выделяют контрольной поверхностью и для ее описания используют физические величины, характеризующие макроскопическое состояние системы в целом и составляющие ее подсистем. Подсистемы могут взаимодействовать, т.е. обмениваться энергией или веществом. Взаимодействия могут быть различного рода — теплообмен (обмен тепловой энергией), массообмен (обмен веществом), механическое взаимодействие (совершение работы), деформационное (изменение объема подсистемы) и т.д. Каждому типу взаимодействия соответствуют две величины: координата и потенциал.

Координата и потенциал взаимодействия. Координатой называют величину, изменение которой свидетельствует о наличии взаимодействия данного рода. Если эта величина не изменяется, то взаимодействия данного рода нет. Например, координатой деформационного взаимодействия является объем; если объем не изменяется, то деформационное взаимодействие отсутствует. Координатой массообменного взаимодействия является количество того или иного компонента в системе. Если количество ни одного из компонентов

не изменяется, то массообмен отсутствует.

Потенциалом взаимодействия называют величину, различие в значениях которой для двух контактирующих подсистем является причиной взаимодействия между ними. Для деформационного взаимодействия потенциалом является давление, для теплообмена — температура. Различие температур тел вызывает обмен теплотой. Отличие значений потенциалов вызывает взаимодействие, а изменение координаты — его следствие. Координаты и потенциалы будем обозначать z_i и Y_i , где i — индекс, отражающий вид взаимодействия. Координата взаимодействия — экстенсивная, а потенциал взаимодействия — интенсивная величина.

Равновесное и неравновесное состояния. Говорят, что подсистема находится в равновесном состоянии, если величины потенциалов каждого рода по ее объему одинаковы (давление, температура, концентрации всех компонентов одинаковы во всех точках объема). Равновесное состояние подсистемы полностью характеризуется заданием значений потенциалов всех взаимодействий в одной точке объема. При этом нужно задавать потенциалы не всех мыслимых взаимодействий, а только тех, которые в рассматриваемых условиях существенно влияют на процесс. Например, все тела находятся в поле действия гравитации, в электрическом и магнитном полях. Однако, если их влияние на интересующий нас процесс мало, то наличие гравитационного, электрического, магнитного взаимодействий можно не учитывать.

Если значения потенциалов, например, температуры, по объему подсистемы отличаются, то в ней идет некоторый процесс. В этом случае говорят, что состояние системы неравновесно.

Пусть термодинамическая система выведена из состояния равновесия, например, в нее введено некоторое количество вещества

или энергии, это вызовет переходной процесс, в ходе которого значения потенциалов (температуры, давления) выравниваются. Такой процесс называют релаксацией. Он протекает с определенной скоростью и требует времени, называемого временем релаксации.

Обратимый и необратимый процессы. Если внешние условия для системы изменяются медленно, так что скорость их изменения существенно меньше скорости релаксации, то в каждый момент времени состояние системы будет пренебрежимо мало отличаться от равновесного. Такой процесс называется квазиравновесным или просто равновесным [8].

Равновесные процессы могут быть как обратимыми, так и необратимыми. Если в результате равновесного процесса из системы извлекают механическую или электрическую энергию и, затратив ее, можно вернуть систему в прежнее состояние, процесс обратим. Извлечь энергию может только активная подсистема — посредник. Поэтому для проведения обратимого процесса он должен быть равновесным, а взаимодействие подсистем должно осуществляться через активную подсистему.

Процессы прямого тепло и массообмена, в результате которых энергию из системы не извлекают, а потенциалы подсистем сближаются, необратимы даже при их сколь угодно медленном протекании. Например, необратимы процессы смешения жидкостей или газов с разными начальными концентрациями, а также процесс непосредственного обмена теплотой тел с разными начальными температурами. Для разделения таких подсистем нужно приложить дополнительную работу, которая не получена в прямом процессе.

Реальные процессы протекают при конечной разности потенциалов с конечной скоростью. Такие процессы называют неравновесными. Все неравновесные процессы необратимы.

Процессы теплообмена, массообмена, химического взаимодействия. Для взаимодействий всех видов в термодинамических системах существует количественная мера dQ , равная произведению потенциала на изменение координаты $dQ_i = Y_i dz_i$, и имеющая размерность энергии. Конкретизируем это выражение для основных видов взаимодействий.

Деформационное взаимодействие. Рассмотрим деформационное взаимодействие, проявляющееся в изменении объема. Координатой этого взаимодействия является объем V , а потенциалом – давление p . Количество деформационного взаимодействия определяется величиной pdV , которая оценивает совершенную работу.

Принято считать работу pdV положительной, если она совершается подсистемой. В то же время в термодинамике для всех видов взаимодействий принято считать количественную меру взаимодействия dQ положительной, если в результате взаимодействия энергия подсистемы увеличивается. Чтобы не возникало противоречия, потенциалом деформационного взаимодействия нужно считать не давление, а величину, отличающуюся от давления знаком, так что $dQ = -pdV$.

Теплообмен. Процесс теплообмена возникает, если отличаются температуры взаимодействующих тел, поэтому потенциалом этого взаимодействия является температура T . Предполагая, что обмен теплотой представляет собой одну из форм обмена энергией и что для него должна существовать своя координата, ее ввели, обозначили S и назвали энтропией (от греческого $\tau\rho\pi\eta$ – преобразование). Энтропия – параметр преобразования; введена в 1865 г. Рудольфом Клаузиусом. Количественная мера теплового взаимодействия

$$dQ = TdS, \quad (1.1)$$

откуда изменение энтропии определяется величиной

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (1.2)$$

Это — известное соотношение Р. Клаузиуса.

Массообмен. При массообмене изменяется масса m , она является координатой массообменного взаимодействия и выражается количеством молей N того или иного вещества. Потенциалом является энергия, заключенная в одном моле (молярная энергия). Он введен в 1874 г. Д. Гиббсом и обозначается μ . Количественная мера массообменного взаимодействия —

$$dQ = \mu dm. \quad (1.3)$$

Химическое взаимодействие. Пусть происходит химическая реакция, характеризующаяся соотношением



где R_i — реагенты, а α_i — стехиометрические коэффициенты.

Коэффициенты α_i отрицательны для исходных веществ ($\alpha_i < 0$, $i = 1, \dots, \nu$) и положительны для продуктов реакции ($\alpha_i > 0$, $i = \nu + 1, \dots, m$). В результате реакции изменяется количество молей каждого из реагентов, причем для всех реагентов

$$dm_i = \alpha_i d\xi, \quad i = 1, \dots, m, \quad (1.5)$$

где ξ — степень полноты реакции (степень превращения). Она и является координатой химического взаимодействия.

Реакция протекает слева направо, если некоторая величина A , называемая химическим сродством реакции, положительна, $A > 0$. Реакция протекает справо налево, если $A < 0$, и скорость реакции равна нулю, если $A = 0$. Величина химического сродства реакции

$$A = - \sum_{i=1}^m \alpha_i \mu_i. \quad (1.6)$$

Она введена де Донде [23]. Потенциалом химического взаимодействия можно считать взвешенную с учетом стехиометрических коэффициентов сумму химических потенциалов реагентов (исходных веществ и продуктов реакции) A . Величина $dQ = Ad\xi$ определяет количественную меру химического взаимодействия.

Координаты состояния. В каждый момент времени состояние равновесной термодинамической системы может быть охарактеризовано набором различных макроскопических величин, таких, как внутренняя энергия E , объем V , энтропия S , вектор состава N с составляющими N_i — количество молей в системе i -го вещества, $i = 1, \dots, m$, температура T , давление p , химические потенциалы μ_i , $i = 1, \dots, m$, и т.д. Ниже мы будем рассматривать системы электрически нейтральные, поэтому такую их характеристику, как электрический заряд, не вводим.

Остановимся несколько подробнее на одной из перечисленных величин — энтропии. Как и внутреннюю энергию, энтропию непосредственно нельзя измерить. Изменение внутренней энергии определяют через изменение температуры и давления, которые можно измерить. Аналогично и изменение энтропии системы может быть вычислено по непосредственно измеряемым переменным. Первоначально энтропия была введена Клаузиусом как мера полноты преобразования теплоты в работу.

Позднее был выявлен статистический смысл энтропии применительно к термодинамическим, информационным и другим системам. В этих системах, состоящих из множества элементарных подсистем (молекул, агрегатов), одному и тому же макросостоянию системы (давлению, температуре, объему и пр.) могут соответствовать различные микросостояния (состояния ансамбля элементарных подсистем). Число таких микросостояний Ω и характеризует энтропия

(она пропорциональна логарифму Ω). Таким образом, энтропия при данном макросостоянии характеризует неопределенность состояния системы на микроуровне. Если две независимые системы, имеющие число возможных состояний Ω_1 и Ω_2 , объединяются в одну, то для объединенной системы $\Omega = \Omega_1\Omega_2$, так как для каждого микросостояния первой возможно Ω_2 микросостояний второй подсистемы. Энтропия объединенной системы S как логарифм Ω равна сумме S_1 и S_2).

Если к системе при температуре T подводится порция энергии dQ , то энтропия системы возрастает (см. соотношение (1.2)).

Перечисленные величины не являются независимыми. Они связаны друг с другом уравнениями состояния. Обычно в качестве независимых переменных выбирают E , V , N или S , V , N , а остальные переменные выражают, используя уравнения состояния. Так, если в качестве независимых переменных приняты E , V и N , то энтропию выражают как функцию этих переменных:

$$S = S(E, V, N). \quad (1.7)$$

Интенсивные же переменные — температура T , давление p , вектор химических потенциалов μ , могут быть выражены через экстенсивные переменные и функцию (1.7) с помощью соотношений

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)^{-1}, \quad p = T \frac{\partial S}{\partial V}, \quad \mu_i = -T \frac{\partial S}{\partial N_i}, \quad i = 1, \dots, m. \quad (1.8)$$

Если же в качестве независимых переменных принять S, V, N , то внутренняя энергия

$$E = E(S, V, N). \quad (1.9)$$

Связь между приращениями энтропии и внутренней энергии может быть записана в энтропийной и энергетической формах

$$dS = \frac{1}{T} (dE + pdV - \sum \mu_i dN_i), \quad (1.10)$$

$$dE = TdS - pdV + \sum \mu_i dN_i. \quad (1.11)$$

Интенсивные переменные могут быть выражены через экстенсивные переменные и функцию (1.9) с помощью соотношений

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}, \quad p = -\frac{\partial E}{\partial V}, \quad \mu_i = \frac{\partial E}{\partial N_i}, \quad (1.12)$$

(аналогично соотношениям (1.8) для производных энтропии).

Так как при одновременном изменении всех аргументов в (1.7), (1.9) в k раз значения S или E изменятся во столько же раз, то эти функции однородные первого порядка. Интенсивные же переменные, найденные в силу равенств (1.12), также зависят от экстенсивных, но при изменении последних не изменяются, так что $T(S, V, N), p(S, V, N), \mu(S, V, N)$ являются однородными функциями нулевого порядка.

Так как E зависит от экстенсивных переменных, то dE — полный дифференциал. Будем рассматривать E как функцию не только вектора экстенсивных переменных $x = (S, V, N)$, но и интенсивных $P = (T, p, \mu)$. Тогда в силу однородности этой функции ее можно записать как скалярное произведение векторов

$$E = (P, x) = TS - pV + \sum \mu_i N_i,$$

$$dE = \sum p_i dx_i + \sum x_i dp_i. \quad (1.13)$$

Из сравнения равенств (1.13) и (1.11) следует, что второе слагаемое в (1.13) равно нулю, т.е. справедливо равенство

$$SdT - Vdp + \sum N_i d\mu_i = 0, \quad (1.14)$$

связывающее друг с другом интенсивные переменные, которое называют уравнением Гиббса—Дюгема.

Из того, что dE — полный дифференциал, следует

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = \\ &= \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N} = T \left(\frac{\partial p}{\partial Q} \right)_{V,N}. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Термодинамические потенциалы. Неподвижное тело, находящееся в поле тяготения, обладает потенциальной энергией. Величина потенциальной энергии не зависит от того, каким путем тело оказалось в том или ином состоянии, она зависит только от состояния. При переходе из одного состояния в другое тело совершает работу (или внешняя среда совершает работу над телом), максимально возможная величина этой работы равна разности потенциальных энергий в исходном и конечном состояниях. Если переход осуществлялся с рассеянием энергии (необратимо), то произведенная работа может только уменьшиться, а подводимая энергия только увеличиться по сравнению с потенциально возможной.

Функции, аналогичные потенциальной энергии, вводят и для термодинамических систем. Однако здесь максимальная полезная работа, которую может совершить система при переходе из одного состояния в другое, зависит от того, при каких условиях проделан такой переход. В силу этого термодинамических потенциалов несколько. Общим для всех термодинамических потенциалов является то, что они зависят только от состояния системы. Разность потенциалов характеризует предельную работу, которую может совершить система при переходе из одного состояния в другое при тех или иных условиях. Запишем равенство, связывающее между собой возможные изменения параметров замкнутой термодинамической системы при подводе к ней некоторой порции энергии dQ :

$$dQ = dE + pdV - \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i, \quad (1.16)$$

где dE — изменение внутренней энергии системы; pdV — работа, совершаемая системой и связанная с изменением ее объема; $\mu_i dN_i$ — изменение энергии системы, вызванное изменением количества i -го вещества (в замкнутой системе такие изменения могут возникнуть при наличии химических реакций).

С учетом связи (1.1) между dQ и dS равенство (1.16) примет форму

$$TdS = dE + pdV - \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i. \quad (1.17)$$

В случае, когда химические реакции отсутствуют

$$TdS = dE + pdV. \quad (1.18)$$

При постоянной температуре приращение работы pdV равно $d(TS - E)$, а значит, предельная работа расширения, совершенная телом при переходе в изотермических условиях из состояния 1 в состояние 2, равна

$$A_T = F_1 - F_2 \quad (dA_T = -dF), \quad (1.19)$$

где

$$F = TS - E \quad (1.20)$$

— свободная энергия Гельмгольца. Так как внутренняя энергия E и энтропия S зависят только от состояния системы и являются экстенсивными переменными, то и энергия Гельмгольца обладает теми же свойствами.

В изоэнтропическом обратном процессе, когда система изолирована от внешней среды нетеплопроводными ограждениями, $dS = 0$, и из уравнения (1.18) следует, что потенциально возможная работа расширения

$$A_S = E_1 - E_2 \quad (dA_S = -dE). \quad (1.21)$$

Таким образом, внутренняя энергия также является термодинамическим потенциалом и характеризует предельное значение работы термодинамической системы при этих условиях. Кроме работы расширения, связанной с изменением объема тела и равной

$$A = \int_1^2 pdV, \quad dA = pdV, \quad (1.22)$$

часто используют понятие полезной внешней работы. Эта работа L образуется как разность между работой расширения и так называемой работой проталкивания, равной pV . Последняя представляет собой работу, которую нужно затратить, чтобы ввести тело объема V в среду с давлением p : $dL = dA - d(pV)$. Так как $dA = pdV$, а $d(pV) = Vdp + pdV$, то $dL = -Vdp$. Заменив в равенстве (1.18) dA на dL , получим

$$TdS = dE + d(pV) + dL. \quad (1.23)$$

В условиях адиабатического процесса, когда левая часть в этом равенстве равна нулю,

$$dL_S = -d(E + pV) = -dI, \quad (1.24)$$

т.е. дифференциалу энталпии.

Энталпия, как E и F , является термодинамическим потенциалом и определяет предельное значение полезной внешней работы, произведенной телом при переходе из одного состояния в другое в обратимом адиабатическом процессе

$$L_S = I_1 - I_2. \quad (1.25)$$

Наконец, в изотермическом процессе из равенств (1.23) и (1.24) следует, что $dL_T = -d(I - TS)$, а предельное значение полезной

внешней работы, произведенной телом, может быть выражено через термодинамический потенциал

$$\Phi = I - TS, \quad (1.26)$$

называемый свободной энергией Гиббса. Очевидно, что, как и оставальные термодинамические потенциалы E , F , I , энергия Гиббса является функцией состояния и аддитивна. Так что в системе, состоящей из нескольких тел,

$$E = \sum_{\nu} E_{\nu}, \quad F = \sum_{\nu} F_{\nu}, \quad I = \sum_{\nu} I_{\nu}, \quad \Phi = \sum_{\nu} \Phi_{\nu}. \quad (1.27)$$

Вернемся теперь к случаю, когда состав системы может изменяться и условие закона сохранения энергии имеет форму (1.17). Перепишем это уравнение с заменой внутренней энергии E на энергию Гиббса Φ . Получим

$$\sum_{i=1}^n \mu_i dN_i = d\Phi + SdT - Vdp.$$

В условиях постоянства температуры и давления два слагаемых в правой части этого уравнения равны нулю, а химический потенциал i -го компонента

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{P,T,N_j \neq i}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.28)$$

Так как энергия Гиббса аддитивна, то $d\Phi = \sum_{i=1}^n d\Phi_i$, а химический потенциал μ_i представляет собой молярную энергию Гиббса i -го вещества.

Использование термодинамических потенциалов позволяет определить предельную работу, которую можно получить при различных ограничениях, наложенных на условия контакта системы с окружающей средой. Пусть, например, система состоит из m подсистем

и имеет тепловой контакт с термостатом, так что температура T_j каждой j -й подсистемы постоянна и равна температуре термостата T_0 . Объем каждой из подсистем может изменяться, но их суммарный объем $V = \sum_{j=1}^m V_j$ постоянен. Предельная работа, совершаемая в такой системе, в силу равенства (1.19) и свойства аддитивности внутренней энергии (1.27) равна

$$A_{T,V} = \sum_{j=1}^m \Delta F_j = \sum_{j=1}^m \Delta E_j - T_0 \sum_{j=1}^m \Delta S_j, \quad (1.29)$$

где $\Delta F_j = F_{j1} - F_{j2}$, аналогичный вид имеют ΔE_j и ΔS_j . Таким же образом при контакте системы, состоящей из равновесных подсистем, с термостатом и баростатом, т.е. при $T_j = T_0$, $p_j = p_0$ для всех значений j , предельная полезная работа системы

$$L_{T,p} = \sum_{j=1}^m \Delta \Phi_j = \sum_{j=1}^m \Delta I_j - T_0 \sum_{j=1}^m \Delta S_j. \quad (1.30)$$

Так как термодинамические потенциалы, а значит, и их приращения ΔF_j , $\Delta \Phi_j$ и т.д., являются функциями состояния, то достаточно, чтобы требования $T_j = T_0$ и $p_j = P_0$ выполнялись не в течение всего процесса а лишь для начального и конечного состояний системы.

Таким образом, связи между термодинамическими потенциалами и параметрами системы в дифференциальной форме выглядят так:

$$\begin{aligned} dE &= TdS - pdV, \quad dI = TdS + Vdp, \\ d\Phi &= Vdp - SdT, \quad dF = -(SdT + pdV). \end{aligned} \quad (1.31)$$

Если в системе возможны химические превращения, то в правые части каждого из этих равенств нужно добавить слагаемое $\sum_{i=1}^n \mu_i dN_i$.

Из равенств (1.31) следует, что интенсивные переменные могут быть выражены через различные термодинамические потенциалы

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial I}{\partial S} \right)_{p,N}, p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \\ V &= \left(\frac{\partial I}{\partial P} \right)_{S,N} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p} \right)_{T,N}, S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{p,N}, \\ \mu_i &= \left(\frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial I}{\partial N_i} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{p,T}. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Если задана одна из зависимостей, то можно найти значения остальных величин, характеризующих систему в данном состоянии. Пусть известна функция $F(T, V, N)$. По соотношениям (1.32) можно найти S и p при заданных T, V, N , после этого вычислить $E = F - TS$ и т.д.

Энтропия системы и условия равновесия. Замечательным свойством энтропии является то, что в любом термодинамическом процессе, протекающем в изолированной системе, энтропия системы не уменьшается. Если процесс протекает обратимо, т.е. суммарная энтропия системы S_Σ не возрастает, то система может быть возвращена в исходное состояние только за счет энергии, извлеченной из нее в прямом процессе. В необратимом же процессе величина S_Σ растет. Прирост энтропии может служить характеристикой необратимости процесса. *Если изолированная система состоит из нескольких подсистем, то в состоянии равновесия энтропия системы достигает своего максимально возможного значения при тех или иных ограничениях, наложенных на систему.*

Рассмотрим, например, изолированную систему, состоящую из двух подсистем, объемы которых V_1, V_2 и составы N_1, N_2 фиксированы, а обмен энергией между ними может осуществляться только через теплопроводящую перегородку. Внутренняя энергия системы E равна сумме энергий подсистем $E = E_1 + E_2$, как и ее энтропия

$S(E) = S_1(E_1) + S_2(E_2)$. Так как системы находятся в равновесии, то их суммарная энтропия для заданного значения E максимальна, так что E_1 и E_2 должны быть таковы, чтобы доставлять решение следующей экстремальной задаче:

$$S(E) = S_1(E_1) + S_2(E_2) \rightarrow \max \quad \left| \begin{array}{l} E_1 + E_2 = E. \end{array} \right.$$

Необходимым условием оптимальности в этой задаче является стационарность по E_1 и E_2 функции Лагранжа

$$R = S_1(E_1) + S_2(E_2) + \lambda(E_1 + E_2 - E),$$

что приводит к равенству

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}.$$

С учетом формулы (1.8) это равенство соответствует тому, что в тепловом равновесии температуры подсистем должны быть одинаковы.

Две системы находятся в механическом равновесии, если поршень, их разделяющий, неподвижен. Рассуждения, аналогичные приведенным выше, показывают, что в этом случае объемы подсистем должны распределяться так, чтобы производные энтропии каждой из подсистем по величине их объемов были одинаковы, а это соответствует равенству давлений (см. (1.8)).

При рассмотрении химического равновесия те же соображения о максимуме суммарной энтропии при заданном суммарном количестве каждого из компонентов в системе приводят к условию равенства производных энтропии каждой из подсистем по количеству молей в ней i -го вещества, т.е. к равенству векторов химических потенциалов μ_i .

Таким образом, если, кроме теплового равновесия, наблюдаются еще механическое и химическое, то равны не только температуры, но и давления и химические потенциалы подсистем. *Условия равновесия в изолированных термодинамических системах представляют собой условия максимума суммарной энтропии по экстенсивным переменным подсистем с учетом балансовых соотношений, наложенных на эти переменные.*

Идеальные газы и идеальные растворы. Уравнение состояния может быть конкретизировано при тех или иных допущениях о свойствах термодинамической системы. Это может быть сделано феноменологически на основе экспериментального исследования свойств системы или с использованием математической модели поведения каждого из составляющих ее микроэлементов. Такой моделью является идеальный газ, который по предположению состоит из большого числа частиц, чье взаимодействие друг с другом пре-небрежимо мало. Близки к этой модели в достаточно разреженном состоянии и реальные газы .

Напомним без вывода основные соотношения, связывающие термодинамические переменные для идеального газа.

Уравнение состояния имеет вид:

$$pV = NRT, \quad (1.33)$$

где p , V , T — давление, объем и температура N молей газа, R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/моль К.

Внутренняя энергия E идеального газа зависит только от температуры. Она изменяется, например, при подводе или отводе теплоты. Производную $\partial Q / \partial T$ называют теплоемкостью газа. Однако эта производная зависит от того, при каких условиях происходит нагрев или охлаждение газа. Если объем газа V остается постоянным, то теплоемкость обозначают как C_V , а если остается постоянным дав-

ление, то C_p . При постоянном объеме все подводимое тепло ΔQ идет только на повышение внутренней энергии, а при постоянном давлении изменение температуры в соответствии с уравнением состояния (1.33) вызывает изменение объема, и газ совершает работу, равную $p\Delta V$. Ясно, что при том же ΔQ изменение температуры, а значит, и внутренней энергии во втором случае окажется меньше, так что $C_p > C_V$. Разность двух этих теплоемкостей для одного моля газа постоянна, так как при постоянном объеме

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{dE}{dT},$$

при постоянном же давлении

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \frac{dE}{dT} + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p.$$

Но, как следует из уравнения состояния (1.33), при $N = 1$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}.$$

Так что $C_p = C_V + R$. Подчеркнем, что при выводе этого равенства мы использовали полную производную dE/dT , так как от p и V внутренняя энергия не зависит.

Уравнение состояния (1.33), определяет зависимость энтропии от параметров идеального газа. При $N = 1$ в равновесном процессе по условию (1.17)

$$TdS = dE + dA = C_V dT + pdV. \quad (1.34)$$

При постоянной теплоемкости C_V

$$dS = d(C_V \ln T + R \ln V). \quad (1.35)$$

Если выразить $\ln T$ из уравнения состояния $pV = RT$,

$$\ln T = \ln p + \ln V - \ln R$$

и учесть связь между R , C_p и C_V , то получим

$$dS = d(C_V \ln p + C_p \ln V). \quad (1.36)$$

Величина энтропии может отличаться от величин, стоящих в (1.35), (1.36) под знаком дифференциала, только на некоторую константу. Если известна энтропия при некоторых стандартных параметрах p_0 , V_0 (обозначим ее как S_0), то энтропия S одного моля идеального газа удовлетворяет равенствам

$$\begin{aligned} S - S_0 &= C_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = C_V \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) + \\ &+ C_p \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = C_p \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left(\frac{p}{p_0} \right). \end{aligned} \quad (1.37)$$

Часто принимают S_0 равной нулю и записывают (1.37) как зависимость энтропии S от переменных состояния системы. Чтобы подсчитать по формуле (1.37) энтропию N молей газа, занимающих объем \tilde{V} , надо умножить S на N и подставить вместо V объем одного моля \tilde{V}/N . Получим

$$\begin{aligned} S_N &= N \left(C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{\tilde{V}}{NV_0} \right) = \\ &= N \left(C_V \ln \frac{p}{p_0} + C_p \ln \frac{\tilde{V}}{NV_0} \right). \end{aligned} \quad (1.38)$$

При смешении идеальных газов каждый из них ведет себя в общем объеме так, как будто других газов не существует. Давление p_i i -го компонента смеси удовлетворяет уравнению (1.33), в которое входит число молей N_i , температура T и объем V , занимаемый смесью. Так что $p_i V = N_i RT$. Давление p_i называют парциальным давлением i -го газа. Общее давление смеси равно сумме парциальных давлений (закон Дальтона)

$$p = \sum_{i=1}^M p_i = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^M N_i. \quad (1.39)$$

При смешении идеальных газов теплота не подводится и не совершается никакой работы, значит, температура смеси и внутренняя энергия не изменяются. Таким образом, внутренняя энергия смеси равна сумме внутренних энергий отдельных компонент:

$$E = \sum_{i=1}^m E_i.$$

Подсчитаем изменение энтропии газов при их смешении при фиксированной температуре T и давлении p , взяв для простоты два газа с количеством молей N_1 и N_2 и объемами V_1 и V_2 соответственно. По формуле (1.38) энтропия системы до смешения равна

$$S^H = N_1 \left(C_{v1} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V_1}{N_1 V_0} \right) + \\ + N_2 \left(C_{v2} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V_2}{N_2 V_0} \right).$$

После смешения энтропия определяется выражением

$$S^C = N_1 \left(C_{v1} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{N_1 V_0} \right) + \\ + N_2 \left(C_{v2} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{N_2 V_0} \right),$$

так как каждый из газов занял весь объем, $V = V_1 + V_2$. Учтем, что при одинаковых температурах и давлениях объемы газов пропорциональны количеству молей, так что

$$\frac{V_1}{V} = \frac{N_1}{N}, \quad \frac{V_2}{V} = \frac{N_2}{N}, \quad N = N_1 + N_2.$$

Энтропией смешения называют приращение энтропии $\Delta S_{\text{cm}} = S^C - S^H$. Она равна

$$\Delta S_{\text{cm}} = R \left(N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2} \right). \quad (1.40)$$

В расчете на один моль смеси

$$\Delta \tilde{S}_{\text{cm}} = \frac{\Delta S_{\text{cm}}}{N} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \quad (1.41)$$

Здесь $x_i = N_i/N$ — молярная доля. Процесс смешения необратим, о чем и свидетельствует увеличение энтропии. Отметим, что для одинаковых газов энтропия смеси равна

$$S^C = (N_1 + N_2) \left(C_V \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V}{V_0(N_1 + N_2)} \right).$$

Нетрудно показать, что в этом случае $\Delta S_{\text{cm}} = 0$. Увеличение энтропии приводит к тому, что свободная энергия Гиббса при смешении уменьшается.

Чтобы получить зависимость химического потенциала от температуры и давления для идеального газа, используем равенство (1.31) для дифференциала энергии Гиббса чистого вещества

$$d\Phi = Vdp - SdT + \mu dN.$$

Так как $d\Phi$ — полный дифференциал, то значение его второй производной не зависит от порядка дифференцирования:

$$\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial N \partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial N} \right)_T \quad (1.42)$$

или

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \frac{V}{N}.$$

Из уравнения состояния идеального газа $V/N = \frac{RT}{p}$, так что

$$d\mu = RT \frac{dp}{p}.$$

Интегрируя это соотношение при $T = \text{const}$, получим

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln p. \quad (1.43)$$

Постоянная интегрирования $\mu^0(T)$ представляет собой химический потенциал газа при температуре T и давлении, равном единице.

В смеси идеальных газов каждая составляющая характеризуется парциальным давлением p_i , и уравнение (1.43) примет форму

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.44)$$

Так как $p_i = \frac{N_i}{V}RT = C_iRT$, то

$$\mu_i(C, T) = \mu_{iC}^0 + RT \ln C_i, \quad i = 1, \dots, n,$$

где $\mu_{iC}^0(T)$ — химический потенциал чистого вещества. Если концентрации компонентов исчисляют в молярных долях, то $p_i = px_i$ и

$$\mu_i(x_i, p, T) = \mu_i^0 + RT \ln(px_i) = \bar{\mu}_{iC}(T, p) + RT \ln x_i. \quad (1.45)$$

Здесь $\bar{\mu}_{iC}(T, p)$ — химический потенциал i -го газа, взятого в чистом виде при давлении и температуре смеси. По аналогии со смесями идеальных газов другие смеси, у которых химические потенциалы подчиняются равенствам (1.43), (1.44), называют *идеальными растворами*.

Рассмотрим систему, состоящую из жидкой смеси нескольких компонентов, и паров этой жидкости. Если температура и давление таковы, что каждый из компонентов жидкости способен в рассматриваемых условиях находиться в конденсированном состоянии, то газовая фаза будет смесью насыщенных паров тех же компонентов. Газовую fazу можно считать смесью идеальных газов, так что химический потенциал i -го компонента в ней имеет вид (1.44)

$$\mu_i^r = \mu_i^0 + RT \ln p_i.$$

Для жидкости, являющейся идеальным раствором, химические потенциалы в соответствии с (1.44) равны

$$\mu_i^* = \bar{\mu}_i + RT \ln x_i.$$

В условиях равновесия $\mu_i^* = \bar{\mu}_i^*$, так что

$$\mu_i^0 + RT \ln p_i = \bar{\mu}_i + RT \ln x_i,$$

откуда после преобразований следует

$$\frac{p_i}{x_i} = \exp\left(\frac{\bar{\mu}_i - \mu_i^0}{RT}\right). \quad (1.46)$$

Правая часть этого выражения зависит от давления и температуры смеси. Обозначим ее как $F_i(p, T)$, оставив пока функцию F_i неопределенной. В таких обозначениях из (1.46) следует равенство

$$p_i = F_i x_i. \quad (1.47)$$

Чтобы найти функцию F_i , устремим молярную долю x_i к единице, т.е. рассмотрим случай, когда состав раствора приближается к чистому i -му компоненту. При этом парциальное давление i -го компонента над раствором должно приближаться к равновесному давлению \bar{p}_i пара чистого i -го вещества. Так что $F_i = \bar{p}_i$, и уравнение (1.47) примет вид

$$p_i = \bar{p}_i x_i. \quad (1.48)$$

Давление насыщенного пара над раствором пропорционально давлению насыщенного пара чистого вещества и молярной доли этого компонента в растворе. Соотношение (1.48) называют законом Рауля.

Обратимая работа разделения. Формула (1.45) для химических потенциалов позволяет рассчитать потери свободной энергии при смешении газов или идеальных растворов. Рассмотрим смесь двух компонентов A и B . Их химические потенциалы имеют вид

$$\mu_A = \bar{\mu}_A + RT \ln x_A, \quad \mu_B = \bar{\mu}_B + RT \ln x_B.$$

Свободная энергия Гиббса для моля смеси:

$$\Phi_{\text{см}} = x_A \mu_A + x_B \mu_B.$$

Свободная энергия Гиббса чистых компонентов, взятых в тех же количествах:

$$\bar{\Phi} = x_A \bar{\mu}_A + x_B \bar{\mu}_B.$$

Потери свободной энергии при смешении :

$$A_0 = \bar{\Phi} - \Phi_{\text{см}} = -RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \quad (1.49)$$

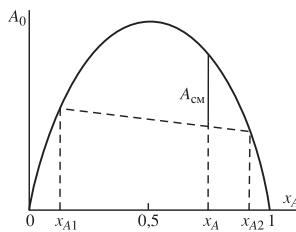


Рис. 1.1: Зависимость потерь энергии Гиббса при смешении от молярной доли ключевого компонента А

Очевидно, что $A_0 > 0$. Эту величину называют обратимой работой разделения, так как она равна минимальной работе, которую нужно затратить для разделения одного моля смеси на чистые компоненты. Функция $A_0(x_A)$ показана на рис. 1.1, при этом учтено, что $x_B = 1 - x_A$. Сравнение функции $A_0(x)$ с энтропией смешения (1.41) приводит к соотношению

$$\Delta S_{\text{см}} = \frac{A_0}{T}. \quad (1.50)$$

В более общем случае для смеси m компонентов совершенно аналогичным образом потери энергии Гиббса при смешении примут

форму

$$A_0 = -RT \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i. \quad (1.51)$$

Рассмотрим случай, когда один моль смеси, состоящей из двух компонентов A и B , нужно разделить на два потока, в первом из которых концентрации равны x_{A1} и x_{B1} , а во втором x_{A2} и x_{B2} . Обозначим долю первого потока через γ , так что доля второго потока равна $1 - \gamma$. Энергии Гиббса для каждого из выходных потоков и сумма этих энергий имеют вид

$$\Phi_1 = \gamma(x_{A1}\mu_{A1} + x_{B1}\mu_{B1}), \quad \Phi_2 = (1 - \gamma)(x_{A2}\mu_{A2} + x_{B2}\mu_{B2}),$$

$$\Phi_\Sigma = \Phi_1 + \Phi_2.$$

Потери свободной энергии при смешении (они же равны минимальной работе разделения): $A_{\text{см}} = \Phi_\Sigma - \Phi_{\text{см}}$. После подстановки в это равенство выражений для химических потенциалов минимальная работа разделения оказывается равной

$$A_{\text{см}} = A_0(x_A) - [\gamma A_0(x_{A1}) + (1 - \gamma)A_0(x_{A2})]. \quad (1.52)$$

Если учесть, что $x_A = \gamma x_{A1} + (1 - \gamma)x_{A2}$, то $A_{\text{см}}$ представляет собой расстояние между точкой $A_0(x_A)$ и ординатой отрезка, соединяющего $A_0(x_{A1})$ и $A_0(x_{A2})$, для $x = x_A$. Так как функция $A_0(x_A)$ выпукла вверх, работа разделения неотрицательна.

Работа разделения пропорциональна количеству молей N разделяемой смеси. Если учесть это обстоятельство и разделить левые и правые части равенств (1.50) и (1.52) на величину, определяющую масштаб времени, то в левых частях этих равенств мы получим «обратимую мощность» разделения, а в правых — вместо количества молей молярный расход разделяемой смеси. Так, из (1.49) следует

$$N_a = -gRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B),$$

где N_a — мощность разделения, а g — молярный расход смеси.

Внутренняя энергия смеси до и после разделения не изменяется, уменьшается только энтропия смеси и, следовательно, увеличивается свободная энергия Гиббса. Если, например, мы совершаляем для разделения смеси в изотермическом процессе некоторую работу, то энергия, подводимая с этой работой, отводится в форме теплоты при температуре смеси. Энтропия системы, состоящей из разделяемой смеси и ее окружения не уменьшается (в необратимом процессе растет) за счет роста энтропии окружающей среды.

Изменение энтропии при фазовых превращениях. При фазовых превращениях, проходящих при постоянном давлении p и температуре T , энтропия изменяется на величину отношения прироста энталпии к температуре фазового превращения. Так, при плавлении льда

$$\Delta S_a = \frac{\Delta H}{T_a} = \frac{6008}{273,2} = 29,99 \left(\frac{\text{Дж}}{(\text{моль.К})} \right), \quad (1.53)$$

а при испарении воды при нормальном атмосферном давлении

$$\Delta S_b = \frac{\Delta H}{T_b} = \frac{40673}{373,2} = 108,93 \left(\frac{\text{Дж}}{(\text{моль.К})} \right). \quad (1.54)$$

При нагреве тела с заданной теплоемкостью от температуры T_1 до T_2 за сколь угодно большое время (обратимо) изменение энтропии равно

$$\Delta S_\nu = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C d \ln T. \quad (1.55)$$

Если нагревание происходит при постоянном объеме, то $C = C_V(T)$, а если при постоянном давлении, то $C = C_p(T)$. Зависимости теплоемкости от температуры для различных веществ находят экспериментально.

Следует отметить, что расчет по формулам (1.53)–(1.55) предполагает равновесный характер процессов. Эти формулы непригодны, например, для расчета изменения энтропии при застывании переохлажденной жидкости или при кристаллизации из пересыщенного раствора. Изменение фазового состояния системы нужно разбить в этом случае на равновесные стадии. Пусть, например, температура замерзания T_0 , а температура жидкости $T_1 < T_0$. Для подсчета изменения энтропии нужно переход от жидкости к твердому телу провести в три равновесных стадии:

- 1) нагрев переохлажденной жидкости от T до T_0 ;
- 2) равновесный фазовый переход при $T = T_0$;
- 3) охлаждение твердого тела до T_1 .

Так как энтропия — функция состояния, то прирост энтропии при кристаллизации переохлажденной жидкости равен сумме ее приростов на каждой стадии.

1.3. Термодинамические балансы

Открытая система. Термодинамические балансы целесообразно записать для открытой системы. В изолированной системе внешние потоки отсутствуют, а в замкнутой отсутствует часть из них, так что термодинамические балансы для них вытекают из общего вида этих условий для открытой системы.

Термодинамические балансы устанавливают связь между потоками каждого из веществ, энергии и энтропии, которыми система обменивается с окружающей средой, возникновением этих величин в системе и скоростью их накопления. Все потоки далее мы будем суммировать, считая входящие потоки положительными, а выходящие — отрицательными. Разделим потоки на конвективные и диффузионные, отметив последние индексом d . Конвективные потоки вводят

в систему и отводят из нее принудительно, их интенсивность можно изменять, и это один из способов воздействия на систему. В отличие от конвективного потока диффузионный зависит от различия между интенсивными переменными исследуемой системы в точке, куда он входит или откуда выходит и интенсивными переменными окружающей среды.

Будем использовать следующие обозначения: j — индекс потока; e_j, v_j , — внутренняя энергия и объем одного моля соответствующего потока; а p_j — его давление; $h_j = e_j + p_j v_j$ — молярная энталпия; h_{dj} — энталпия в потоке, поступающем диффузионно; q_j — j -й поток теплоты; N_a — мощность, производимая системой; g_j — молярный расход j -го вещества.

Приведем общий вид балансовых уравнений.

Энергетический баланс. Скорость изменения энергии E системы определяется потоками энергии, приносимой и уносимой вместе с конвективными потоками вещества; изменением энергии за счет диффузионного обмена веществом; потоками теплоты, передаваемой кондуктивно, и мощностью совершающей работы:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_j g_j h_j + \sum_j g_{dj} h_{dj} + \sum_j q_j - N_a.$$

Материальный баланс. Изменение количества N_i молей i -го компонента в системе определяется потоками вещества, поступающими конвективно и диффузионно, а также протеканием химических реакций:

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j g_j x_{ij} + \sum_j g_{dj} x_{dj} + \sum_\nu \alpha_{i\nu} W_\nu,$$

где x_{ij} — молярная доля i -го компонента в j -м потоке, $\alpha_{i\nu}$ — стехиометрический коэффициент, с которым i -й компонент входит в уравнение ν -й реакции, W_ν — скорость ν -й реакции.

Энтропийный баланс. Изменение энтропии S системы происходит вследствие притока энтропии вместе с веществами, поступающими конвективно и диффузионно, притока или отвода теплоты (q_j/T_j — изменение энтропии под влиянием j -го потока теплоты с температурой T_j) и производства энтропии σ вследствие необратимости процессов обмена, протекающих внутри системы:

$$\frac{dS}{dt} = \sum_j g_j s_j + \sum_j g_{dj} s_{dj} + \sum_j \frac{q_j}{T_j} + \sigma.$$

Увеличение энтропии вследствие диффузионного притока вещества можно выразить через потоки вносимой энергии $q_{dj} = g_{dj} h_{dj}$. Так как молярная энергия Гиббса $\phi_{dj} = h_{dj} - T_{dj} s_{dj}$, то $s_{dj} = (h_{dj} - \phi_{dj})/T_{dj}$, где s_{dj} — молярная энтропия j -го диффузионного потока; h_{dj} — молярная энтальпия. Следовательно, $g_{dj} s_{dj} = g_{dj} (h_{dj} - \phi_{dj})/T_{dj}$. Если диффузионно переносится несколько потоков вещества, то для каждого

$$g_{dj} s_{dj} = \frac{q_{dj} - \sum_i g_{dij} \mu_{dij}}{T_{dj}},$$

где μ_{dij} — химический потенциал i -го компонента в j -м диффузионном потоке. Уравнение энтропийного баланса примет форму

$$\frac{dS}{dt} = \sum_j g_j s_j + \sum_j \frac{q_{dj} - \sum_i g_{dij} \mu_{dij}}{T_{dj}} + \sum_j \frac{q_j}{T_j} + \sigma.$$

Таким образом, уравнения для энергии, вещества и энтропии имеют вид

$$\frac{dE}{dt} = \sum_j g_j h_j + \sum_j q_{dj} + \sum_j q_j - N_a, \quad (1.56)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j g_{ij} x_{ij} + \sum_j g_{dij} + \sum_\nu \alpha_{i\nu} W_\nu, \quad (1.57)$$

$$\frac{dS}{dt} = \sum_j g_j s_j + \sum_j \frac{q_{dij} - \sum_i g_{dij} \mu_{dij}}{T_{dj}} + \sum_{i\nu} \frac{\mu_{i\nu} n_{i\nu}}{T_\nu} + \sum_j \frac{q_j}{T_j} + \sigma, \quad (1.58)$$

где $n_{i\nu} = -\alpha_{i\nu} W_\nu$ — интенсивность образования i -го вещества в ν -й реакции; T_ν — температура ν -й реакции. Если диффузионных потоков нет, то

$$\frac{dE}{dt} = \sum_j g_j h_j + \sum_j q_j - N_a, \quad (1.59)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j g_{ij} x_{ij} + \sum_\nu \alpha_{i\nu} W_\nu, \quad (1.60)$$

$$\frac{dS}{dt} = \sum_j g_j s_j + \sum_j \frac{q_j}{T_j} + \sum_{i\nu} \frac{\mu_{i\nu} n_{i\nu}}{T_\nu} + \sigma. \quad (1.61)$$

При записи этих уравнений в число тепловых потоков включены потоки теплоты, выделяющейся или поглощаемой при химических реакциях, которые зависят от скорости реакций.

Если рассматривается стационарный режим процесса, когда производные $dE/dt = dN_i/dt = dS/dt = 0$, то записанные уравнения из дифференциальных превращаются в конечные соотношения. При рассмотрении циклического процесса балансы можно записать не для каждого момента времени, а в среднем за цикл работы установки. Так как в начале и конце цикла состояние системы одинаково, то общее изменение энергии, количества вещества и энтропии за цикл равно нулю. Балансы в этом случае также сводятся к системе соотношений, связывающих средние за цикл значения слагаемых, стоящих в правых частях уравнений (1.56)–(1.58).

Перенос точки ввода теплового потока. При записи термодинамических балансов для веществ, энергии и энтропии в первых двух из них фигурируют только величины входных и выходных потоков и их составы, значение же интенсивной переменной в точке ввода роли не играет. В балансе по энтропии это не так, поток эн-

тропии, связанный с тепловым потоком, зависит от температуры в точке его ввода. Однако в ряде случаев эта температура не фиксирована, а определяется через заданную температуру во внутренней точке системы и тепловой поток. Например, в колонне ректификации заданный состав кубового продукта определяет температуру в кубе, а тепловой поток подводится в куб через теплообменник, для которого известен коэффициент теплопроводности.

Обозначим фиксированную температуру внутри системы через T_i , величину теплового потока q , температуру в точке ввода T_e . Будем предполагать, что зависимость $q(T_i, T_e)$ известна. Производство энтропии на участке от T_e до T_i равно (см. далее)

$$\sigma(T_i, T_e) = q(T_i, T_e)(1/T_i - 1/T_e).$$

Таким образом, мы можем перенести точку ввода теплового потока в T_i , добавив в энтропийный баланс слагаемое $\sigma(T_i, T_e)$. При этом, если величина теплового потока фиксирована, то внешнюю температуру можно выразить через q и T_i из условия $q(T_i, T_e) = q$, так что производство энтропии, добавленное к энтропийному балансу при переносе точки ввода, будет функцией от q и T_i .

Термодинамические балансы связывают интенсивность и составы потоков, поступающих в систему, скорости химических превращений и производство энтропии в системе. Они позволяют решить и обратную задачу: найти производство энтропии в неоднородной системе, при обмене подсистем друг с другом веществом и энергией.

1.4. Производство энтропии для различных видов взаимодействия

Будем предполагать, что система изолирована и неоднородна. В этом случае между i -й и j -й подсистемами, которые предполагаем

равновесными, возникают потоки теплоты, диффузионные потоки вещества, протекают химические реакции. Внешние потоки отсутствуют и изменение энтропии j -ой подсистемы с учетом ее внутреннего равновесия ($\sigma_j = 0$) имеет вид

$$\frac{dS_j}{dt} = \frac{1}{T_j} \left[\sum_i \left(q_{ij} + q_{dij} + \sum_k g_{dij} x_{ijk} \mu_{jk} \right) + \sum_{k\nu} \mu_{k\nu} n_{k\nu} \right], \quad (1.62)$$

где $k\nu$ — индекс k -го вещества, образующегося в ν -й реакции. Скорость изменения энтропии в такой системе связана с ее неоднородностью. Она равна

$$\sigma = \sum_j \frac{dS_j}{dt}. \quad (1.63)$$

Производство энтропии неотрицательно и в том случае, когда те или иные процессы отсутствуют, так что зависимости потоков от интенсивных переменных подсистем $q_{ij}(T_i, T_j, \mu_i, \mu_j, p_i, p_j)$, $g_{dij}(T_i, T_j, \mu_i, \mu_j, p_i, p_j)$, $n_{k\nu}$ (p_j, T_j, μ_j) должны быть таковы, чтобы сумма по j определяющихся ими слагаемых в (1.63) была неотрицательна при отсутствии остальных потоков.

Отметим, что для записи термодинамических балансов не требуется знания уравнения состояния подсистем S (E, V, N), нужно лишь, чтобы такая зависимость существовала. Тогда

$$\dot{S} = S_E \dot{E} + S_V \dot{V} + \sum_{i=1}^m S_{N_i} \dot{N}_i,$$

что совпадает с выражением (1.62) для равновесной подсистемы, если учесть, что частные производные имеют вид

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial N_i} = -\frac{\mu_i}{T}, \quad \dot{E} = q - N_a = q - P\dot{V}.$$

Используя термодинамические балансы, найдем выражения для производства энтропии σ при различных взаимодействиях между подсистемами.

Теплообмен. Рассмотрим изолированную систему, состоящую из двух равновесных подсистем с температурами T_1 и T_2 . Поток теплоты q между ними зависит от T_1 и T_2 , так что

$$\operatorname{sign} q(T_1, T_2) = \operatorname{sign}(T_1 - T_2), \quad q(T_1, T_2) = 0 \text{ при } T_1 = T_2. \quad (1.64)$$

В соответствии с (1.62) имеем

$$\dot{S}_1 = -\frac{q}{T_1}, \quad \dot{S}_2 = \frac{q}{T_2},$$

так что

$$\dot{S} = \sigma = q(T_1, T_2) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (1.65)$$

В силу условия (1.64) производство энтропии неотрицательно.

Перенос тепла в слое. Найдем производство энтропии в слое теплопроводного вещества. Для этого выражение (1.65) запишем через градиент температуры как

$$\sigma = q \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{q \nabla(T)}{T^2}.$$

Если тепловой поток пропорционален градиенту температуры с коэффициентом $-k$, то

$$\sigma = \frac{k}{T^2} (\nabla T)^2.$$

Изотермический массоперенос. Для двух однородных подсистем, имеющих температуру T и химические потенциалы μ_1 и μ_2 , g_k — поток k -го вещества. Согласно (1.62)

$$\dot{S}_j = -\frac{1}{T} \sum_k g_k(\mu_1, \mu_2) \mu_{kj}, \quad j = 1, 2.$$

Скорость изменения суммарной энтропии

$$\sigma = \dot{S} = \dot{S}_1 + \dot{S}_2 = \frac{1}{T} \sum_k g_k(\mu_1, \mu_2) (\mu_{2k} - \mu_{1k}). \quad (1.66)$$

При этом законы массопереноса удовлетворяют условию неотрицательности σ при μ_1 , не равном μ_2 .

Неизотермический массоперенос. Пусть температуры подсистем различны, как и их химические потенциалы, и между ними осуществляется массоперенос. Совершенно аналогично тому, как это было сделано в рассмотренных ранее случаях, производство энтропии в системе можно записать в форме

$$\sigma = \sum_k \left[g_k \left(\frac{\mu_1 k}{T_1} - \frac{\mu_2 k}{T_2} \right) + q_k \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right], \quad (1.67)$$

где q_k — приток энергии с потоком вещества $g_k(\mu_1, \mu_2, T_1, T_2)$.

Деформационное взаимодействие. Рассмотрим две подсистемы, разделенные поршнем; p_1 и p_2 — давления в подсистемах, T — их температура. Разность давлений вызывает перемещение поршня.

Обозначим через v скорость изменения объема каждой из подсистем, связанную с перемещением поршня.

Производство энтропии определяется отношением энергии $q = v(p_1, p_2)(p_1 - p_2)$, рассеивающейся (превращающейся в тепло) при перемещении поршня, к температуре:

$$\sigma = \frac{v(p_1, p_2)}{T}(p_1 - p_2). \quad (1.68)$$

Вид зависимости скорости от перепада давлений определяется характером трения поршня о стенки.

Дросселирование газа. При прохождении газа через сужающее устройство (дроссель) давление газа изменяется от p_1 до p_2 , а расход газа g зависит от перепада давлений. Будем предполагать, что поток теплоты q подводится к системе, так что температура газа не изменяется

$$\sigma = g(s_2 - s_1) + \frac{q}{T}.$$

Ввиду того, что в изотермическом процессе подводимое тепло равно $q = g(h_2 - h_1)$, а также учитывая, что химические потенциалы имеют вид

$$\mu_i = h_i - Ts_i, \quad i = 1, 2,$$

получим

$$\sigma = g(p_1, p_2)(\mu_1 - \mu_2)/T. \quad (1.69)$$

Для идеальных газов энталпия зависит только от температуры, поэтому

$$\sigma = g(p_1, p_2)(s_1 - s_2) = g(p_1, p_2)R \ln \left(\frac{p_1}{p_2} \right). \quad (1.70)$$

Процесс химического превращения. Рассмотрим термодинамическую систему, в которой при постоянных температуре T и давлении p происходит химический процесс вида

$$\sum_{i \in I_{j1}} \alpha_{ij} B_i, \quad \xrightleftharpoons[k_{2j}]{k_{1j}} \quad \sum_{i \in I_{j2}} \alpha_{ij} B_i, \quad j = 1, \dots, r, \quad (1.71)$$

где j — номер реакции; B_i — участвующие компоненты; I_{j1} и I_{j2} — множество индексов исходных компонентов и конечных продуктов реакции; α_{ij} — стехиометрические коэффициенты (они положительны для продуктов реакции и отрицательны для исходных компонент); k_{1j} и k_{2j} — константы скоростей прямых и обратных реакций.

Если через W_j обозначить скорость j -й реакции, то изменение числа молей i -го вещества в реакционном объеме определяется как

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j \alpha_{ij} W_j, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.72)$$

Производство энтропии вследствие химического превращения имеет вид

$$\sigma_x = -\frac{1}{T} \sum_i \mu_i \frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{T} \sum_j W_j A_j, \quad (1.73)$$

где $A_j = - \sum_i \alpha_{ij} \mu_i$ — химическое сродство j -й реакции. В обратимой реакции в состоянии равновесия $A_j = 0$. Скорости реакций в свою очередь зависят от концентраций, температуры и давления.

Тепломассоперенос. Подсистемы, контактирующие друг с другом, имеют разные температуры T_1 и T_2 и векторы химических потенциалов μ_1 и μ_2 с составляющими μ_{ji} ($j = 1, 2; i = 1, \dots, n$). Эти различия вызывают поток теплоты q и векторный поток вещества $g = \{g_1, \dots, g_h\}$, каждый из которых зависит и от температуры T_j и от химических потенциалов μ_j . Производство энтропии примет форму

$$\begin{aligned}\sigma &= q(T_1, T_2, \mu_1, \mu_2) \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \\ &+ \sum_i g_i(T_1, T_2, \mu_1, \mu_2) \left(\frac{\mu_{i2}}{T_2} - \frac{\mu_{i1}}{T_1} \right).\end{aligned}\quad (1.74)$$

Смешение потоков. Рассмотрим первоначально случай, когда в системе смешиваются потоки чистых веществ, имеющих одинаковую температуру T . Обозначим через g_k число молей k -го вещества, поступающего в систему в единицу времени (молярный расход). Процесс смешения необратим, производство энтропии может быть найдено как разность между энтропией выходного и входных потоков. Учитывая неизменность их энталпии, получим

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_k g_k (\mu_k - \mu_k^0). \quad (1.75)$$

Для идеальных газов и идеальных растворов разница между химическим потенциалом k -го вещества в смеси μ_k (x_k) и его потенциалом в чистом виде μ_k^0 равна $RTx_k \ln x_k$, так что

$$\sigma = -R \sum_k g_k x_k \ln x_k, \quad \text{где } x_k = \frac{g_k}{\sum_\nu g_\nu}.$$

В более общем случае в смеситель поступают потоки с молярными расходами g_j , каждый из которых содержит x_{kj} молярных

долей k -го компонента. Химический потенциал k -го компонента в j -м потоке обозначим как μ_{kj} . Состав смеси на выходе определяется равенством

$$x_k = \frac{\sum_j g_j x_{kj}}{\sum_j g_j} = \frac{g_k}{\sum_\nu g_\nu}, \quad (1.76)$$

а производство энтропии — соотношением

$$\sigma = -\frac{1}{T} \left(\sum_k \mu_k(x_k) \sum_j g_j x_{kj} - \sum_k \sum_j g_j x_{kj} \mu_{kj}(x_{kj}) \right).$$

Здесь $\mu_k(x_k)$ — химический потенциал k -го вещества в выходном потоке. С учетом (1.75)

$$\sigma = -\frac{1}{T} \left[\sum_k n_k \mu_k(x_k) - \sum_j g_j x_{kj} \mu_{kj}(x_{kj}) \right],$$

или, переходя к приращениям химических потенциалов,

$$\sigma = -\frac{1}{T} \left[\sum_k n_k (\mu_k(x_k) - \mu_k^0) - \sum_j g_j x_{kj} (\mu_{kj}(x_{kj}) - \mu_k^0) \right].$$

При смешении двух однородных потоков идеального газа с расходами g_1 и g_2 и температурами T_1 и T_2 производство энтропии равно

$$\sigma_{cm} = \left(g_1 \ln \frac{T_{cm}}{T_1} + g_2 \ln \frac{T_{cm}}{T_2} \right) C_p,$$

где температура смеси T_{cm} определяется из уравнения теплового баланса

$$T_{cm}(g_1 + g_2) = T_1 g_1 + T_2 g_2.$$

Теплоемкость потоков C_p предполагается одинаковой, как и их давление p .

Учет смешения в химическом реакторе. Для изотермического реактора периодического действия, в который в момент $t = 0$ загружают чистые компоненты, в качестве производства энтропии естественно принять отношение прироста энтропии смеси к продолжительности процесса τ . В изотермическом процессе прирост энтропии равен

$$\Delta S = S(\tau) - S(0) = \Delta S_{\text{см}} + \Delta S_x. \quad (1.77)$$

Первое слагаемое в этом выражении — прирост энтропии за счет смешения

$$\Delta S_{\text{см}} = -\frac{1}{T} \sum_k N_{k0} (\mu_k(x_k) - \mu_k^0),$$

где N_{k0} — число молей k -го компонента в смеси в момент $t = 0$. Для любого момента t

$$x_k(t) = \frac{N_k(t)}{\sum_\nu N_\nu(t)},$$

x_{k0} — начальная молярная доля k -го компонента.

Прирост энтропии за счет протекания химической реакции можно выразить через химические потенциалы и концентрации в момент окончания процесса τ :

$$\Delta S_x = -\frac{1}{T} \sum_k \left(\overline{N}_k \mu_k(\bar{x}_k) - N_{k0} \mu_k(x_{k0}) \right).$$

Количество молей k -го компонента в момент τ зависит от стехиометрических коэффициентов и скоростей реакции:

$$\overline{N}_k = N_{k0} + \int_0^\tau \sum_j \alpha_{kj} W_j(x(t)) dt.$$

Суммируя приrostы энтропии, получим

$$\sigma = \frac{\Delta S}{\tau} = -\frac{1}{T} \sum_k (\overline{N}_k \mu_k(\bar{x}_k) - N_{k0} \mu_k^0).$$

Для реактора идеального смешения непрерывного действия, в который подают чистые компоненты с молярными расходами g_{k0} , производство энтропии можно представить как сумму двух составляющих:

$$\sigma = \sigma_{\text{см}} + \sigma_x. \quad (1.78)$$

Обозначая через \bar{x} вектор молярных концентраций на выходе из реактора, а значит, и в его объеме, получим для первого слагаемого в (1.78) (см. (1.75))

$$\sigma_{\text{см}} = -\frac{1}{T} \sum_k g_{k0} (\mu_k(\bar{x}_k) - \mu_k^0).$$

Второе слагаемое в (1.78), аналогично выражению (1.73), равно

$$\sigma_x = -\frac{1}{T} \sum_k \mu_k(\bar{x}_k) \sum_j \alpha_{kj} W_j(\bar{x}) = \frac{1}{T} \sum_j W_j(\bar{x}) A_j.$$

В свою очередь вектор \bar{x} определяют из уравнений материального баланса

$$\bar{x}_k = \frac{N_k + \sum_j \alpha_{kj} W_j(\bar{x})}{\sum_\nu \left(N_\nu + \sum_j \alpha_{\nu j} W_j(\bar{x}) \right)}, \quad k = 1, 2, \dots$$

1.5. Связь эффективности термодинамических систем с производством энтропии

Уравнения термодинамических балансов позволяют проследить связь показателей эффективности процесса с производством энтропии σ , внешними потоками и структурой системы. Покажем это на примере различных термодинамических систем.

Действительно, рассмотрим установившийся процесс, в котором левая часть уравнения (1.58) равна нулю (в каждый момент времени или в среднем за цикл). Согласно принятому ранее правилу

положительным считается направление потоков вещества и энергии, поступающих в систему, а отрицательным — выходящих из нее. Организация процессов в системе определяет ее необратимость и, в силу уравнения (1.58), сказывается при фиксированных параметрах входных потоков на характеристике выходных.

Рост σ приводит к росту энтропии выходных потоков, при прочих равных условиях этот рост уменьшает температуру потоков на выходе либо при фиксированной температуре увеличивает отходящий поток теплоты. И в том, и в другом случае это приводит к уменьшению механической работы, вырабатываемой системой, или работы разделения. Энергетическая эффективность термодинамической системы, характеризуемая отношением полезной работы, вырабатываемой в ней, к затратам энергии, достигает максимума в обратимых процессах, когда $\sigma = 0$.

Покажем последовательность получения этих зависимостей на примерах конкретных систем, структура которых изображена на рис. 1.2.

Тепловая машина (рис. 1.2а). Тепловая машина преобразует теплоту, получаемую от резервуара с температурой T_+ (горячего источника), в работу. Состояние рабочего тела изменяется циклически, при этом оно отдает часть энергии холодному источнику с температурой T_- . Показателем эффективности может служить отношение произведенной работы к количеству теплоты, отобранной у горячего источника (термический КПД $\eta = p/q_+$).

Введя обозначения для средних интенсивностей потоков теплоты, отбираемой от горячего источника (q_+) и отдаваемой холодному источнику (q_-), а также для вырабатываемой мощности p , запишем уравнения балансов энергии и энтропии для рабочего тела:

$$q_+ - q_- - p = 0, \quad (1.79)$$

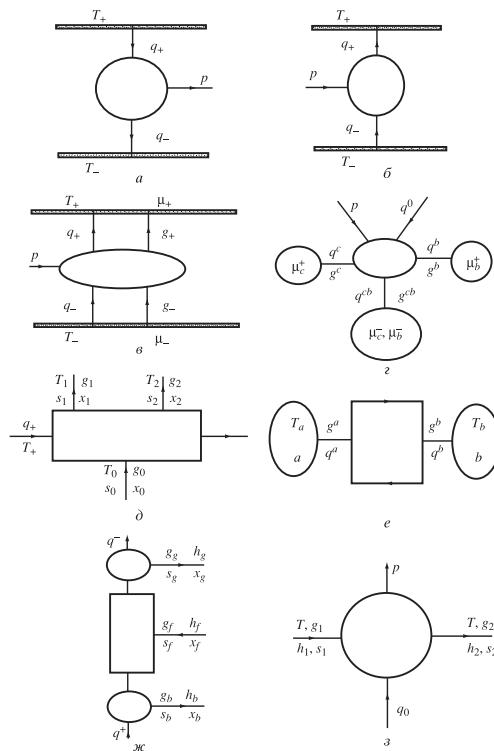


Рис. 1.2: Структуры потоков термодинамических систем: а) тепловая машина, б) тепловой насос, в) стационарный теплообмен, г) циклическое разделение бинарных смесей, д) нециклическое разделение бинарных смесей, е) абсорбционно-десорбционный цикл, ж) ректификация, з) двигатель внутреннего сгорания.

$$\frac{q_+}{T_+} - \frac{q_-}{T_-} + \sigma = 0. \quad (1.80)$$

Нули в правых частях этих уравнений соответствуют тому факту, что состояние рабочего тела либо вообще не изменяется во времени (паровые и газовые турбины), либо изменяется циклически (паровые машины).

Из уравнения (1.79) выразим термический КПД:

$$\eta = \frac{p}{q_+} = 1 - \frac{q_-}{q_+}.$$

В свою очередь, из (1.80) следует, что

$$\frac{q_-}{q_+} = \frac{T_-}{T_+} + \sigma \frac{T_-}{q_+}.$$

Таким образом,

$$\eta = \left(1 - \frac{T_-}{T_+}\right) - \sigma \frac{T_-}{q_+} = \frac{1 - T_-/T_+}{1 + \sigma T_-/p}. \quad (1.81)$$

При отсутствии необратимости ($\sigma = 0$) термический КПД равен КПД Карно:

$$\eta_k = 1 - \frac{T_-}{T_+}.$$

Если есть возможность как-то оценить производство энтропии, т. е. найти σ_0 такое, что реальное $\sigma > \sigma_0 > 0$, то, подставив σ_0 в формулу (1.81), можно найти более точную оценку для η .

Тепловой насос (рис. 1.26). В системе с тепловым насосом мощность p используют для передачи тепла q_+ горячему источнику с температурой T_+ от холодного источника с температурой T_- . Показателем эффективности теплового насоса является отопительный коэффициент $\epsilon = q_+/p$.

Уравнения баланса энергии и энтропии имеют вид

$$q_+ = p + q_-, \frac{q_-}{T_-} - \frac{q_+}{T_+} + \sigma = 0. \quad (1.82)$$

Исключая q_- , получим

$$q_+ \left(\frac{q_-}{T_-} - \frac{q_+}{T_+} \right) - \frac{p}{T_-} + \sigma = 0.$$

Откуда отопительный коэффициент равен

$$\epsilon = \frac{q_+}{p} = \frac{T_+}{T_+ - T_-} - \frac{\sigma}{p} \left(\frac{T_+ T_-}{T_+ - T_-} \right). \quad (1.83)$$

С ростом σ отопительный коэффициент падает. Первое слагаемое в правой части равенства (1.83) представляет собой отопительный коэффициент обратимого теплового насоса.

Стационарный теплообмен (рис. 1.2в). Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из двух потоков вещества, обменивающихся друг с другом теплотой. Предположим, что изменением давления потоков можно пренебречь. Обозначим g_i , C_i , T_{i0} , T_{ib} , s_{i0} , s_{ib} — расход, теплоемкость, температуру и энтропию i -го потока (на входе и выходе соответственно $i = 1, 2$); $W_i = C_i g_i$ — водянной эквивалент i -го потока.

Уравнения балансов энергии и энтропии имеют форму

$$\begin{aligned} W_1(T_{10} - T_{1b}) + W_2(T_{20} - T_{2b}) &= 0, \\ g_1(s_{10} - s_{1b}) + g_2(s_{20} - s_{2b}) &= \sigma, \end{aligned} \quad (1.84)$$

где σ — производство энтропии за счет необратимости процессов теплообмена.

Пусть нагрузка теплообменника (поток теплоты) $q = W_1(T_{10} - T_{1b})$ задана, тогда из (1.84) следуют равенства

$$g_1 = \frac{q}{C_1(T_{10} - T_{1b})}, \quad g_2 = -\frac{q}{C_2(T_{20} - T_{2b})}.$$

После подстановки этих выражений в уравнение баланса энтропии получим

$$\frac{s_{1b} - s_{10}}{C_1(T_{10} - T_{1b})} - \frac{s_{2b} - s_{20}}{C_2(T_{20} - T_{2b})} - \frac{\sigma}{q} = 0.$$

Если потоки вещества по своим свойствам близки к идеальным газам, то при изохорическом теплообмене приrostы энтропии для них имеют вид

$$s_{1b} - s_{10} = C_1 \ln \left(\frac{T_{1b}}{T_{10}} \right), \quad s_{2b} - s_{20} = C_2 \ln \left(\frac{T_{2b}}{T_{20}} \right).$$

Так что уравнение (1.84) примет форму

$$\frac{\ln(T_{20}/T_{20})}{T_{20} - T_{2B}} - \frac{\ln(T_{10}/T_{1B})}{T_{10} - T_{1B}} = \frac{\sigma}{q}. \quad (1.85)$$

Отношение $\Theta_i = \frac{T_{i0} - T_{iB}}{\ln(T_{i0}/T_{iB})}$ имеет размерность температуры, оно монотонно зависит от средней температуры i -го потока вещества, а при малой разности температур сколь угодно близко к этой средней температуре ($\Theta_i \approx 0,5(T_{i0} + T_{iB})$). Будем называть Θ_i эффективной температурой i -го потока.

Выражение (1.85) примет форму

$$\frac{1}{\Theta_2} - \frac{1}{\Theta_1} = \frac{\sigma}{q}.$$

С уменьшением необратимости процесса эффективная температура нагреваемого потока возрастает.

При заданной тепловой нагрузке и температуре T_{10} величина Θ_1 фиксирована. Минимизация производства энтропии σ за счет выбора W_1 , W_2 и за счет организации теплообмена позволяет при фиксированной поверхности теплообменника увеличить эффективную температуру нагреваемого потока, а значит, при заданной T_{20} повысить T_{2B} .

Термическое разделение двухкомпонентной смеси (рис. 1.2г). Рассмотрим процесс разделения смеси, состоящей из двух компонент. Обозначим через q_i , T_i , s_i , p_i , h_i , x_i , μ_i – молярный расход, температуру, молярную энтропию, давление, концентрацию ключевого компонента и его химический потенциал в i -м потоке. Примем индекс $i = 0$ для разделяемого потока, $i = 1$ для потока, обогащенного ключевым компонентом (так что $x_1 > x_0$), индекс $i = 2$ для потока, очищенного от ключевого компонента ($x_2 < x_0$). К схеме разделения подводится поток теплоты q_+ от источника с температурой T_+ и отводится поток теплоты q_- к источнику с температурой T_- .

Запишем уравнения материального, энергетического и энтропийного балансов для схемы разделения. Они имеют вид:

$$\begin{aligned} g_0 &= g_1 + g_2, \quad g_0x_0 - g_1x_1 - g_2x_2 = 0, \\ q_+ - q_- + g_0h_0 - g_1h_1 - g_2h_2 &= 0, \\ \frac{q_+}{T_+} - \frac{q_-}{T_-} + g_0s_0 - g_1s_1 - g_2s_2 + \sigma &= 0. \end{aligned} \quad (1.86)$$

Два последних равенства удобно переписать так, чтобы в них вошли не абсолютные значения, а приращения энталпии и энтропии. С учетом (1.86), выразив поток g_0 через потки g_1 и g_2 , получим

$$q_+ - q_- + g_1\Delta h_{01} + g_2\Delta h_{02} = 0, \quad (1.87)$$

$$g_2\Delta s_{02} + g_1\Delta s_{01} + \frac{q_+}{T_+} - \frac{q_-}{T_-} + \sigma = 0. \quad (1.88)$$

Здесь $\Delta s_{01} = s_0 - s_1$, $\Delta s_{02} = s_0 - s_2$ — приrostы энтропий, а $\Delta h_{01} = h_0 - h_1$, $\Delta h_{02} = h_0 - h_2$ — приросты энталпий соответствующих потоков. Как правило, концентрации ключевого компонента в потоках заданы.

В качестве термического КПД процесса разделения может быть принято отношение целевого потока g_1 и потока теплоты q_+ :

$$\eta = \frac{g_1}{q_+}. \quad (1.89)$$

Воспользовавшись уравнениями материального баланса (1.86), выразим g_2 через g_1 и обозначим $a = (x_1 - x_0) / (x_0 - x_2)$. Тогда второй поток $g_2 = ag_1$. Уравнения (1.87), (1.88) примут форму

$$q_+ - q_- + g_1(\Delta h_{01} + a\Delta h_{02}) = 0, \quad (1.90)$$

$$\frac{q_+}{T_+} - \frac{q_-}{T_-} + g_1(\Delta s_{01} + a\Delta s_{02}) + \sigma = 0. \quad (1.91)$$

Из (1.90) получим $q_- = q_+ + g_1(\Delta h_{01} + a\Delta h_{02})$ и подставим это выражение в (1.91). Приходим к равенству

$$q_+ \left(\frac{1}{T_-} - \frac{1}{T_+} \right) = g_1 \left(\Delta s_{01} + a\Delta s_{02} - \frac{\Delta h_{01} + a\Delta h_{02}}{T_-} \right) + \sigma,$$

из которого следует, что

$$\eta = \frac{g_1}{q_+} = \frac{1}{F} \left(1 - \frac{T_-}{T_+} \right) - \sigma \frac{T_-}{F q_+}. \quad (1.92)$$

Здесь $F = T_-(\Delta s_{01} + a\Delta s_{02}) - \Delta h_{01} - ah_{02}$. Приращения энталпии и энтропии, входящие в F , имеют вид

$$\Delta h_{0i} = C_p(T_0 - T_i), \quad i = 1, 2.$$

$$\Delta s_{0i} = C_{p0} \ln T_0 - C_{pi} \ln T_i - R \ln \frac{P_0}{P_i} + \Delta s_{cm0} - \Delta s_{cmi}, \quad i = 1, 2,$$

Энтропия смешения одного моля смеси i -го потока:

$$\Delta s_{cmi} = R[(1 - x_i) \ln(1 - x_i) + x_i \ln x_i], \quad i = \overline{0, 2}.$$

Первое слагаемое в выражении (1.92), как и отношение T_-/F , зависят только от параметров внешних потоков. В обратном процессе производство энтропии σ равно нулю, и термический КПД достигает максимума, равного первому слагаемому в (1.92) (своей обратимой оценки). Найдя тем или иным способом минимальную необратимость процесса, т.е., найдя минимально возможную при данной производительности и кинетике тепло- и массопереноса величину σ , можно уточнить обратимую оценку термического КПД процесса разделения.

Абсорбционно-десорбционный цикл (рис. 1.2д). В том случае, когда разделение осуществляется за счет циркуляции рабочего тела с поочередным поглощением им примеси в первом полуцикле (абсорбция или адсорбция) и выделением во втором полуцикле (десорбция), выражение для термического КПД, близкое к (1.92), но включающее химические потенциалы потоков, можно получить из термодинамических балансов для рабочего тела.

Так как параметры рабочего тела меняются периодически, то изменение его массы ΔM , внутренней энергии ΔE и энтропии ΔS за

цикл равны нулю. В термодинамические балансы входят средние за время цикла потоки теплоты и вещества. Из уравнения материального баланса следует, что расход вещества, поглощенного из смеси в первом полуцикле и отданного во втором полуцикле, равны. Обозначим их через g . Уравнения балансов энергии и энтропии примут форму

$$q_+ - q_1 + g\Delta h_{01} = 0, \quad (1.93)$$

$$\frac{q_+}{T_+} - \frac{q_-}{T_-} + g \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_0}{T_0} \right) + \sigma = 0. \quad (1.94)$$

Из условия (1.93) $q_- = q_+ + g\Delta h_{01}$, подставляя это равенство в (1.94), получим термический КПД цикла разделения:

$$\eta = \frac{g}{q_+} = \frac{1}{\varphi} \left(1 - \frac{T_-}{T_+} \right) - \sigma \frac{T_-}{\varphi q_+}. \quad (1.95)$$

Функция φ зависит, как и F в выражении (1.92), от параметров входного потока и потока, обогащенного ключевым компонентом:

$$\varphi = T_- \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_0}{T_0} \right) - \Delta h_{01}.$$

В том случае, когда температуры разделяемой смеси и первого потока одинаковы ($T_0 = T_1 = T$), приращение энтальпии $\Delta h_{01} = 0$, и функция φ примет вид $\varphi = \frac{T_-}{T} (\mu_1 - \mu_0)$.

Для оценки производства энтропии σ весь процесс можно разбить на стадии. Например, абсорбционно-десорбционный цикл можно условно разбить на стадии тепло- и массопереноса. Оценив снизу производство энтропии σ_1 на стадии теплообмена, когда горячий раствор, выходящий из десорбера, отдает свое тепло раствору, поступающему в десорбер, производство энтропии σ_2 на стадии абсорбции, σ_3 на стадии нагрева раствора в десорбере внешним источником и σ_4 на стадии выделения примеси в десорбере, можно найти

$\sigma = \sum_{i=1}^4 \sigma_i$. Эта величина после подстановки в (1.95) позволяет найти необратимую верхнюю оценку для термического КПД цикла.

Аналогично могут быть рассмотрены другие системы (см. ниже).

Использование уравнений термодинамических балансов для выделения области реализуемости системы. Рассмотрим стационарный процесс, в котором $\dot{E} = \dot{N} = \dot{S} = 0$. В этом случае из уравнений термодинамических балансов (1.56)–(1.58) и неравенства $\sigma \geq \sigma_{\min}$ вытекают условия, которым должны удовлетворять реализуемые значения переменных в стационарном режиме термодинамического процесса:

$$\sum_j g_j h_j + \sum_j q_{dj} + \sum_j q_j - N_a = 0, \quad (1.96)$$

$$\sum_j g_j x_{ij} + \sum_j g_{dj} + \sum_\nu \alpha_{i\nu} W_\nu = 0, \quad (1.97)$$

$$\sum_j g_j s_j + \sum_j \frac{q_{dj} - \sum_i g_{dj} \mu_{dij}}{T_{dj}} + \sum_{i\nu} \frac{\mu_{i\nu} n_{i\nu}}{T_\nu} + \sum_j \frac{q_j}{T_j} \leq -\sigma_{\min}. \quad (1.98)$$

При этом нужно учесть, что величина σ_{\min} в свою очередь зависит от значений потоков, коэффициентов тепло- и массопереноса, гидродинамики аппаратов и пр.

Последовательность решения задач оптимизационной термодинамики. Для всех рассмотренных примеров из уравнений термодинамических балансов следует, что показатель эффективности использования энергии в термодинамических системах (термический КПД) монотонно уменьшается с ростом производства энтропии σ , т. е. с ростом необратимых потерь энергии. Величина σ зависит от кинетики тепло- и массообменных процессов, а также кинетики химических реакций. Уравнения кинетики связывают дисси-

пативные потоки энергии и вещества с интенсивными переменными взаимодействующих подсистем.

Задача оптимальной в термодинамическом смысле организации процесса состоит в том, чтобы выбором интенсивных переменных (температур, давлений, химических потенциалов) взаимодействующих подсистем, а также коэффициентов в уравнениях кинетики добиться минимума производства энтропии при заданной интенсивности потоков. В распределенных стационарных системах (трубчатых теплообменниках, реакторах, колонных аппаратах и пр.) интенсивные переменные меняются по длине, и требуется найти оптимальный закон изменения этих переменных и коэффициентов тепло- и массопереноса вдоль аппарата. В нестационарных процессах требуется найти закон изменения интенсивных переменных во времени.

Важным свойством производства энтропии σ в системе является ее аддитивность, что позволяет на первом этапе разбить сложную систему на отдельные подсистемы, оптимизировать каждую из подсистем при фиксированных параметрах поступающих и выходящих из нее потоков. На следующем этапе требуется так согласовать средние интенсивности потоков, чтобы удовлетворить системным связям и минимизировать суммарное производство энтропии.

Как правило, для реализации найденных законов изменения температур, давлений, химических потенциалов мы можем изменять объемы подсистем, коэффициенты тепло- и массообмена. Самым простым и самым распространенным способом изменить коэффициенты тепло- и массообмена является установление и разрыв контактов между подсистемами. В тех случаях, когда перечисленные способы управления не позволяют реализовать оптимальное решение, величина σ^* , соответствующая найденному решению, дает оценку снизу для производства энтропии σ в реальном процессе. Таким об-

разом, при заданной интенсивности процесса нельзя получить производство энтропии, меньшее, чем σ^* .

Подстановка σ^* в выражение для термического КПД или другого показателя эффективности, монотонно зависящего от σ , позволяет получить верхнюю оценку, которую при заданной интенсивности нельзя превзойти. Эта оценка ближе к реальности, чем обратимое значение показателя эффективности, она зависит от производительности, коэффициентов тепло- и массообмена, т. е. от конструкции и размеров аппарата, что позволяет сопоставить термодинамические показатели со стоимостными и найти компромиссное решение. Подстановка σ^* в условия (1.96)–(1.98) определяет область реализуемости термодинамических систем в пространстве потоков.

Важно и то, что условия минимума производства энтропии (условия минимальной диссипации) позволяют выяснить, близок ли процесс в реальной системе к процессу в системе, которая при данных ограничениях термодинамически совершенна.

Глава 2

Процессы минимальной диссипации

Для термодинамических систем, содержащих активные подсистемы, характерны два класса экстремальных задач, в определенном смысле обратных друг другу:

- задачи о предельном значении целевого потока (энергии, вещества и пр.);
- задачи о минимальных затратах сырья или энергии при тех или иных ограничениях, наложенных на систему, и фиксированном значении целевого потока.

Задачи этих двух типов, тесно связаны друг с другом. Если на продолжительность процесса не наложено ограничений, то решения задач об извлечении максимальной работы из неравновесной термодинамической системы и о минимальных затратах работы на разделение равновесной системы на подсистемы с заданными значениями интенсивных переменных совпадают, так как достигаются в классе обратимых процессов: как при извлечении максимальной работы в прямой задаче, так и при затрате ее в обратной задаче управляющая подсистема (рабочее тело преобразователя) должна при контакте с каждой из термодинамических подсистем изменять свои интенсив-

ные переменные так, чтобы разность между ними и интенсивными переменными подсистем была сколь угодно мала. При этом максимум извлеченной работы A_i^* и минимум затраченной работы A_z^* одинаковы (равны A^0), если начальные и конечные состояния подсистем в обеих задачах соответствуют друг другу.

В том случае, когда продолжительность процесса фиксирована, предельное значение извлеченной работы уменьшается, а минимум затраченной увеличивается по сравнению со случаем обратимого процесса, однако решение каждой из задач достигается тогда, когда при заданных коэффициентах переноса и других кинетических факторов достигнут минимум прироста энтропии системы. Так как минимум прироста энтропии соответствует минимуму диссипации энергии, такие процессы называют процессами минимальной диссипации.

В данной главе рассмотрены процессы, которые при заданной средней интенсивности (средней величине движущих сил) имеют минимальную диссипацию. В этих процессах движущие силы так распределены во времени или в пространстве, что не обратимость процесса, оцениваемая производством энтропии, минимальна. В ряде случаев точный минимум найти не удается или для его определения требуется слишком много исходных данных. Тогда стремятся получить оценку производства энтропии снизу.

В том случае, когда процесс состоит из нескольких стадий, каждая из них должна быть проведена с минимальной диссипацией. Последняя зависит от интенсивности процесса, коэффициентов переноса, характеристик входных и выходных потоков и пр. Поэтому задачей проектировщика является такое распределение коэффициентов переноса и средних интенсивностей потоков между стадиями, чтобы при заданной производительности системы и ее стоимости

минимизировать суммарное производство энтропии.

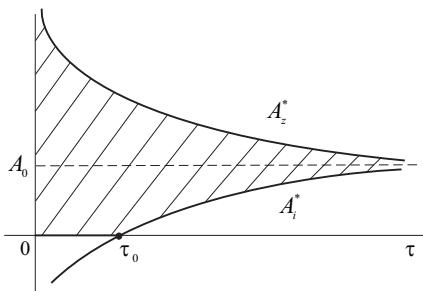


Рис. 2.1: Характер зависимости максимума извлеченной (A_i^*) и минимума затраченной (A_z^*) работы от продолжительности процесса.

Класс процессов минимальной диссипации столь же важен, как и класс обратимых процессов. Он сужает границы наших возможностей. Область, заштрихованная на рис. 2.1, оказывается недостижимой для процессов с фиксированной продолжительностью или заданной средней интенсивностью потоков. Так, при τ , меньшем τ_0 , никакой работы из системы извлечь нельзя. Условия минимальной диссипации связывают друг с другом законы изменения интенсивных переменных термодинамических подсистем и рабочего тела. Эти условия зависят от кинетики потоков и могут быть одинаковыми для целого класса кинетических зависимостей.

Первоначально рассмотрим задачу о минимальной диссипации в общем виде. Затем полученные соотношения конкретизируем для целого ряда процессов (тепло- и массопереноса, дросселирования, химических превращений и пр.).

2.1. Условия минимальной диссипации

Обозначим интенсивные переменные для i -й системы u_i , а экстенсивные x_i . В общем случае эти переменные векторные. Когда две подсистемы контактируют друг с другом, различие между u_1 и u_2 приводит к возникновению потока $J(u_1, u_2)$. Функция J обычно непрерывна, дифференцируема по совокупности аргументов и для скалярных u_1 и u_2 обладает следующими свойствами:

$$\begin{aligned} \frac{\partial J_j}{\partial u_{1j}} &> 0, & \frac{\partial J_j}{\partial u_{2j}} &< 0, \\ J(u_1, u_2) &= 0, \quad \text{при} \quad u_2 = u_1. \end{aligned} \quad (2.1)$$

В более общем случае $J = (J_1, \dots, J_j, \dots, J_m)$ — вектор потоков, $u_\nu = (u_{\nu 1}, \dots, u_{\nu j}, \dots, u_{\nu m})$ — вектор интенсивных переменных ν -й подсистемы ($\nu = 1, 2$). При совпадении интенсивных переменных вектор потоков равен нулю.

Различие между векторами u_1 и u_2 приводит к появлению движущих сил X_j , каждая из которых определяется только u_{1j} и u_{2j} , удовлетворяет условиям, аналогичным (2.1), и имеет тот же знак, что и поток J_j . Производство энтропии σ , характеризующее необратимость процесса, равно значению скалярного произведения вектора потоков на вектор движущих сил, а среднее его значение

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{L} \int_0^L \sum_{j=1}^m J_j(u_1, u_2) X_j(u_{1j}, u_{2j}) dl, \quad (2.2)$$

где l — имеет смысл времени или поверхности контакта. Подинтегральное выражение в этом равенстве всегда больше или равно нулю.

Будем предполагать, что в нашем распоряжении находится одна из интенсивных переменных (для определенности $u_2(l)$), которая

может принимать значения из некоторого множества V . Вторая же переменная в силу изменения экстенсивных переменных Y_1 первой подсистемы $\left(\frac{dY_{1j}}{dl} = -J_j(u_1, u_2)\right)$ изменяется так, что

$$\frac{du_{1j}}{dl} = \varphi_j(u_1, u_2), \quad u_1(0) = u_{10}, \quad j = 1, \dots, m. \quad (2.3)$$

Средние значения всех или части потоков заданы:

$$\frac{1}{L} \int_0^L J_j(u_1, u_2) dl = \bar{J}_j, \quad j = 1, \dots, k_1, \quad k_1 \leq m. \quad (2.4)$$

При этих условиях требуется найти минимальное производство энтропии $\bar{\sigma}$.

Скалярный случай

Получим условия оптимальности задачи (2.2)–(2.4) первоначально для скалярного случая ($m = 1$), а затем для векторного. В скалярном случае задача примет форму

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{L} \int_0^L J(u_1, u_2) X(u_1, u_2) dl \rightarrow \min_{u_2 \in V} \quad (2.5)$$

при условиях

$$\frac{du_1}{dl} = \varphi(u_1, u_2), \quad u_1(0) = u_{10}, \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{L} \int_0^L J(u_1, u_2) dl = \bar{J}. \quad (2.7)$$

Величина L может быть как фиксированной, так и подлежащей оптимальному выбору.

Допустим, что в оптимальном процессе $\varphi(u_1, u_2) \neq 0$; это позволяет провести замену переменной

$$dl = \frac{du_1}{\varphi(u_1, u_2)}. \quad (2.8)$$

После такой замены задача (2.5)–(2.7) примет вид (считаем первоначально L заданной)

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{L} \int_{u_{10}}^{u_1(L)} \frac{J(u_1, u_2)X(u_1, u_2)}{\varphi(u_1, u_2)} du_1 \rightarrow \min_{u_2 \in V} \quad (2.9)$$

при условиях

$$\frac{1}{L} \int_{u_{10}}^{u_1(L)} \frac{J(u_1, u_2)}{\varphi(u_1, u_2)} du_1 = \bar{J}, \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{L} \int_{u_{10}}^{u_{1L}} \frac{du_1}{\varphi(u_1, u_2)} = 1 \quad (2.11)$$

и фиксированном значении u_{10} .

Эта задача существенно проще исходной задачи (2.5)–(2.7), так как не содержит дифференциального уравнения (2.6). Ее решение u_2^* получается не как функция l , а как функция u_1 , что во многих случаях гораздо полезнее. Функция Лагранжа для задачи (2.9)–(2.11) имеет вид

$$R = \frac{1}{\varphi(u_1, u_2)} [J(u_1, u_2)(X(u_1, u_2) + \lambda_1) + \lambda_2], \quad (2.12)$$

условия оптимальности в форме принципа максимума (см. гл. 6) имеют вид

$$u_2^*(u_1, \lambda) = \arg \max_{u_2 \in V} R(u_1, u_2, \lambda). \quad (2.13)$$

При отсутствии ограничений или внутри допустимой области V функция R стационарна по u_2

$$(X + \lambda_1)(\varphi J'_{u_2} - \varphi'_{u_2} J) + \varphi J X'_{u_2} - \lambda_2 \varphi'_{u_2} = 0. \quad (2.14)$$

Условие (2.14) совместно с равенствами (2.10), (2.11), а также с требованием

$$R(u_{1L}, u_2(u_{1L}), \lambda) = 0 \quad (2.15)$$

позволяет найти $u_2^*(u_1)$, u_{1L} , λ_1 , λ_2 .

Задача сильно упрощается в одном распространенном случае, когда скорость изменения переменной u_1 пропорциональна потоку:

$$\varphi(u_1, u_2) = c(u_1)J(u_1, u_2). \quad (2.16)$$

В этом случае первое слагаемое в равенстве (2.14) обращается в нуль, и оно примет форму

$$J^2(u_1, u_2) = \lambda_2 \left(\frac{\partial J(u_1, u_2)}{\partial u_2} : \frac{\partial X(u_1, u_2)}{\partial u_2} \right), \quad (2.17)$$

а условие (2.10) перепишется как

$$\int_{u_{10}}^{u_{1L}} \frac{du_1}{c(u_1)} = \bar{J} \cdot L, \quad (2.18)$$

что определяет u_{1L} независимо от оптимального решения $u_2^*(u_1)$.

Равенства (2.13)–(2.18) определяют скалярные процессы минимальной диссипации в термодинамических системах.

Распределение поверхности. В том случае, когда заданную общую поверхность нужно распределить по времени или по длине аппарата, поток записывают в форме

$$J(u_1, u_2) = a(l)\tilde{J}(u_1, u_2), \quad (2.19)$$

коэффициент переноса $a(l)$ в этом выражении удовлетворяет ограничению

$$\int_0^L a(l)dl = \int_{u_{10}}^{u_{1L}} a(u_1) \frac{du_1}{\varphi(u_1, u_2)} = A, \quad (2.20)$$

функция $a(l)$ подлежит оптимальному выбору. Условие стационарности по $a(u_1)$ функции Лагранжа

$$R_1 = R(u_1, u_2, \lambda) - \lambda_3 \frac{a(u_1)}{\varphi(u_1, u_2)},$$

где R определяется выражением (2.12), приводит с учетом (2.19) к равенству

$$\tilde{J}(u_1, u_2)(X(u_1, u_2) + \lambda_1) = \lambda_3, \quad (2.21)$$

которое нужно добавить к условиям (2.14), (2.15) вместе с ограничением (2.20) и условием неотрицательности $a(u_1) \geq 0$.

Векторный случай

Условия оптимальности для задачи (2.2) – (2.4) могут быть получены с использованием принципа максимума Понtryгина. Функция Гамильтона для этой задачи имеет вид

$$H = \sum_{j=1}^k [\psi_0 J_j(u_1, u_2) X_j(u_{1j}, u_{2j}) + \psi_j \varphi_j(u_1, u_2) + \lambda_j J_j(u_1, u_2)].$$

Сопряженные переменные ψ_j удовлетворяют уравнениям

$$\frac{d\psi_j}{dl} = -\frac{\partial H}{\partial u_{1j}}, \quad j = 1, \dots, k, \quad \psi_j(L) = 0, \quad (2.22)$$

а переменные u_2^* определяются по условию максимума H

$$u_{2j}^*(l) = \operatorname{argmax}_{u_{2j} \in V} H(u_1^*(l), \psi(l), \lambda), \quad (2.23)$$

$$j = 1, \dots, k, \quad \lambda_j = 0 \text{ при } j > k_1.$$

В невырожденном случае $\psi_0 = -1$. Аналитическое решение уравнений (2.22), (2.23) совместно с уравнениями (2.3) и условиями (2.4) возможно лишь в редких случаях, поэтому представляют интерес способы получения более простых соотношений, определяющих процесс минимальной диссипации с учетом особенностей кинетических зависимостей, а также способы получения оценок $\overline{\sigma_{\min}}$ снизу и сверху.

Потоки — функции движущих сил. Условия оптимальности для векторного термодинамического процесса упрощаются, когда между вектором потоков J_i и вектором движущих сил $X = (X_0, \dots, X_n)$ есть взаимно однозначная зависимость.

Задача о минимуме диссипации примет в этом случае вид

$$\bar{\sigma} = \int_0^\tau \sum_{i=0}^n X_i(J) J_i dt \rightarrow \min_J \quad (2.24)$$

при условиях

$$\int_0^\tau J_i dt = \bar{Y}_i - Y_{i0}, \quad i = 0, \dots, n. \quad (2.25)$$

Задача (2.24), (2.25) представляет собой усредненную задачу нелинейного программирования (см. [16]) о вычислении среднего значения функции

$$\sigma(J) = \sum_{i=0}^n X_i(J) J_i \quad (2.26)$$

при заданном среднем значении ее аргумента $J = (\bar{Y} - Y_0)/\tau$. Решение этой задачи может быть найдено по условию

$$L = \left(\sigma(J) + \sum_{i=0}^n \lambda_i J_i \right) \rightarrow \min_{J_i} \max_{\lambda_i} \quad (2.27)$$

которое определяет базовые значения J^k вектора потоков. В этих точках, количество которых не более $(n+2)$ -х, достигается одно и то же минимальное по J и максимальное по λ значение L .

На оптимальном решении задачи (2.24), (2.25) вектор движущих сил переключается в произвольном порядке между значениями $X(J^k)$, принимая каждое из них в течение времени $\gamma_k \tau$. Доли ин-

тервала γ_k находят из условий

$$\left. \begin{aligned} \sum_{k=0}^{n+1} \gamma_k J_i^k &= (\bar{Y}_i - Y_{i0})/\tau, \quad i = 0, \dots, n, \\ \sum_{k=0}^{n+1} \gamma_k &= 1, \quad \gamma_k \geq 0. \end{aligned} \right\} \quad (2.28)$$

Так как потоки J_i принимают базовые значения J_i^k , то в оптимальном процессе функции $Y_i^*(t)$ кусочно-линейные. Построив по ним функции $u_{1i}^*(t) = u_{1i}(Y^*(t))$, можно найти оптимальные управлении

$$u_i^*(t) = u_{1i}^*(t) - X_i^*(t), \quad i = 0, \dots, n. \quad (2.29)$$

В случае, когда функция $\sigma(J)$ выпукла вниз (это можно проверить по условиям Сильвестра), она совпадает со своей выпуклой оболочкой. Тогда

$$X_i^*(t) = \text{const} = \frac{\bar{Y}_i - Y_{i0}}{\tau}, \quad i = 0, \dots, n, \quad (2.30)$$

$$Y_i^*(t) = Y_{i0} + \frac{\bar{Y}_i - Y_{i0}}{\tau} t. \quad (2.31)$$

Подставив эти функции в $u_{1i}(Y)$, найдем изменение интенсивных переменных в процессе минимальной диссипации и по формулам (2.29) $u_i^*(t)$, отличающиеся от $u_1^*(t)$ на постоянные величины $X_i^*(J_i)$.

Линейная зависимость потоков от движущих сил. При малом отклонении от термодинамического равновесия, когда потоки J и силы X связаны соотношениями Онзагера

$$J = AX, \quad (2.32)$$

в которых матрица феноменологических коэффициентов A положительно определенная, выражение, стоящее под знаком интеграла в (2.2), — положительно определенная квадратичная форма от термодинамических сил. В этом случае решение задачи кардинально

упрощается, а именно: на первом ее этапе можно отбросить условия (2.3) и перейти к задаче о минимуме среднего значения квадратичной формы

$$\bar{\sigma} = \overline{(X^T A X)} \rightarrow \min \quad (2.33)$$

при условиях

$$\sum_{\nu=1}^k a_{\nu j} \overline{X_\nu} = \overline{J_j}, \quad j = 1, \dots, k_1, \quad (k_1 \leq k). \quad (2.34)$$

Переменными в этой усредненной задаче является вектор движущих сил X . Так как задача (2.33), (2.34) выпуклая, то ее решение соответствует постоянству искомых переменных, а значит, определение X_ν^* сводится к решению задачи квадратичного программирования, получающейся из (2.33), (2.34) при отбрасывании усреднения.

На втором этапе находят значения вектора $u_2 \in V$, удовлетворяющие условиям

$$X_j(u_{1j}, u_{2j}) = X_j^*, \quad j = 1, \dots, k, \quad (2.35)$$

и уравнениям (2.3). Для этого можно рассматривать условия (2.35) как уравнения, определяющие зависимость u_2 (u_1). После подстановки этой зависимости в (2.3) и решения уравнений получим $u_1^*(l)$, а значит, и $u_2^*(u_1^*(l)) = u_2^*(l)$.

Если найденное решение удовлетворяет ограничениям, то задача (2.33), (2.34) эквивалентна исходной, и процесс минимальной диссипации найден. Если $u_2^*(l) \notin V$, то значение $\bar{\sigma}^*$ задачи (2.33), (2.34) дает оценку снизу для минимального производства энтропии в необратимом процессе.

Оценки минимальной диссипации. Оценку снизу для $\bar{\sigma}_{\min}$ можно получить, если отбросить условия (2.3) и считать $u(l) = (u_1(l), u_2(l))$ управлением в задаче (2.2), (2.4). Точность оценки увеличится, если предварительно ограничить множество возможных

значений $u_1(l)$ с учетом заданных граничных условий и вида функций φ_j .

Задача (2.2), (2.4) — усредненная задача нелинейного программирования. Ее оптимальное решение $u^* = (u_1^*, u_2^*)$ либо постоянно, либо кусочно-постоянно, причем количество базовых значений $u^{*\nu}$ не превышает $(k + 1)$. Если задача

$$\sum_{j=1}^k \bar{J}_j X_j(u_j) + \sum_{j=k+1}^m J_j(u) X_j(u_j) \rightarrow \min_{u \in V} / J_j(u) = \bar{J}_j, \quad (2.36)$$

$$j = 1, \dots, k$$

выпукла, то решение усредненной задачи постоянно по l и определяется условием

$$L(u, \lambda) = \left[\sum_{j=1}^k (\bar{J}_j X_j(u_j) + \lambda_j J_j(u)) + \right. \\ \left. + \sum_{j=k+1}^m J_j(u) X_j(u_j) \right] \rightarrow \min_u \max_\lambda. \quad (2.37)$$

Когда в минимаксной задаче (2.37) минимум по u достигается в нескольких точках (не более $k+1$), то соответствующие значения $u^{*\nu}$ являются базовыми и функция $u^*(l)$ переключается между ними, принимая каждое из них в течении доли $\gamma_\nu L$ от интервала $[0, L]$. Значения $\gamma_\nu \geq 0$, находятся при подстановке решения в условия (2.4), которые примут форму

$$\sum_\nu \gamma_\nu J_j(u_\nu^*) = \bar{J}_j, \quad j = 1, \dots, k, \quad \sum_\nu \gamma_\nu = 1. \quad (2.38)$$

Последовательность, в которой $u^*(l)$ принимает базовые значения, не сказывается на величине оценки $\bar{\sigma}$ снизу, но может быть выбрана так, чтобы решение $\tilde{u}_1(l)$, найденное при подстановке $u^*(l, \gamma)$ в уравнение (2.3), оказалось возможно ближе к составляющей $u_1^*(l, \gamma)$ переключательного решения, т.е. к реализуемому решению.

Оценку сверху для $\overline{\sigma^*}$ дает любое допустимое решение задачи, например, решение, при котором потоки постоянны и равны \overline{J} . Из этого условия можно найти $u_2(u_1)$, после подстановки этой зависимости в выражение (2.3) найти изменение $u_1(l)$, соответствующее ему изменение $u_2(l)$ и величину $\overline{\sigma}$, которая заранее не превосходит $\overline{\sigma^*}$. Разность между нижней и верхней оценкой характеризует их точность.

Потоки не связаны друг с другом. Решение многомерной задачи кардинально упрощается в случае, когда взаимодействия независимы, т.е. каждый из потоков зависит только от своих переменных $J_j = J_j(u_{1j}, u_{2j})$, $j = 1, \dots, k$, то же относится и к термодинамическим силам X_j , причем

$$\frac{du_{1j}}{dl} = \varphi_j(u_{1j}, u_{2j}), \quad u_1(0) = u_{10}, \quad u_1(L) = \overline{u_1}, \quad j = 1, \dots, k. \quad (2.39)$$

В этом случае задача о минимуме диссипации распадается на k одномерных задач вида

$$\overline{\sigma}_j = \frac{1}{L} \int_0^L J_j(u_{1j}, u_{2j}) X_j(u_{1j}, u_{2j}) dl \rightarrow \min \quad (2.40)$$

при условии (2.39) и

$$\frac{1}{L} \int_0^L \varphi_j(u_{1j}, u_{2j}) dl = \frac{u_1(L) - u_1(0)}{L}. \quad (2.41)$$

Аналогично одномерному случаю для выбора каждой из переменных u_{2j} можно записать требование

$$u_{2j}^* = \arg \max_{u_{2j} \in V_j} \left[\frac{1}{\varphi_j} (J_j X_j + \lambda_j) \right], \quad (2.42)$$

или, при отсутствии ограничений на u_{2j} ,

$$\frac{J_j(u_{1j}, u_{2j})}{dJ_j/du_{2j}} \frac{d}{du_{2j}} (J_j X_j) - J_j X_j = \text{const} = \lambda_j. \quad (2.43)$$

Величины λ_j определяют из условий

$$\int_{u_{1j}(0)}^{\bar{u}_{1j}} \frac{du_{1j}}{\varphi_j(u_{1j}, u_{2j}^*(\lambda_j, u_{1j}))} = L, \quad j = 1, \dots, k. \quad (2.44)$$

Может оказаться, что значения \bar{u}_{1j} заданы не для всех j , а только для $j = 1, \dots, k_1$, $k_1 < k$. Тогда для определения λ_j совместно с u_{1j} при $j = \overline{k_1 + 1, k}$ имеем дополнительно условия равенства нулю выражения, стоящего под знаком $\arg \max$ в (2.42), причем в функциях φ_j, g_j, f_j вместо u_{1j} стоит искомое \bar{u}_{1j} , а вместо u_{2j} стоит $u_{2j}^*(\lambda_j, \bar{u}_{1j})$. Эти требования следуют из принципа максимума Понтрягина.

Выбор значения L . Введение множителя $1/L$ в критерий (2.2) и условия (2.4) при фиксированном значении L никак не влияет на оптимальное решение, однако оно делает задачу осмысленной и при стремлении L к бесконечности. Кроме того, само значение L может подлежать оптимальному выбору.

При таком выборе функционал Лагранжа для соответствующей экстремальной задачи должен быть стационарен по L .

Например, в задаче (2.9)–(2.11) функционал Лагранжа

$$\bar{R} = \frac{1}{L} \int_{u_{10}}^{u_{1L}} R(u_1, u_2, \lambda) du_1,$$

где функция R определяется равенством (2.12). Условие стационарности \bar{R} по L приводит к уравнению

$$R(u_1(L), u_2(L), \lambda) = \frac{1}{L} \int_{u_{10}}^{u_1(L)} R(u_1, u_2, \lambda) du_1.$$

В общей задаче (2.2)–(2.4) для выбора L к условиям (2.22), (2.23)

следует добавить условия

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^k J_j(u_1(L), u_2(L)) [X_j(u_1(L), u_2(L)) + \lambda_j] &= \\ = \frac{1}{L} \int_0^L \sum_{j=1}^k J_j(u_1, u_2) (X_j(u_1, u_2) + \lambda_j) dl, \end{aligned} \quad (2.45)$$

вытекающие из требования стационарности по L интеграла от функции H , в которую добавлены множители $1/L$ перед первым и третьим слагаемыми под знаком суммы.

2.2. Условия минимальной диссипации конкретных процессов

Конкретизируем условия минимальной диссипации для некоторых термодинамических процессов. При этом ключевые процессы тепло и массопереноса будут рассмотрены подробнее в отдельных разделах с приложением к конкретным технологическим системам.

Теплообмен. Управляющей интенсивной переменной будем для определенности считать температуру нагреваемого тела. Движущая сила X в задаче о минимальной диссипации процесса теплопереноса равна

$$X(T_1, T_2) = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (2.46)$$

а поток теплоты $q(T_1, T_2)$. Функция φ в условиях (2.6), определяет скорость изменения температуры T_1 . В большинстве случаев можно считать, что

$$\frac{dT_1}{dl} = -\frac{1}{c_1(T_1)} q(T_1, T_2), \quad T_1(0) = T_{10}, \quad (2.47)$$

где $c_1(T_1)$ — теплоемкость горячего источника. Для процесса, протекающего во времени, с сосредоточенными параметрами горячего

источника аргумент l имеет смысл времени, а L — продолжительности процесса. Для трубчатого теплообменника, в котором температура горячего потока меняется от сечения к сечению, величина c представляет собой водяной эквивалент потока (произведение его расхода на удельную теплоемкость), а L — длину теплообменника.

В соответствии с условиями (2.17), (2.18), (2.11) минимальной диссипации при заданной средней интенсивности теплового потока \bar{q} для процесса теплообмена получим условие минимальной диссипации для произвольного закона теплопереноса

$$q^2(T_1, T_2) : \frac{\partial q}{\partial T_2} T_2^2 = -\lambda_2 = \text{const}, \quad (2.48)$$

$$\int_{T_{1L}}^{T_{10}} c_1(T_1) dT_1 = \bar{q} \cdot L, \quad (2.49)$$

$$\int_{T_{1L}}^{T_{10}} \frac{c_1(T_1) dT_1}{q(T_1, T_2)} = L. \quad (2.50)$$

Первое из этих условий определяет $T_2^*(T_1, \lambda_2)$, второе — T_{1L} , а третье — константу λ_2 .

Рассмотрим в качестве примера использования условий (2.48)–(2.50) ньютоновский закон теплопереноса

$$q = \alpha(T_1 - T_2) \quad (2.51)$$

с постоянной теплоемкостью (водяным эквивалентом) c . Из условий (2.47)–(2.49) получим

$$\alpha^2(T_1 - T_2)^2 = -\lambda_2(-\alpha)T_2^2 \Rightarrow \alpha \left(\frac{T_1}{T_2} - 1 \right)^2 = \lambda_2. \quad (2.52)$$

Таким образом в процессе минимальной диссипации для любого l отношение $\frac{T_1}{T_2}$ должно быть постоянно и равно

$$\frac{T_1}{T_2} = 1 + \sqrt{\frac{\lambda_2}{\alpha}}. \quad (2.53)$$

Из (2.49) следует, что $T_{1L} = T_{10} - \bar{q}L/c$; наконец, из условия (2.49) вытекает, что

$$\frac{\sqrt{\frac{\lambda_2}{\alpha}}}{1 + \sqrt{\frac{\lambda_2}{\alpha}}} = -\frac{c}{\alpha L} \ln \left(1 - \frac{\bar{q}L}{cT_{10}} \right). \quad (2.54)$$

Минимальное производство энтропии, получаемое после подстановки (2.53), (2.54) в выражение

$$\sigma = \frac{c}{L} \int_{T_{1L}}^{T_{10}} \left(\frac{1}{T_2(T_1)} - \frac{1}{T_1} \right) dT_1,$$

равно

$$\sigma_{min} = \frac{c^2 \ln^2 \left(1 - \frac{\bar{q}L}{cT_{10}} \right)}{\left[\alpha L + c \ln \left(1 - \frac{\bar{q}L}{cT_{10}} \right) \right] L}.$$

Отметим, что в процессе минимальной диссипации для ньютоновского теплообмена производство энтропии в каждом сечении теплообменника или в каждый момент времени одинаково.

Для более общего закона теплопереноса вида

$$q(T_1, T_2) = \alpha(T_1^n - T_2^n) \quad (2.55)$$

условия (2.48) примут форму

$$\alpha(T_1^n - T_2^n)^2 = \lambda_2 n T_2^{n+1},$$

или

$$\frac{q(T_1, T_2)}{\alpha T_2^{(n+1)/2}} = \left(\frac{T_1^n}{T_2^{(n+1)/2}} - T_2^{(n-1)/2} \right) = \sqrt{\frac{\lambda_2 n}{\alpha}} = \text{const.} \quad (2.56)$$

В частности, для лучистого теплообмена, когда поток пропорционален разности четвертых степеней температур, условие минимальной диссипации имеет вид

$$\frac{T_2^4 - T_1^4}{T_2^{5/2}} = \text{const.} \quad (2.57)$$

В общем случае из условия (2.56) следует, что при $n > -1$ тепловой поток с ростом температуры T_2 растет, а при $n < -1$ — падает. При $n = -1$ (закон теплообмена Фурье) тепловой поток, соответствующий минимальной диссипации, постоянен и равен \bar{q} , а само минимальное производство энтропии, подсчитанное по формуле (2.5), равно

$$\sigma_{\min} = \frac{\bar{q}^2}{\alpha}. \quad (2.58)$$

При этом для $n = -1$ минимуму диссипации и постоянству потока теплоты как и для ньютоновского теплообмена соответствует постоянство производства энтропии в каждом сечении теплообменника или для каждого момента времени.

На первый взгляд, кажется, что для любого термодинамического процесса минимальной диссипации производство энтропии σ постоянно. Если бы это было справедливо, то сильно упростило бы все расчеты. Но оказывается, что это далеко не всегда так. Ниже получено условие, выделяющее те термодинамические процессы, для которых это свойство справедливо.

Изотермический массоперенос. Интенсивными переменными подсистем в этом случае являются векторы концентраций C_i ($i = 1, 2$) с составляющими C_{ik} , характеризующими состав подсистем. Как потоки веществ, так и химические потенциалы зависят от концентраций. В выражении (2.2) потоки и движущие силы имеют

вид

$$\begin{aligned} J_j(u_1, u_2) &= J_j(C_1, C_2), \\ X_j(u_{1j}, u_{2j}) &= \frac{1}{T(C_1, C_2)} \left(\mu_{1j}(C_{2j}, T) - \mu_{2j}(C_{1j}, T) \right). \end{aligned} \quad (2.59)$$

Остановимся на случае, когда из одной подсистемы в другую переходит только один ключевой компонент. При этом давление в подсистеме вследствие диффузии не изменяется. Начальная концентрация ключевого компонента в первой подсистеме задана, а так как задан поток \bar{g}

$$\int_0^L g(C_1, C_2) dl = \bar{g} L, \quad (2.60)$$

то и конечный состав фиксирован. Минимизация диссипации сводится к минимизации среднего производства энтропии, возникающего вследствие диффузии

$$\bar{\sigma}_g = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{g(C_1, C_2)}{T(C_1, C_2)} \left(\mu_1(C_1, T) - \mu_2(C_2, T) \right) dl \rightarrow \min. \quad (2.61)$$

Чтобы получить зависимость от C_1 и C_2 скорости изменения концентрации C_1 , необходимо учесть, что поток g меняет как состав первой подсистемы, так и общее количество вещества G_1 в ней, так как это поток лишь одного (ключевого) компонента. По условиям материального баланса

$$\frac{d(G_1 C_1)}{dl} = \frac{dG_1}{dl} = -g(C_1, C_2). \quad (2.62)$$

Из уравнения (2.62) следует, что

$$\frac{dC_1}{dl} = -\frac{1 - C_1}{G_1} g(C_1, C_2), \quad C_1(0) = C_{10}, \quad (2.63)$$

а

$$\frac{dG_1}{dC_1} = \frac{G_1}{1 - C_1},$$

откуда

$$G_1(C_1) = \frac{G_1(0)(1 - C_{10})}{1 - C_1} = \frac{\tilde{G}}{1 - C_1},$$

где \tilde{G} — количество инертного компонента в первой подсистеме. После подстановки $G_1(C_1)$ в (2.63) получим

$$\frac{dC_1}{dl} = -\frac{1}{\tilde{G}}(1 - C_1)^2 g(C_1, C_2), \quad C_1(0) = C_{10}. \quad (2.64)$$

Общие условия минимальной диссипации (2.17), (2.18) примут форму

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial C_2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} - \frac{\partial \mu_2}{\partial T} - \frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \right) - \frac{\partial \mu_2}{\partial C_2} = \\ = \lambda_2 \left(\frac{\partial g}{\partial C_2} \right) \frac{T}{g^2(C_1, C_2)}, \end{aligned} \quad (2.65)$$

$$C_{1L} = \frac{C_{10}G_{10} - \bar{g}L}{G_{10} - \bar{g}L}. \quad (2.66)$$

Для химических потенциалов вида

$$\mu_i = \mu_0(P, T) + RT \ln C_i, \quad i = 1, 2, \quad (2.67)$$

первое слагаемое в левой части этого условия равно нулю, производная $\frac{\partial \mu_2}{\partial C_2} = \frac{RT}{C_2}$, так что условия (2.65) перепишем как

$$-\frac{R}{C_2} = \lambda_2 \left(\frac{\partial g}{\partial C_2} \right) \frac{1}{g^2}. \quad (2.68)$$

Константу λ_2 находят из условия

$$\int_{C_{1L}}^{C_{10}} \frac{\tilde{G}}{T(C_1, C_2)(1 - C_1)^2} dC_1 = L$$

после подстановки в него решения $C_2^*(C_1, \lambda_2)$, уравнения (2.68).

Особенно простое решение соответствует случаю, когда поток диффузии пропорционален разности химических потенциалов и температура T постоянна: $g = \alpha(\mu_1(C_1) - \mu_2(C_2))$. В этом случае из

(2.65) следует, что поток массопереноса постоянен

$$g^* = \text{const} = \bar{g},$$

$$\frac{dC_1}{dl} = \frac{\bar{g}(1 - C_1)}{G_{10} - \bar{g}l} \Rightarrow C_1(l) = 1 - (1 - C_{10}) \frac{G_{10}}{G_{10} - \bar{g}l}.$$

Для химических потенциалов в форме (2.67) постоянству потока соответствует постоянство отношения концентраций

$$\frac{C_1}{C_2} = \exp\left(\frac{\bar{g}}{2T}\right).$$

Минимальное производство энтропии при этом $\bar{\sigma}_{\min} = \frac{\bar{g}^2}{\alpha T}$. Другие законы массопереноса рассмотрены в работе [32].

Деформационное взаимодействие. Пусть две термодинамические подсистемы разделены поршнем. В этом случае функции $g(u_1, u_2)$ соответствует зависимость скорости перемещения поршня v от давлений p_1 и p_2 контактирующих подсистем. В большинстве случаев скорость зависит только от разности $p_1 - p_2$, так что производство энтропии можно записать как

$$\sigma = \frac{v(p_1 - p_2)}{T} (p_1 - p_2) \rightarrow \min. \quad (2.69)$$

Среднее значение этой величины минимизируют при заданном среднем значении скорости \bar{v}

$$\frac{1}{L} \int_0^L v(p_1(l) - p_2(l)) dl = \bar{v}. \quad (2.70)$$

Выражая $\Delta p = p_1 - p_2$ через v как $\Delta p(v)$, можно записать усредненную задачу о минимуме диссипации как

$$\bar{\sigma}(v) = \frac{1}{T} \overline{v \Delta p(v)} \rightarrow \min, \quad / \bar{v} - \text{fix.} \quad (2.71)$$

Если $\sigma(v)$ выпукла вниз, то оптимальная скорость должна быть постоянна и равна \bar{v} . В противном случае решению усредненной задачи нелинейного программирования (2.71) соответствует ордината выпуклой оболочки функции $\sigma(v)$ для $v = \bar{v}$. Скорость в этом последнем случае принимает не более двух значений v^1 и v^2 , определяемых условиями

$$L(\lambda^*, v^i) = \max_{\lambda} \min_v [\sigma(v) + \lambda(v - \bar{v})]. \quad (2.72)$$

Значения функции L в точках v^i ($i = 1, 2$) одинаковы. Долю γ периода L , в течение которой $v^*(l) = v^1$, находят из условия $\gamma v^1 + v^2(1 - \gamma) = \bar{v}$, $\gamma \geq 0$.

Дросселирование. Рассмотрим процесс расширения газа, проходящего через сужающее устройство. Обозначим p_1 и p_2 давление до и после сужающего устройства, а $g(p_1, p_2)$ — расход газа и предположим, что процесс происходит изотермически, т.е. температура не изменяется. Производство энтропии

$$\sigma = g(p_1, p_2) \frac{\mu_1(p_1, T) - \mu_2(p_2, T)}{T}. \quad (2.73)$$

Для идеального газа выражение (2.73) примет форму

$$\sigma = g(p_1, p_2) \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.74)$$

Пусть p_1 — давление в замкнутой емкости объема V , оно снижается при истечении газа через сужающее устройство. Задана продолжительность процесса τ и средний поток \bar{g} . Требуется минимизировать диссиацию:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau g(p_1, p_2) \frac{\mu_1(p_1, T) - \mu_2(p_2, T)}{T} dt \rightarrow \min, \quad (2.75)$$

при условиях

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau g(p_1, p_2) dt = \bar{g}, \quad (2.76)$$

$$\frac{dp_1}{dt} = -\frac{RTg(p_1, p_2)}{V}, \quad p_1(0) = p_{10}. \quad (2.77)$$

Из общих условий (2.17), (2.18) для этой задачи получим соотношения

$$Tg^2(p_1, p_2) = -\lambda_2 \left(\frac{\partial g}{\partial p_2} : \frac{\partial \mu_2}{\partial p_2} \right), \quad (2.78)$$

$$p_1(\tau) = p_{10} - \frac{RT}{V} \bar{g} \tau. \quad (2.79)$$

Для идеального газа и зависимости $g(p_1, p_2) = \alpha (p_1 - p_2)^{1/2}$ условие (2.78) приводит к соотношению

$$\frac{(p_1 - p_2)^3}{p_2^2} = \text{const} = \eta. \quad (2.80)$$

Подстановка условия (2.80) в уравнения (2.75) и (2.77) позволяет найти оптимальный закон изменения $p_2^*(t)$ и минимальное производство энтропии $\bar{\sigma}_{\min}$. Оптимальный закон изменения давления определяется после решения уравнений (2.77), (2.80) с точностью до константы η

$$p_2^*(t, \eta) = \left\{ \sqrt{\frac{4}{3}\eta^{2/3} - \frac{2}{3}\eta^{1/6} \left[\frac{\gamma RT}{V} t - f(p_{20}, \eta) \right]} - \frac{2}{3}\eta^{1/3} \right\}^3, \quad (2.81)$$

где

$$f(p_{20}, \eta) = \frac{3}{2}\eta^{-1/6} p_{20}^{2/3} + 2\eta^{1/6} p_{20}^{1/3}. \quad (2.82)$$

Величину p_{20} находят из (2.80) как решение уравнения

$$p_{20} + \eta^{1/3} p_{20}^{2/3} = p_{10}, \quad (2.83)$$

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{\min} = & \frac{V}{RT\tau} \left[p_{10}(\ln p_{10} - 1) - p_1(\tau)(\ln p_1(\tau) - 1) - \right. \\ & \left. - r(p_{20}) - r(p_2(\tau)) \right], \end{aligned}$$

где

$$r(p_2) = p_2(\ln p_2 - 1) + \eta^{1/3} p_2^{2/3} \left(\ln p_2 - \frac{3}{2} \right).$$

Кристаллизация. Производство энтропии в процессе кристаллизации, как в любом процессе массопереноса, выражается формулой

$$\sigma = g(C_1, C_2) \frac{\mu_1(C_1) - \mu_2(C_2)}{T}. \quad (2.84)$$

Для идеальных растворов химический потенциал кристаллизирующегося вещества в растворе при постоянных температуре и давлении зависит от его концентрации C_1 ,

$$\mu_1 = \mu^0(T, p) + RT \ln C_1.$$

Потенциал μ_2 определяется равновесной концентрацией $C_2 = \bar{C}$:

$$\mu_2 = \mu^0(T, p) + RT \ln \bar{C},$$

так что

$$\sigma = g(C_1, \bar{C}) R \ln \frac{C_1}{\bar{C}}. \quad (2.85)$$

Поток g зависит от поверхности кристаллов F , которая в свою очередь определяется массой кристаллов M . Для линейной кинетики масса изменяется в соответствии с уравнением

$$\frac{dM}{dt} = \alpha F(C_1 - \bar{C}), \quad M(0) = M_0, \quad M(\tau) = \bar{M}.$$

Если размеры и форма кристаллов при $t = 0$ одинаковы, то

$$\dot{M} = KM^{2/3}(C_1 - \bar{C}). \quad (2.86)$$

Коэффициент K зависит как от коэффициента массопередачи, так и от формы кристалла.

Задача о минимуме диссипации в процессе кристаллизации примет форму

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau KM^{2/3}(C_1 - \bar{C}) R \ln \frac{C_1}{\bar{C}} dt \rightarrow \min_{C_1}, \quad (2.87)$$

$$\int_0^\tau KM^{2/3}(C_1 - \bar{C})dt = (\bar{M} - M_0). \quad (2.88)$$

Условия оптимальности этой задачи вытекают из общих условий (2.17), (2.18) и имеют вид

$$\frac{M^{2/3}(C_1 - \bar{C})^2}{C_1} = \frac{\lambda_2}{KR} = \text{const} = \eta. \quad (2.89)$$

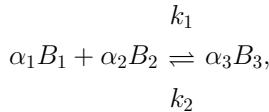
Из условий (2.89) и уравнения (2.86) следует дифференциальное уравнение, которое с точностью до константы $\tilde{\eta} = \eta$ определяет $C^*(t)$. Для этого заменим \dot{M} и M через \dot{C}_1 и C_1 :

$$\dot{C}_1^* = -\sqrt{\tilde{\eta}} \frac{\sqrt{C_1^*(C_1^* - \bar{C})^3}}{C_1^* + \bar{C}}, \quad C_1(0) = C_{10}. \quad (2.90)$$

Для случая, когда начальные массы кристаллов различны, использование уравнения (2.86) для средней начальной массы дает в силу выпуклости вверх зависимости поверхности от M , оценку снизу для производства энтропии.

Химические превращения. Кинетика химических превращений очень разнообразна. Поэтому покажем использование условий минимальной диссипации на конкретном примере.

Рассмотрим изотермический периодически действующий реактор идеального смешения, в котором протекает реакция вида



где α_i — стехиометрические коэффициенты; B_i — реагенты; k_i — константы прямой и обратной реакций. Далее будем считать, что $\alpha_1 < 0$, $\alpha_2 < 0$, $\alpha_3 > 0$. Скорость реакции определяется законом действующих масс

$$W(x) = W_1 - W_2 = k_1 x_1^{-\alpha_1} x_2^{-\alpha_2} - k_2 x_3^{\alpha_3}, \quad (2.91)$$

где $x_i = \frac{N_i(t)}{N(t)}$ — молярная доля i -го компонента, n_i — количество молей i -го компонента в аппарате, $N(t) = \sum_i n_i(t)$.

Производство энтропии

$$\sigma = \frac{W}{T} A, \quad (2.92)$$

где

$$A = - \sum_{i=1}^3 \alpha_i \mu_i$$

— химическое сродство реакции.

Для идеальных растворов $\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i$, откуда

$$A = - \sum_{i=1}^3 \alpha_i \mu_i^0(T, p) - RT \sum_i \alpha_i \ln x_i.$$

Первое слагаемое в этом выражении равно [3]

$$- \sum_{i=1}^3 \alpha_i \mu_i^0 = RT \ln k_p(T, p),$$

где константа равновесия k_p представляет собой отношение констант скоростей прямой и обратной реакций:

$$k_p(T, p) = \frac{k_1(T, p)}{k_2(T, p)}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} A &= RT \left(\ln \frac{k_1}{k_2} - \sum_i \ln x_i^{\alpha_i} \right) = \\ &= RT \ln \frac{k_1 x_1^{-\alpha_1} x_2^{-\alpha_2}}{k_2 x_3^{\alpha_3}} = RT \ln \frac{W_1}{W_2}. \end{aligned}$$

Пусть скорость реакции $W(t)$ является управлением и задано ее среднее значение

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau W(t) dt = \bar{W}. \quad (2.93)$$

Скорость реакции определяет изменение степени превращения $\xi(t)$

$$\frac{d\xi}{dt} = W \quad (2.94)$$

и количество молей каждого из компонентов в ходе реакции $\frac{dN_i}{dt} = \alpha_i W$, $i = \overline{1, 3}$. Отсюда $N_3(t) = N_{30} + \alpha_3 \xi(t)$, а общее количество молей $N(t) = N_0 + \xi(t) \sum_{i=1}^3 \alpha_i$.

Скорость обратной реакции

$$W_2 = k_2 \frac{N_3(\alpha)}{\sum_i N_i(t)} = k_2 \frac{N_{30} + \alpha_3 \xi(t)}{N_0 + \xi(t) \sum_{i=1}^3 \alpha_i}.$$

С учетом сказанного, задача о минимуме диссипации примет вид

$$\sigma = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau RW \ln \frac{W + W_2(\xi)}{W_2(\xi)} dt \rightarrow \min$$

при условиях

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau W(t) dt = \bar{W},$$

$$\frac{d\xi}{dt} = W, \quad \xi(0) = 0,$$

$$W_2(\xi) = k_2 \frac{N_{30} + \alpha_3 \xi}{N_0 + \xi \sum_i \alpha_i}. \quad (2.95)$$

Предполагая, что в оптимальном процессе скорость реакции не обращается в нуль, используем замену переменных $dt = \frac{d\xi}{W}$ и запишем функцию Лагранжа:

$$L = \frac{R}{\tau} \ln \frac{W + W_2(\xi)}{W_2(\xi)} + \frac{\lambda}{W}.$$

Из условия стационарности L по W получим

$$\frac{W^2}{W + W_2(\xi)} = \frac{\lambda\tau}{R} = \text{const.} \quad (2.96)$$

Это требование вместе с уравнением (2.94) и ограничением на среднее значение W позволяют найти $W^*(t)$, $\xi^*(t)$ и оценку снизу для производства энтропии.

Для некоторых процессов условия минимальной диссипации и полученные из них выражения для минимального производства энтропии приведены в табл. 2.1.

Т а б л и ц а 2.1. Условия минимальной диссипации термодинамических процессов

Процесс	Условия минимальной диссипации и производство энтропии
Теплообмен $q = \alpha(T_2 - T_1)$	$\frac{T_1(l)}{T_2(l)} = 1 - \frac{\beta}{\alpha L}; \sigma_{\min} = \frac{\beta^2}{\alpha L - \beta}$ $\beta = W \ln \left(1 - \frac{\bar{q}}{WT_1(0)} \right)$
Векторный поток, линейно зависящий от движущих сил $J = LX$	$X = \text{const.}$ $J = \bar{J};$ $\sigma_{\min} = \bar{J}^T L^{-1} \bar{J}$
Односторонний изотермический массоперенос $g(c_1, c_2) =$ $k(c_1(l) - c_2(l))$	$c_2(l) = c_1(l) + \frac{m}{2} - \sqrt{c_1(l)m + \frac{m}{4}}$ $\int_{c_1(L)}^{c_1(0)} \frac{GdC_1}{k(1 - c_1^2)\sqrt{c_1m + \frac{m}{4} - \frac{m}{2}}} = L;$ $\sigma_{\min} = \int_{c_1(L)}^{c_1(0)} \frac{RG}{(1 - c_1)^2} \ln \frac{c_1dc_1}{c_1 + \frac{m}{2} - \sqrt{c_1m + \frac{m^2}{4}}}$
Двусторонний изо- термический эквимолярный мас- соперенос	$\frac{\partial g}{\partial c_1} / \frac{\partial g}{\partial c_2} = m \frac{c_2(l)(1 - c_2(l))}{c_1(l)(1 - c_1(l))}$ $\frac{dc_1}{dl} = -\frac{g(c_1, c_2)}{G_1}$ $c_1(0) = C_{10}, c_1(L) = c_{1L};$ $\sigma_{\min} = R \int_0^L g(c_1, c_2) \ln \left[\frac{c_1(1 - c_2)}{c_2(1 - c_1)} \right] dl$

Обозначения переменных, использованные в таблице, объяснены в тексте при выводе условий минимальной диссипации.

2.3. Стационарное состояние неравновесных термодинамических систем

Рассмотрим стационарный режим неоднородной термодинамической системы, состоящей из однородных подсистем. Производство энтропии в такой системе сосредоточено на границах подсистем. Открытая система для существования в ней стационарного неравновесного режима должна содержать не менее двух резервуаров с различающимися значениями интенсивных переменных или точки ввода и вывода конвективных потоков.

На рис. 2.2 изображен фрагмент такой системы. Производство энтропии в ней равно сумме по всем подсистемам скалярных произведений векторов потоков на векторы движущих сил

$$\sigma = \frac{1}{2} \sum_{k,j} J_{kj}(u_j, u_k) x_{kj}(u_j, u_k), \quad (2.97)$$

где k и j — индексы контактирующих подсистем.

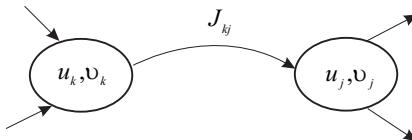


Рис. 2.2: Фрагмент открытой термодинамической системы.

Множитель $1/2$ связан с тем, что каждое слагаемое входит в правую часть этого равенства дважды, слагаемые, содержащие J_{kk} , равны нулю. В стационарном режиме скорости изменения экстенсивных

переменных v равны нулю и соблюдаются балансовые соотношения

$$\dot{v}_k = \sum_j J_{kj}(u_j, u_k) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (2.98)$$

При малом отклонении от состояния равновесия предполагают, что потоки линейно зависят от движущих сил, т.е. могут быть записаны в форме Онзагера

$$J_j = \sum_\nu \gamma_{j\nu} x_\nu, \quad j = 1, 2, \dots \quad (2.99)$$

Причем для кинетических коэффициентов γ_{ji} справедливы условия взаимности $\gamma_{ij} = \gamma_{ji}$, а матрица коэффициентов $||\gamma_{ij}||$ положительно определенная. В правой части равенства (2.97) в этом случае оказывается положительно определенная квадратичная форма. Условия ее минимума по составляющим вектора u совпадают с условиями (2.98) стационарности состояния подсистем

$$\sum_{j\nu} \gamma_{\nu j} x_\nu(u_\nu, u_k) = 0, \quad k = 1, 2, \dots \quad (2.100)$$

Таким образом *в стационарном режиме открытой неоднородной термодинамической системы, состоящей из равновесных подсистем, при линейной зависимости потоков от движущих сил и справедливости условий взаимности, экстенсивные переменные распределяются таким образом, чтобы суммарное производство энтропии было минимально.*

Так, для теплового потока и одной промежуточной подсистемы поток теплоты пропорционален разности температурных потенциалов $u_+ = 1/T_+$, $u_- = 1/T_-$, $u = 1/T$

$$q_+ = \alpha_+(u - u_+), \quad q_- = -\alpha_-(u_- - u).$$

Производство энтропии:

$$\begin{aligned}\sigma &= q_+ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_+} \right) - q_- \left(\frac{1}{T_-} - \frac{1}{T} \right) = \\ &= \alpha_+(u - u_+)^2 + \alpha_-(u_- - u)^2.\end{aligned}\quad (2.101)$$

Условие стационарности состояния промежуточной системы:

$$q_+ + q_- = \alpha_+(u - u_+) - \alpha_-(u_- - u) = 0. \quad (2.102)$$

Требование минимума σ по u в силу выпуклости вниз этой функции

$$\frac{\partial \sigma}{\partial u} = 2\alpha_+(u - u_+) - 2\alpha_-(u_- - u) = 0$$

совпадает с условием (2.102) стационарности системы.

Утверждение о том, что в стационарном состоянии открытой системы, близкой к равновесию, производство энтропии минимально, называют теоремой Пригожина. Ее доказательство для систем с распределенными параметрами приведено, например, в книге [6].

2.4. Классификация кинетики по типу условий минимальной диссипации

В условия минимальной диссипации входят кинетические функции, определяющие закономерности тепло- и массообмена, скорости химических реакций и пр. Так как критерий в этих задачах однотипный — минимум необратимых потерь, то именно функции кинетики $n(x, u)$, связывающие интенсивные переменные контактирующих систем с потоками обмена, определяют условия минимальной диссипации. Они имеют форму постоянства некоторого комплекса, зависящего от переменных контактирующих систем на оптимальном решении. Оказывается, что для целого класса кинетических зависимостей условия минимума диссипации одинаковы. Ниже мы рассмотрим некоторые из таких классов.

Схема решения. Пусть условие, выделяющее оптимальный процесс, может быть записано в форме связи между управляющим воздействием $u(t)$ и переменной состояния $x(t)$ вида

$$\varphi(x, u) = \text{const}, \quad (2.103)$$

где функция φ непрерывна и дифференцируема по совокупности аргументов, величина константы не определена, а $u(t)$ и $x(t)$ — скалярные функции.

Предположим, что индивидуальность системы характеризуется функцией $n(x, u)$ (кинетикой процессов), а условия оптимальности имеют форму

$$F(n(x, u), x, u, n_x, n_u) = \text{const}, \quad (2.104)$$

где через n_x, n_u обозначены частные производные n по соответствующим переменным.

На вид функции n могут быть наложены те или иные ограничения, например, требование вида

$$n(x, u) = 0 \quad \text{при} \quad x = u. \quad (2.105)$$

Требуется выделить класс кинетических функций $n(x, u)$, для которых решение уравнения (2.104) удовлетворяет требованию (2.103).

Общая схема решения поставленной задачи основана на **Утверждении:** *Решение задачи оптимального управления удовлетворяет условию (2.103) тогда и только тогда, когда функция $n(x, u)$ является решением уравнения*

$$\frac{F_x}{F_u} = \frac{\varphi_x}{\varphi_u}. \quad (2.106)$$

Действительно, из условия (2.103) следует, что $\varphi_x dx = -\varphi_u du$, а из (2.104) вытекает, что $F_x dx = -F_u du$, следовательно, справедливо

(2.106). Очевидно и обратное: если при выполнении условия (2.104) равенство (2.106) не имеет места, то не выполнено и условие (2.103).

Левая часть равенства (2.106) зависит от вида функции n и ее частных производных, что позволяет получить уравнение в частных производных для функции n , общее решение которого и является искомым классом зависимостей. Далее приведены примеры классификации условий задачи по типу ее оптимального решения для термодинамических систем.

Управляемые термодинамические системы

Пусть условия (2.104) являются условиями минимальной диссипации, x — интенсивные переменные пассивной, а u — активной подсистемы. Рассмотрим первоначально процесс теплообмена, а затем обобщим полученные результаты на более широкий класс термодинамических процессов и получим соотношение, которое необходимо и достаточно для того, чтобы в процессе минимальной диссипации производство энтропии было постоянно.

Необратимый теплообмен. Процессом теплообмена минимальной диссипации называют процесс, при котором от тела с температурой $T(t)$ и конечной теплоемкостью за заданное время отбирается заданное количество теплоты и при этом прирост энтропии системы оказывается минимальным. Температура охладителя $T_0(t)$ — управляющее воздействие. Зависимость теплового потока $n(T_0, T)$ между охлаждаемым телом и охладителем от их температур T и T_0 называют законом теплообмена. Формально задача имеет вид

$$\Delta S = \int_0^\tau n(T_0, T)(1/T_0 - 1/T)dt \Rightarrow \min$$

при условиях

$$\int_0^\tau n(T_0, T)dt = 0, \quad C\frac{dT}{dt} = -n(T_0, T), \quad T(0) = \text{fix},$$

где C — теплоемкость охлаждаемого тела. Условие минимальной диссипации для необратимого теплообмена, как показано ранее, имеет вид

$$\frac{T^2}{n^2(T_0, T)} \frac{\partial n}{\partial T_0} = \text{const}, \quad n(T_0, T) = 0 \quad \text{при } T_0 = T. \quad (2.107)$$

Какого вида должна быть кинетика теплообмена $n(T_0, T)$, чтобы выполнялось условие (2.103) с функцией $\varphi(T_0, T) = T_0 - T$? Другими словами, для каких законов теплопереноса минимальной диссипации соответствует постоянная разность температур?

Покажем, что *условиям минимальной диссипации соответствует постоянная разность температур для тех и только тех законов теплообмена, которые могут быть представлены в форме*

$$n(T_0, T) = \frac{M(T_0 - T)T^2}{1 + R(T)M(T_0 - T)}, \quad (2.108)$$

где $M(T_0 - T)$ и $R(T)$ — произвольные дифференцируемые функции, причем $M(0) = 0$.

Примером закона теплопереноса, удовлетворяющего условиям (2.108), может служить кинетика теплообмена с коэффициентом теплопроводности, зависящим от температуры ($M(T_0 - T) = \alpha(T_0 - T)$, $R(T) = 0$),

$$n(T_0, T) = \alpha T^2 (T_0 - T). \quad (2.109)$$

Нетрудно показать, что для функции φ , зависящей от отношения температур T и T_0 , класс законов теплопереноса, обеспечивающих минимальную диссипацию, включает в себя ньютоновский закон, при котором поток пропорционален разности температур.

Условие (2.106) может быть использовано как для проверки того, выполнено ли в процессе минимальной диссипации при заданной

кинетике некоторое соотношение между переменными, так и для того, чтобы найти весь класс кинетических зависимостей, для которых заданное соотношение выполнено.

Приведем доказательство условия (2.108):

Введем функцию $m(T_0, T)$

$$m(T_0, T) = \frac{n(T_0, T)}{T^2}, \quad (2.110)$$

предполагая ее как и $n(T_0, T)$ непрерывно дифференцируемой, и подставим в (2.107). После несложных преобразований перепишем это условие в форме

$$F = \frac{1}{m^2(T_0, T)} \frac{\partial m}{\partial T_0} = \text{const}, \quad m(T_0, T) = 0 \text{ при } T_0 = T. \quad (2.111)$$

Из (2.106) с учетом вида функции $\varphi(T_0, T)$ следует, что

$$\frac{F_T}{F_{T_0}} = \frac{\varphi_T}{\varphi_{T_0}} = -1, \quad (2.112)$$

или

$$F_T + F_{T_0} = 0. \quad (2.113)$$

Найдем F_T и F_{T_0}

$$\begin{aligned} F_T &= \frac{1}{m^2(T_0, T)} \frac{\partial^2 m}{\partial T_0 \partial T} - \frac{2}{m^3(T_0, T)} \frac{\partial m}{\partial T} \frac{\partial m}{\partial T_0}, \\ F_{T_0} &= \frac{1}{m^2(T_0, T)} \frac{\partial^2 m}{\partial T_0^2} - \frac{2}{m^3(T_0, T)} \left(\frac{\partial m}{\partial T_0} \right)^2. \end{aligned} \quad (2.114)$$

После подстановки (2.114) в (2.113) получим

$$m_{T_0 T} + m_{T_0 T_0} = \frac{2}{m} m_{T_0} (m_{T_0} + m_T)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial T_0} (m_T + m_{T_0}) = \frac{2}{m} m_{T_0} (m_T + m_{T_0}). \quad (2.115)$$

Преобразуем (2.115) следующим образом

$$\frac{\frac{\partial}{\partial T_0}(m_{T_0} + m_T)}{m_{T_0} + m_T} = 2 \frac{m_{T_0}}{m}$$

или

$$\frac{\partial}{\partial T_0} \ln |m_{T_0} + m_T| = 2 \frac{\partial}{\partial T_0} \ln |m|.$$

Откуда

$$\frac{\partial}{\partial T_0} \ln \left| \frac{m_T + m_{T_0}}{m^2} \right| = 0. \quad (2.116)$$

Из (2.116) следует, что выражение, стоящее под знаком производной, является произвольной непрерывной функцией от T , т.е.

$$\ln \left| \frac{m_T + m_{T_0}}{m^2} \right| = \xi(T)$$

или

$$\frac{m_T + m_{T_0}}{m^2} = -f(T). \quad (2.117)$$

Уравнение в частных производных (2.117) решаем методом характеристик

$$\dot{T}_0 = 1, \quad \dot{T} = 1, \quad \dot{m} = -f(T)m^2.$$

Решения этих уравнений

$$\begin{aligned} T_0(t) &= t + r_1, \quad T(t) = t + r_2, \quad \dot{m} = -f(t + r_2)m^2 \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{1}{dt} \left(\frac{1}{m} \right) &= f(t + r_2), \quad \Rightarrow m(t) = \frac{1}{\int f(t + r_2)dt + c}, \end{aligned}$$

где c — константа; $f(t)$ — непрерывная функция. С учетом (2.118), исключая t и заменяя dt через dT , получим общее решение в форме

$$m(T_0, T) = \frac{1}{\int f(T)dT + \mu(T_0 - T)}, \quad (2.118)$$

где f и μ — произвольные функции. Здесь учтено, что в силу (2.118) разность $(T_0 - T)$ и произвольная функция от нее постоянны.

Будем искать функцию $\mu(T_0 - T)$ в виде

$$\mu(T_0 - T) = \frac{1}{M(T_0 - T)}.$$

В силу произвольности функций f и μ в (2.118) перепишем решение в эквивалентной форме

$$m(T_0, T) = \frac{M(T_0 - T)}{1 + R(T)M(T_0 - T)}, \quad (2.119)$$

где $R(T) = \int f(T)dT$ — дифференцируемая функция.

Чтобы учесть дополнительное требование $m(T_0, T) = 0$ при $T_0 = T$, наложим на функцию $M(T_0 - T)$ дополнительное условие $M(0) = 0$ и с учетом (2.110) и (2.119) получим общий вид зависимости $n(T_0, T)$ в форме (2.108).

Условия постоянства производства энтропии. Задача о минимуме диссипации для термодинамического процесса со скалярным потоком имеет следующий вид:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau n(x, u)R(x, u)dt \rightarrow \min_u \quad (2.120)$$

при условиях

$$\dot{x} = f(x, u), \quad x(0) = x_0, \quad (2.121)$$

$$\int_0^\tau n(x, u)dt = \Delta N. \quad (2.122)$$

Здесь $\bar{\sigma}$ — среднее производство энтропии; условие (2.121) характеризует скорость изменения интенсивной переменной системы (температуры, давления, химического потенциала); $R(x, u)$ — движущая сила процесса; $n(x, u)$ — поток. Условие (2.122) определяет среднюю величину потока. Необходимое условие оптимальности задачи

(2.120)–(2.122) получено выше и имеет вид

$$F = \frac{n^2(x, u)}{n_u} R_u = \text{const.} \quad (2.123)$$

Требуется найти, для каких зависимостей $n(x, u)$ в оптимальном процессе выполнено условие

$$\varphi(x, u) = \text{const},$$

где φ задана. В соответствии с (2.106) имеем условие

$$\left(2\frac{n_x}{n} + \frac{R_{ux}}{R_u} - \frac{n_{ux}}{n_u} \right) / \left(2\frac{n_u}{n} + \frac{R_{uu}}{R_u} - \frac{n_{uu}}{n_u} \right) = \frac{\varphi_x}{\varphi_u}, \quad (2.124)$$

определяющее все функции n и R , для заданной φ .

В том частном случае, когда $\varphi = \sigma = n(x, u)R(x, u)$, условие (2.124) выделяют кинетические зависимости для всех тех процессов, у которых минимальной диссипации при заданной средней величине потока соответствует постоянство производства энтропии.

Глава 3

Оптимальная организация теплообменных и тепломеханических систем

3.1. Системы теплообмена

Получены оценка минимального производства энтропии, соответствующие ей распределения поверхностей теплообмена и температур контакта для систем теплообмена с заданной суммарной тепловой нагрузкой и коэффициентом теплонереноса. Показано, что для теплового потока, пропорционального разности температур, отношения температур контактирующих потоков в любой точке системы должны быть одинаковы, как и температуры греющих потоков на ее выходе.

Предельные возможности теплообменной системы определены решением задачи о минимально-возможном производстве энтропии (диссипации), а значит потерях эксергии. Такая оценка

— подобно обратимым оценкам показывает, как влияют на возможности системы те или иные факторы (температура и водяной эквивалент потоков, тепловая нагрузка, коэффициент теплообмена и пр.);

— позволяет оценить термодинамическую эффективность теплообменной системы путем сравнения фактического производства энтропии с минимально возможным;

— при проектировании новых систем воспользоваться условиями оптимальности теплообмена, с тем чтобы приблизить конфигурацию проектируемой системы к идеальной.

Для получения термодинамической оценки эффективности моногипоточного теплообмена воспользуемся оценкой, найденной для двухпоточного теплообменника — теплообменной ячейки. Затем рассмотрим задачу о минимальной диссипации для совокупности таких ячеек, связанных общими ограничениями на поверхность контакта и тепловую нагрузку. Наконец, приведем пример использования полученной оценки.

Двухпоточный теплообмен, условия термодинамической реализуемости

Производство энтропии в термодинамической системе можно найти двумя способами. Если система функционирует, то его можно вычислить, зная параметры входящих потоков и потоков, покидающих систему. Если же решают задачу проектирования, то производство энтропии можно выразить через кинетические закономерности, коэффициенты тепло и массопереноса и пр. как произведение потоков на движущие силы.

Найдем, как связано производство энтропии в двухпоточном теплообменнике с параметрами входных и выходных потоков. Известно (см. [3]), что дифференциал молярной энтропии может быть выражен через теплоемкость вещества, прирост температуры и давления как

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp. \quad (3.1)$$

Здесь c_p — молярная теплоемкость при постоянном давлении, а v — мо-

лярный объем. Интегрирование этого выражения от начальных до конечных значений температуры и давления позволяет найти прирост молярной энтропии. Если известен молярный расход потока, то, умножив этот прирост на расход, получим производство энтропии, связанное с изменением параметров данного потока. Просуммировав эти величины по всем потокам, найдем производство энтропии в выделенной технологической системе.

В частности, для идеального газа, теплоемкость которого зависит только от температуры, а $(\partial v / \partial T)_p = R/p$, прирост молярной энтропии равен

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT - R \ln \frac{p}{p_0}, \quad (3.2)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Для жидкостей с постоянной теплоемкостью при постоянном давлении

$$s - s_0 = c_p \ln \left(\frac{T}{T_0} \right), \quad (3.3)$$

а прирост энтропии σ_i за счет изменения состояния i -го потока равен произведению его водяного эквивалента (произведения расхода на теплоемкость) на логарифм отношения абсолютных температур на выходе и на входе системы.

$$\sigma_i = W_i \ln \left(\frac{T}{T_0} \right), \quad i = 1, 2. \quad (3.4)$$

Производство энтропии $\sigma = \sum \sigma_i$ — суммарной разнице потоков энтропии на выходе и на входе системы.

Запишем связь производства энтропии в двухпоточном теплообменнике с водяными эквивалентами потоков W_1 и W_2 , их температурами на входе T_{10} , T_{20} и выходе \bar{T}_1 , \bar{T}_2 при заданной тепловой

нагрузке \bar{q} :

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = W_1 \ln \left(\frac{T_{10} - \bar{q}/W_1}{T_{10}} \right) + W_2 \ln \left(\frac{\bar{T}_2}{\bar{T}_2 - \bar{q}/W_2} \right). \quad (3.5)$$

Пусть для определенности параметры первого (горячего) потока и тепловая нагрузка фиксированы, а значит фиксировано и значение σ_1 . Тогда из (3.5) следует связь выходной температуры нагреваемого потока с производством энтропии σ

$$\bar{T}_2 = \frac{\bar{q}}{W_2(1 - \exp[-\frac{\sigma - \sigma_1}{W_2}])}. \quad (3.6)$$

Выходная температура нагреваемого потока монотонно увеличивается с уменьшением производства энтропии. Аналогичные выкладки для многопоточных теплообменников приводят к подобной связи между производством энтропии и средневзвешенной с учетом водяных эквивалентов температурой нагреваемых потоков.

Рассмотрим теплообменник с двумя потоками и найдем минимальное производство энтропии σ в нем, при заданной входной температуре T_0 греющего потока, его водяном эквиваленте W , тепловой нагрузке \bar{q} и интегральном коэффициенте теплообмена $\bar{\alpha}$. Через l обозначим текущую координату контакта элемента греющего потока, которая изменяется от нуля до L , а через $q(u, T)$ — поток теплоты в сечении l . Температуру нагреваемого потока обозначим через $u(l)$.

Формальная постановка задачи примет вид:

$$\sigma = \int_0^L q(u, T) \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{T} \right) dl \rightarrow \min_{u(l)} \quad (3.7)$$

при условиях

$$\frac{dT}{dl} = -\frac{q(u, T)}{W}, \quad T(0) = T_0, \quad (3.8)$$

$$\int_0^L q(u, T) dl = \bar{q}. \quad (3.9)$$

Для получения оценок мы предполагаем закон изменения $u(l)$ и связанный с ним закон теплоотвода $q(u, T)$ подлежащими оптимальному выбору с тем, чтобы после получения оптимального решения выяснить возможности их реализации.

Воспользовавшись тем, что правая часть в (3.8) сохраняет знак, упростим задачу, сделав замену аргумента

$$dl = -\frac{dT W}{q(u, T)}. \quad (3.10)$$

Приходим к постановке

$$\sigma = W \int_{T(L)}^{T_0} \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{T} \right) dT \rightarrow \min_{u(T)}, \quad (3.11)$$

$$W \int_{T(L)}^{T_0} dT = \bar{q}, \quad (3.12)$$

$$W \int_{T(L)}^{T_0} \frac{dT}{q(u, T)} = L. \quad (3.13)$$

Из условия (3.12)

$$T(L) = T_0 - \frac{\bar{q}}{W}. \quad (3.14)$$

Если водяной эквивалент W в силу зависимости теплоемкости от температуры зависит от T , то функцию $W(T)$ следует внести внутрь интегралов в (3.12)–(3.14). Для простоты далее считаем водяной эквивалент константой.

Запишем функцию Лагранжа и условия оптимальности задачи (3.11), (3.13) в предположении невырожденности решения

$$L = \left(\frac{1}{u} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\lambda}{q}, \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial L}{\partial u} = 0 \rightarrow -\frac{1}{u^2} - \frac{\lambda}{q^2} \frac{\partial q}{\partial u} = 0$$

или

$$\left(\frac{q(u, T)}{u} \right)^2 : \frac{\partial q}{\partial u} = -\lambda. \quad (3.16)$$

Равенства (3.16), (3.13) позволяют найти $u^*(T)$ и λ .

Конкретизируем их для закона теплообмена

$$q = \alpha(T - u). \quad (3.17)$$

Получим

$$\alpha \left(\frac{T}{u} - 1 \right)^2 = \lambda, \quad \forall l. \quad (3.18)$$

Условие (3.13) примет форму

$$\int_{T(L)}^{T_0} \frac{dT}{\alpha(T - u)} = \frac{L}{W}. \quad (3.19)$$

Соотношения (3.18), (3.19) определяют $u^*(T, \alpha, \lambda)$ и множитель Лагранжа λ . В том случае, когда коэффициент теплонаправления постоянен, введем его интегральное значение $\bar{\alpha} = \alpha L$.

По условию (3.18) отношение $\frac{u}{T}$ постоянно. Обозначим

$$\frac{u}{T} = m < 1 \quad (3.20)$$

и перепишем (3.19) в форме

$$\int_{T(L)}^{T_0} \frac{dT}{T(1 - m)} = \frac{\bar{\alpha}}{W}.$$

Откуда

$$m = 1 - \frac{W}{\bar{\alpha}} \ln \frac{T_0}{T_0 - \bar{q}/W}. \quad (3.21)$$

Уравнение (3.8) примет форму

$$\frac{dT}{dl} = -\bar{\alpha}T(1-m) \rightarrow T^*(l) = T_0 e^{-\frac{\bar{\alpha}(1-m)}{LW}l}, \quad u^*(l) = mT^*(l). \quad (3.22)$$

Минимально достижимое производство энтропии с учетом (3.21)

$$\sigma^* = W \left(\frac{1}{m} - 1 \right) \int_{T(L)}^{T_0} \frac{dT}{T} = \frac{W^2 \ln^2 \frac{T_0}{T_0 - \bar{q}/W}}{\bar{\alpha} - W \ln \frac{T_0}{T_0 - \bar{q}/W}} = \bar{\alpha} \frac{(1-m)^2}{m}. \quad (3.23)$$

Отметим, что выражения (3.21), (3.23) не содержат параметров нагреваемого потока, так как температура этого потока $u^*(l)$ связана с $T^*(l)$ условием оптимальности (3.18) и вытекающим из него равенством (3.22).

Термодинамическая реализуемость

Условие $\sigma \geq \sigma^*$ или

$$\sigma = W \ln \frac{T_{0\text{вых}}}{T_{0\text{вх}}} + W_1 \ln \frac{T_{1\text{вых}}}{T_{1\text{вх}}} \geq \bar{\alpha} \frac{(1-m)^2}{m} \quad (3.24)$$

выделяет область реализуемых процессов теплообмена. Все процессы, не отвечающие этому неравенству, не реализуемы (рис. 3.1). На этой границе области реализуемости достигается максимум тепловой нагрузки при фиксированном общем коэффициенте теплообмена и минимум поверхности теплообмена при заданной тепловой нагрузке. Отношение

$$\eta = \frac{\sigma^*}{\sigma} \leq 1$$

характеризует степень термодинамического совершенства теплообмена.

Нетрудно показать (см. [33]), что закон изменения температуры нагреваемого потока (3.22), а значит и минимальное производство энтропии (3.23) может быть достигнуто в противоточном трубчатом

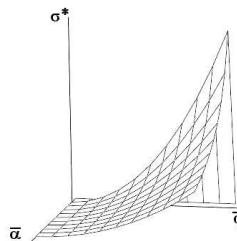


Рис. 3.1: Граница достижимости для двухпоточного теплообменника при $W = 1, T_0 = 370K$.

теплообменнике с неизменным по длине коэффициентом теплообмена α , если водяной эквивалент нагреваемого потока

$$W_1 = \frac{W}{m}, \quad (3.25)$$

а температура этого потока на входе в теплообменник выбрана как (см. (3.5))

$$u(L) = T(L)m = \left(T_0 - \frac{\bar{q}}{W} \right) m. \quad (3.26)$$

Условия (3.25), (3.26) являются *условиями термодинамической согласованности теплообмена*.

Пример. Найдем коэффициент термодинамического совершенства теплообменника, в котором гидродинамика каждого из потоков характеризуется режимом идеального смешения, температура греющего потока на входе $T_0 = 350K$, его водяной эквивалент $W = 10\text{вт}/\text{К}$, коэффициент теплообмена $\bar{\alpha} = 40 \text{ вт}/\text{К}$ и тепловая нагрузка $\bar{q} = 1000 \text{ вт}$ заданы. Минимально возможное производство энтропии σ^* при этих условиях равно в соответствии с (3.23) $0,31 \text{ вт}/\text{К}$.

По формуле (3.29) имеем

$$\sigma = W \ln \frac{T_0 - \bar{q}/W}{T_0} + W_1 \ln \frac{T_0 - \bar{q}/W - \bar{q}/\alpha}{T_0 - \bar{q}/W - \bar{q}/\alpha - \bar{q}/W_1}. \quad (3.27)$$

По условию неотрицательности входной температуры нагреваемого потока

$$W_1 > \frac{\bar{q}}{T_0 - \bar{q}/\alpha - \bar{q}/W} = 4,44 \text{ вт/К}.$$

Первое слагаемое в правой части этого равенства фиксировано и равно $-3,36 \text{ вт/К}$. После раскрытия неопределенности по правилу Лопиталя можно показать, что второе слагаемое в правой части равенства (3.27), уменьшаясь, стремится к значению $4,44 \text{ вт/К}$ при стремлении водяного эквивалента W_1 к бесконечности. Так что для рассматриваемого типа теплообменника показатель эффективности ρ не превосходит значения $0,31/1,08=0,29$. На рис. 3.2 показана зависимость $\rho(W_1)$

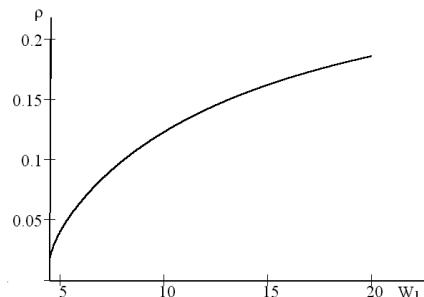


Рис. 3.2: Зависимость показателя термодинамического совершенства теплообменника смешения от водяного эквивалента W_1 .

Многопоточный теплообмен

Расчет сложных систем теплообмена с несколькими охлаждаемыми и нагреваемыми потоками предполагает выбор температур контактирующих потоков, распределение поверхностей теплообмена и тепловых нагрузок. Для решения этой весьма непростой задачи как правило используют эвристические алгоритмы.

Получим оценку снизу для производства энтропии в многопоточной теплообменной системе и соответствующие этой оценке законы изменения температур контактирующих потоков, распределение коэффициентов теплообмена и тепловой нагрузки между теплообменниками. Такая оценка позволит найти показатель η термодинамической эффективности действующей системы, а проектирование системы проводить таким образом, чтобы в максимальной степени приблизить показатели к найденной оценке, а распределения температур и поверхностей контакта к тем, для которых эта оценка достигается.

Постановка задачи. Для определенности будем считать заданными параметры греющих потоков: температуры T_0 на входе в теплообменник и водяные эквиваленты $W(T_0)$. При этом предполагается, что все потоки, имеющие одну и ту же температуру T_0 , объединены в один поток с суммарным водяным эквивалентом

$$W(T_0) = \sum_i g_i c_i,$$

где $g_i(T_0)$ и $c_i(T_0)$ — расход и теплоемкость i -го потока с температурой T_0 .

Зависимость $W(T_0)$ будем считать известной и первоначально для простоты непрерывной. В том случае, когда множество входных температур дискретно, расчетные соотношения претерпят очевидные изменения, которые приведены в конце раздела.

Обозначим через T_{01} и T_{02} минимальное и максимальное значе-

ние температуры T_0 горячих потоков; тепловую нагрузку для потока, имеющего температуру T_0 , как $q(T_0)$, а коэффициент теплопроводности — как $\alpha(T_0)$.

Распределение поверхности контакта между потоками эквивалентно распределению эффективных коэффициентов теплообмена, поэтому будем предполагать фиксированным общий коэффициент теплообмена

$$\bar{\alpha} = \int_{T_{01}}^{T_{02}} \alpha(T_0) dT_0, \quad \alpha(T_0) \geq 0, \quad (3.28)$$

как и суммарную тепловую нагрузку

$$\bar{q} = \int_{T_{01}}^{T_{02}} q(T_0) dT_0. \quad (3.29)$$

Когда T_0 , $W(T_0)$ и \bar{q} заданы, фиксирована и средняя энталпия горячих потоков на выходе системы.

Температуры греющих потоков на выходе из системы теплообмена связаны с температурой на входе и тепловой нагрузкой как

$$T_{\text{вых}}(T_0) = T_0 - q(T_0)/W(T_0). \quad (3.30)$$

Потребуем минимума производства энтропии

$$\bar{\sigma} = \int_{T_{01}}^{T_{02}} \sigma(T_0) dT_0 \rightarrow \min_{u(T, T_0), \alpha(T_0), q(T_0)}, \quad (3.31)$$

где $u(T, T_0)$ — температура холодного потока при контакте с горячим, имеющим входную температуру T_0 и текущую температуру T .

Получение расчетных соотношений. Проведем решение задачи (3.28)–(3.31) в два этапа, на первом из которых будем считать $q(T_0)$ и $\alpha(T_0)$ заданными при всех $T_0 \in [T_{01}, T_{02}]$ и при этих условиях

найдем связь текущих температур нагреваемых и греющих потоков u и T , соответствующих минимуму производства энтропии $\sigma(T_0)$ для греющего потока, имеющего начальную температуру T_0 . На втором этапе найдем такие распределения поверхности контакта и тепловой нагрузки, $\alpha(T_0)$ и $q(T_0)$, которые минимизируют $\bar{\sigma}$ при ограничениях (3.28) и (3.29).

Первая задача уже решена в предыдущем разделе, ее решение приводит к соотношениям (см. (3.21), (3.23)) для каждого значения входной температуры горячего потока:

$$\frac{u(T, T_0)}{T(T_0)} = m(T_0) = 1 - \frac{W(T_0)}{\alpha(T_0)} \ln \frac{T_0}{T_0 - \frac{q(T_0)}{W(T_0)}}, \quad (3.32)$$

$$\sigma^*(T_0) = \alpha(T_0) \frac{(1 - m(T_0))^2}{m(T_0)}. \quad (3.33)$$

Второй этап решения сводится к задаче распределения α и q по условию

$$\bar{\sigma} = \int_{T_{01}}^{T_{02}} \sigma^*[T_0, \alpha(T_0), W(T_0), q(T_0)] dT_0 \rightarrow \min_{\alpha \geq 0, q \geq 0} \quad (3.34)$$

при ограничениях (3.28) и (3.29).

Функция Лагранжа этой задачи имеет вид

$$L = \sigma^*(T_0, \alpha, W, q) - \lambda_1 \alpha(T_0) - \lambda_2 q(T_0),$$

где λ_1 и λ_2 — некоторые константы, не зависящие от T_0 . Условия стационарности L по α и q приводят к равенствам

$$\frac{\partial \sigma^*}{\partial \alpha} = \lambda_1, \quad \frac{\partial \sigma^*}{\partial q} = \lambda_2. \quad (3.35)$$

Для вычисления производных в (3.35) предварительно выпишем производные

$$\frac{\partial m}{\partial \alpha} = \frac{W(T_0)}{\alpha^2(T_0)} \ln \frac{T_0}{T_{\text{вых}}} = \frac{1 - m(T_0)}{\alpha(T_0)},$$

$$\frac{\partial m}{\partial q} = -\frac{1}{\alpha(T_0)T_{\text{вых}}(T_0)}, \quad \frac{\partial \sigma^*}{\partial m} = \alpha(T_0) \frac{m^2 - 1}{m^2}.$$

С учетом этих выражений после несложных выкладок условия (3.35) примут вид

$$\frac{\partial \sigma^*}{\partial \alpha} = -\left(\frac{1-m(T_0)}{m(T_0)}\right)^2 = \lambda_1, \quad (3.36)$$

$$\frac{\partial \sigma^*}{\partial q} = -\frac{m^2(T_0) - 1}{m^2(T_0)T_{\text{вых}}(T_0)} = \lambda_2, \quad (3.37)$$

или

$$T_{\text{вых}}(T_0) = \frac{1-m^2(T_0)}{m^2(T_0)\lambda_2}. \quad (3.38)$$

Из условия (3.36) следует, что при оптимальной организации теплообмена величина m не зависит от T_0 , а значит, как видно из (3.38), одинакова для всех потоков и температура на выходе $T_{\text{вых}}(T_0) = \bar{T}$.

Величина \bar{T} однозначно определена условием (3.29), так как

$$\bar{q} = \int_{T_{01}}^{T_{02}} W(T_0)(T_0 - \bar{T})dT_0. \quad (3.39)$$

Введем обозначения

$$\bar{W} = \int_{T_{01}}^{T_{02}} W(T_0)dT_0, \quad (3.40)$$

$$\bar{T}_0 \bar{W} = \int_{T_{01}}^{T_{02}} T_0 W(T_0)dT_0, \quad (3.41)$$

тогда

$$\bar{T} = \frac{\bar{T}_0 \bar{W} - \bar{q}}{\bar{W}}. \quad (3.42)$$

Таким образом при оптимальной организации многопоточного теплообмена отношения абсолютных температур горячих и холодных потоков в любой точке контакта, как и температуры потоков на выходе из системы должны быть одинаковы.

Чтобы выразить значение m через исходные данные перепишем условие (3.32) в форме

$$\alpha(T_0) = \frac{W(T_0)(\ln T_0 - \ln \bar{T})}{1 - m}. \quad (3.43)$$

По условию неотрицательности $\alpha(T_0)$ должно быть выполнено неравенство $T_0 \geq \bar{T}$. Т.е. в системе теплообмена должны быть использованы только те горячие потоки, температуры которых больше, чем \bar{T} . Если $T_{01} < \bar{T}$, то во всех интегралах в качестве нижнего предела должна фигурировать вместо T_{01} температура \bar{T} .

Интегрируя левую и правую части равенства (3.43) и учитывая, что интегральный коэффициент теплообмена задан, найдем значение m

$$m = 1 - \frac{1}{\bar{\alpha}} \int_{T_{01}}^{T_{02}} W(T_0)(\ln T_0 - \ln \bar{T}) dT_o. \quad (3.44)$$

Так что оптимальное распределение коэффициентов теплообмена

$$\alpha(T_0) = \bar{\alpha} \frac{W(T_0)(\ln T_0 - \ln \bar{T})}{\int_{T_{01}}^{T_{02}} W(T_0)(\ln T_0 - \ln \bar{T}) dT_o}, \quad (3.45)$$

распределение тепловых нагрузок

$$q(T_0) = W(T_0)(T_0 - \bar{T}), \quad (3.46)$$

а минимально-возможное производство энтропии

$$\sigma^* = \bar{\alpha} \frac{(1 - m)^2}{m}. \quad (3.47)$$

Выражение (3.47) при его сравнении с производством энтропии $\bar{\sigma}$ в действующей теплообменной системе, имеющей суммарный коэффициент теплообмена $\bar{\alpha}$, температуры горячих потоков на входе T_0

и соответствующие им водяные эквиваленты $W(T_0)$, энталпию греющих потоков на выходе из системы, равную $\overline{W(T_0)T_{\text{вых}}(T_0)}$, или, что одно и то же, тепловую нагрузку \bar{q} , позволяет оценить степень термодинамического совершенства такой системы как отношение

$$\rho = \frac{\bar{\sigma}^*}{\bar{\sigma}}.$$

Чтобы приблизить характеристики системы к идеальной, нужно распределять потоки отбиаемого тепла и поверхности теплообмена по формулам (3.46), (3.45), а температуры контакта выбирать по условию постоянства отношения температур, равного m , (см. (3.44)). Для этого нужно уменьшать поверхность теплообмена для теплообменников, в которых отношение температур холодного и горячего потоков больше среднего значения по всей системе, и увеличивать для тех теплообменников, где оно меньше среднего. Аналогично, надо увеличивать отбор тепла от тех греющих потоков, температура которых на выходе выше средней выходной температуры по всем греющим потокам.

Учет дискретности температур греющих потоков Как правило, число греющих потоков конечно, а значит множество значений T_0 дискретно. Обозначим их T_{i0} , а соответствующие водяные эквиваленты как W_i . Все полученные выше соотношения остаются справедливыми, так как при их выводе нигде не использовалась операция дифференцирования по T_0 . Нужно лишь заменить интегралы суммами по i . Так,

$$\begin{aligned}\bar{W} &= \sum_i W_i, & \bar{T}_0 \bar{W} &= \sum_i T_{i0} W_i, \\ \bar{\sigma} &= \sum_i \sigma_i(T_{i0}, \alpha(T_{i0}), W_i, q(T_{i0}))\end{aligned}$$

и т.д.

Итоговые формулы для оптимального выбора температуры нагреваемых потоков на выходе системы, тепловых нагрузок, коэффициентов теплообмена, отношения температур контактирующих потоков и минимально возможной диссипации примут вид:

$$\left. \begin{aligned} \bar{T} &= \frac{\sum_i T_{i0} W_i - \bar{q}}{\sum_i W_i}, \\ q^*(T_{i0}) &= W_i(T_{i0} - \bar{T}), \\ \alpha^*(T_{i0}) &= \frac{\bar{\alpha} W_i (\ln T_{i0} - \ln \bar{T})}{\sum_i W_i (\ln T_{i0} - \ln \bar{T})}, \\ m &= 1 - \frac{1}{\bar{\alpha}} \sum_i W_i (\ln T_{i0} - \ln \bar{T}), \\ \bar{\sigma}^* &= \bar{\alpha} \frac{(1-m)^2}{m}, \\ \alpha^*(T_{i0}) = q^*(T_{i0}) = W_i &= 0, \quad T_{i0} \leq \bar{T}. \end{aligned} \right\} \quad (3.48)$$

Уточнение оценки необратимости

При получении оценки $\bar{\sigma}^*$ в качестве исходных данных были использованы температуры и водяные эквиваленты горячих потоков, а холодные потоки надо было выбирать таким образом, чтобы приблизиться к полученной оценке. В реальности может оказаться, что фиксированы расходы и температуры холодных потоков.

Введем для холодных потоков, их водяных эквивалентов и рассчитанных по ним показателей индекс $-$. Те рассуждения, которые были проведены выше, позволяют найти нижнюю границу для производства энтропии в системе, где заданы температуры холодных потоков $T_{1-} \geq T_{i-} \geq T_{2-}$ и их водяные эквиваленты W_{i-} . Приведем

без вывода расчетные соотношения для этого случая:

$$\left. \begin{aligned} \bar{T}_- &= \frac{\sum_i T_{i-} W_{i-} + \bar{q}}{\sum_i W_{i-}}, \\ q^*(T_{i-}) &= W_{i-}(\bar{T}_- - T_{i-}), \\ \alpha^*(T_{i-}) &= \frac{\bar{\alpha} W_{i-} (\ln \bar{T}_- - \ln T_{i-})}{\sum_i W_{i-} (\ln \bar{T}_- - \ln T_{i-})}, \\ m_- &= 1 - \frac{1}{\bar{\alpha}} \sum_i W_{i-} (\ln \bar{T}_- - \ln T_{i-}), \\ \bar{\sigma}_-^* &= \bar{\alpha} \frac{(1 - m_-)^2}{m_-}, \\ \alpha_-^*(T_{i-}) &= q^*(T_{i-}) = W_{i-} = 0, \quad T_{i-} \geq \bar{T}_-. \end{aligned} \right\} \quad (3.49)$$

Если в системе теплообмена фиксированы расходы и температуры как холодных так и горячих потоков, то большее из значений $\bar{\sigma}^*$ или $\bar{\sigma}_-^*$ следует принять за оценку термодинамического совершенства системы.

Термодинамическая реализуемость теплообменных систем

Условие термодинамической реализуемости теплообменной системы с фиксированными суммарным коэффициентом теплопередачи и тепловой нагрузкой примет форму

$$\sum_\nu W_\nu \ln \frac{\bar{T}_\nu}{T_{\nu 0}} \geq \bar{\alpha} \frac{(1 - m)^2}{m}. \quad (3.50)$$

Здесь суммирование в левой части неравенства ведется как по холодным так и по горячим потокам. Любая система теплообмена, не удовлетворяющая неравенству (3.50), не может быть реализована. Это не означает, что могут быть реализованы все системы, удовлетворяющие этому неравенству. Покажем, что в действительности множество реализуемых систем может быть уточнено.

Пример оценки термодинамического совершенства теплообменной системы

На рис. 3.3 изображена система теплообмена, включающая три горячих и три холодных потока. Первым присвоен индекс i , а вторым – индекс j . Температуры потоков на входе и выходе каждого теплообменника в градусах Кельвина показаны на рисунке, там же внутри кружков даны коэффициенты теплопередачи в $\text{кДж}/\text{с.К}$ и для каждого из входных потоков даны водяные эквиваленты W_i W_j , имеющие ту же размерность.

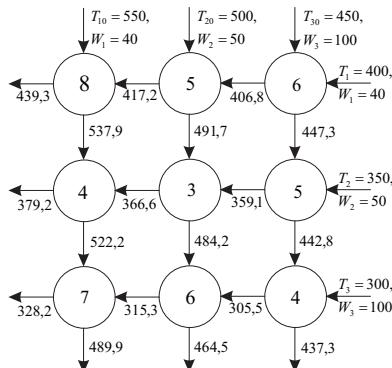


Рис. 3.3: Структура системы многопоточного теплообмена.

При этом принято, что эффективная температура контакта каждого из потоков равна средней из температур этого потока на входе и выходе из теплообменника. При этом условии получены тепловые нагрузки теплообменников q_{ij} в $\text{кДж}/\text{с}$, сведенные в таблицу.

Производство энтропии в такой системе аналогично (3.5) находят как сумму прироста энтропии по всем потокам

$$\sigma = \sum_{i=1}^3 W_i \ln \frac{T_{i\text{вых}}}{T_{i0}} + \sum_{j=1}^3 W_j \ln \frac{T_{j\text{вых}}}{T_{j\text{вх}}} \quad (3.51)$$

Таблица 3.1: Тепловые нагрузки теплообменников q_{ij} .

$j \setminus i$	1	2	3
1	885	416	271.5
2	628.6	375.3	452
3	1290	983.7	549.2

Расчет по этой формуле приводит к значениюю $\sigma = 5,574$ кДж/с.К.

Для термодинамически-оптимальной системы теплообмена с той же суммарной тепловой нагрузкой $\bar{q} = 5851$ кДж/с и коэффициентом теплопередачи $\bar{\alpha} = 48$ кДж/с.К, воспользуемся формулами (3.48).

Найдем оптимальную температуру на выходе для горячих потоков. Получим $\bar{T} = 453,4$ К. Из сравнения этой температуры с температурами горячих потоков на входе следует, что третий поток с температурой 450К следует исключить из системы теплообмена, оптимально перераспределив поверхности теплообмена между первым и вторым горячими потоками. Пересчет \bar{T} для двух горячих потоков при тех же значениях \bar{q} и $\bar{\alpha}$ приводит к $\bar{T}=457,2$ К. Оптимальные значения тепловых нагрузок, для первого и второго потоков, равны $\bar{q}(T_{10})=3712$ кДж/с, $\bar{q}(T_{20})=2140$ кДж/с; оптимальное распределение поверхности теплообмена между этими потоками в соответствии с (3.48) приводит к коэффициентам теплообмена $\bar{\alpha}(T_{10})=29,9$ кДж/с.К, $\bar{\alpha}(T_{20})=18,1$ кДж/с.К. Отношение эффективных температур нагреваемого и греющего потоков в каждом из теплообменников должно быть одинаково и равно $m=0,752$. Минимально возможное производство энтропии в такой системе $\sigma^*=3,93$ кДж/с.К. Для рассматриваемой системы коэффициент термодинамического совершенства $\eta = \frac{\sigma^*}{\sigma} = 0,705$.

Сравнение оптимальной и реальной систем теплообмена позволяет наметить пути усовершенствования последней:

1. Исключить из системы поток с температурой на входе 450 К и за счет этого увеличить площади теплообменников для двух оставшихся потоков, так чтобы суммарный коэффициент теплообмена для первого потока увеличился с 19 до 30, а для второго с 14 до 18 кДж/сК.
2. Распределить площадь теплообмена для каждого из потоков таким образом, чтобы отношение эффективных температур контакта холодного и горячего потоков, измеренных в градусах Кельвина, было одинаково для каждого из них и близко к 0,75. Отметим, что в исходной системе оно различно для каждого из теплообменников и меняется от 0,63 до 0,88.
3. При этом температуры горячих потоков на выходе должны быть близки к 457,2 К.

3.2. Термохимические преобразователи в открытых системах с двумя резервуарами

Рассмотрим систему преобразования тепловой энергии в работу (рис. 3.4), состоящую из двух резервуаров (источников) с температурами T_+ и T_- ($T_+ > T_-$) и рабочего тела, контактирующего с резервуарами и вырабатывающего или получающего извне работу.

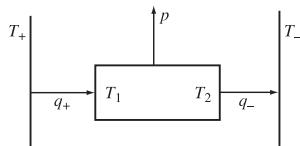


Рис. 3.4: Система преобразования тепла в работу.

Такую систему называют *прямым преобразователем*, если рабочее тело получает тепло от источника с большей температурой

T_+ , часть его передает источнику с меньшей температурой T_- и генерирует работу. Если же рабочее тело получает работу извне, а тепловой поток направлен от холодного источника к горячему, то преобразователь *обратный* (работа \rightarrow теплота).

Прямой преобразователь (тепловая машина)

Обозначим температуры контакта рабочего тела с источниками через T_1 и T_2 , ($T_1 > T_2$); тепловые потоки от горячего и холодного источников — $q_+(T_+, T_1), q_-(T_2, T_-)$; мощность — p . Балансовые соотношения по энергии и энтропии для рабочего тела запишутся как:

$$q_+(T_+, T_1) = q_-(T_2, T_-) + p, \quad (3.52)$$

$$\frac{q_+(T_+, T_1)}{T_1} = \frac{q_-(T_2, T_-)}{T_2}. \quad (3.53)$$

Последнее равенство связано с тем, что энтропия рабочего тела не изменяется и не обратимость процессов внутри рабочего тела не учитывается. Диссипация в системе равна скорости изменения энтропии источников

$$\sigma = \frac{q_-(T_2, T_-)}{T_-} - \frac{q_+(T_+, T_1)}{T_+}. \quad (3.54)$$

Обозначим КПД преобразователя как

$$\eta = \frac{p}{q_+(T_+, T_1)} \quad (3.55)$$

и найдем связь между мощностью p , КПД и расходом тепла q_+ .

Исключим из равенств (3.52), (3.53) q_- . Получим

$$q_- = q_+ \frac{T_2}{T_1}, \quad (3.56)$$

$$q_+ \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = p \rightarrow \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.57)$$

В свою очередь, $T_2 = T_2(q_-, T_-)$, $T_1 = T_1(q_+, T_+)$. С учетом этих зависимостей, и условия (3.56) можно найти связь p с η и q_+ для конкретных законов теплопереноса.

Ньютоно-вские законы теплопереноса.

$$q_+ = \alpha_+(T_+ - T_-), \quad q_- = \alpha_-(T_2 - T_-) \quad (3.58)$$

Получим $T_1 = T_+ - \frac{q_+}{\alpha_+}$, $T_2 = T_- + \frac{q_-}{\alpha_-} = T_- + \frac{q_+}{\alpha_-} \frac{T_2}{T_1}$. Откуда

$$T_2 = \frac{T_-}{1 - \frac{q_+}{\alpha_- T_1}} = \frac{T_-}{1 - \frac{p}{\eta \alpha_- T_1}}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta = \frac{T_-}{T_1 - \frac{p}{\alpha_- \eta}} = \frac{T_-}{T_+ - \frac{p}{\eta \alpha_+} - \frac{p}{\eta \alpha_-}}$$

Таким образом мощность и КПД прямого преобразователя для ньютоно-вских законов теплопереноса (3.58) связаны равенством

$$\frac{(1 - \eta)}{\eta} = \frac{T_-}{T_+ \eta - \frac{p}{\bar{\alpha}}}, \quad \text{где } \bar{\alpha} = \frac{\alpha_+ \alpha_-}{\alpha_+ + \alpha_-}. \quad (3.59)$$

Откуда

$$p(\eta) = \bar{\alpha} \eta \left(T_+ - T_- \frac{1}{1 - \eta} \right) \quad (3.60)$$

Когда η равен КПД Карно обратимой тепловой машины $\eta = \eta_k = 1 - \frac{T_-}{T_+}$, мощность $p(\eta_k) = 0$, так же как и для $\eta = 0$.

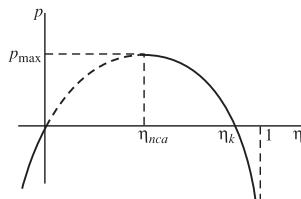


Рис. 3.5: Характер связи между предельной мощностью и КПД преобразователя тепла в работу.

Найдем значение η , для которого мощность прямого преобразователя максимальна, и величину p_{\max} . Нетрудно показать, найдя знак второй производной, что функция $p_{\max}(\eta)$ выпукла вверх (рис. 3.5), так что условие ее стационарности определяет точку максимума

$$\frac{dp}{d\eta} = 0 \rightarrow T_+ - T_- \frac{1}{1-\eta} - \eta T_- \frac{1}{(1-\eta)^2} = 0,$$

откуда с учетом того, что $p > 0$, получим

$$\eta_{nca} = 1 - \sqrt{T_-/T_+}. \quad (3.61)$$

Значение КПД, соответствующее максимуму мощности, не зависит от коэффициентов теплопереноса. Оно было получено Новиковым [61], а позднее Курзоном и Альбурном [56]. Соответствующее этому КПД значение предельной мощности преобразования тепла в работу получим после подстановки в (3.60) η_{nca}

$$p_{\max} = \bar{\alpha}(\sqrt{T_+} - \sqrt{T_-})^2. \quad (3.62)$$

Разрешая уравнение (3.60) относительно η , получим КПД прямого преобразователя тепла в работу в функции мощности

$$\eta(p) = \frac{1}{2} \left(\frac{p}{\bar{\alpha}T_+} + \eta_k \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{p}{\bar{\alpha}T_+} + \eta_k \right)^2 - \frac{p}{\bar{\alpha}T_+}}. \quad (3.63)$$

Пунктирная часть кривой на рис. 3.5 соответствует знаку минус перед квадратным корнем в выражении (3.63). Она реализуется, когда тепловой поток q_+ больше того, который соответствует мощности p_{\max} .

Закон теплопереноса в форме Фурье. В этом случае

$$q_+ = \alpha_+ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_+} \right), \quad q_- = \alpha_- \left(\frac{1}{T_-} - \frac{1}{T_2} \right).$$

С учетом равенства (3.56) получим

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_+} + \frac{q_+}{\alpha_+}, \quad \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_-} - \frac{q_-}{\alpha_-},$$

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta = \frac{\frac{1}{T_+} + \frac{q_+}{\alpha_+}}{\frac{1}{T_-} - \frac{q_+}{\alpha_-}(1 - \eta)}.$$

Таким образом

$$1 - \eta = \frac{\frac{1}{T_+} + \frac{p}{\alpha_+\eta}}{\frac{1}{T_-} - \frac{p}{\alpha_-\eta}(1 - \eta)},$$

а

$$p(\eta) = \frac{\eta \left(\frac{1 - \eta}{T_-} - \frac{1}{T_+} \right) \alpha_- \alpha_+}{\alpha_+ (1 - \eta)^2 + \alpha_-}. \quad (3.64)$$

Эта зависимость аналогична зависимости (3.60) для ньютоновского теплопереноса. Мощность обращается в нуль при $\eta = 0$ и при $\eta = \eta_k$. При некотором $\eta = \eta_0$ она достигает максимума.

Зависимость между мощностью p и потоком тепла, отбираемого от горячего источника q_+ , вытекает из выражений (3.60), (3.64) после замены в них $\eta = \frac{p}{q_+}$. С ростом q_+ мощность первоначально увеличивается, достигает своего максимального значения, а потом падает (рис. 3.6).

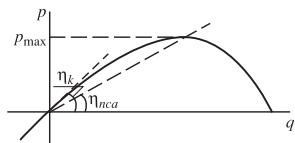


Рис. 3.6: Характер зависимости мощности преобразователя от затрат тепла.

Наклон зависимости $p(q_+)$ в начале координат равен КПД Карно, а наклон отрезка, соединяющего начало координат с точкой максимума, равен η_{nca} . На рис. 3.7 показаны зависимости η_k и η_{nca} от отношения температур источников.

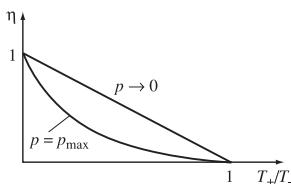


Рис. 3.7: Зависимость КПД тепловой машины от отношения температур источников для максимальной и сколь угодно малой мощности.

После замены в формуле (3.54) q_- через η и q_+ получим связь между КПД преобразования и производством энтропии

$$\eta = \eta_k - \frac{T_- \sigma}{q_+} = \frac{p \eta_k}{p + \sigma T_-}. \quad (3.65)$$

При выводе зависимостей между мощностью и затратами тепла и между мощностью и КПД мы использовали гипотезу внутреннего равновесия рабочего тела, считая производство энтропии в нем равным нулю (см. условие (3.53)). Если в системе имеется производство энтропии, не связанное с теплообменом между рабочим телом и источниками, величина σ будет больше, а следовательно при том же потоке тепла q_+ значения η и мощности p уменьшатся. Так что зависимость $p(q_+)$, построенная на рис. 3.6, представляет собой границу области реализуемости для необратимого преобразования тепловой энергии в работу в открытой системе с двумя резервуарами. Ни одна реальная тепловая машина с ненулевой мощностью не может работать в области, лежащей выше кривой $p(q_+)$, и иметь больший КПД,

чем тот, который соответствует граничным точкам этой области реализуемости. Фактической границей разумных режимов является, естественно, левая ветвь этой зависимости, соответствующая росту p с ростом q_+ .

Отметим одно важное обстоятельство: полученные зависимости не включают в себя уравнения состояния рабочего тела. Они требуют знания только коэффициентов теплообмена. Эти зависимости справедливы не только в случае, когда теплота преобразуется в механическую работу, но и тогда, когда она преобразуется в работу разделения. Вследствие этого в системах разделения, использующих тепловую энергию (*термические системы разделения*) вырабатываемая мощность, а значит и производительность, ограничена. Подробнее оценки предельных возможностей систем разделения рассмотрены в следующей главе.

Обратный преобразователь, работа → теплота (тепловой насос). В этом случае мощность p направлена в систему извне, т.е. при принятых выше допущениях о знаке потоков она отрицательна. Потоки теплоты q_+ и q_- также имеют другой знак, поэтому температура $T_2 < T_-$, а $T_1 > T_+$. Внутреннюю необратимость рабочего тела как и выше не учитываем. В этом случае балансовые соотношения (3.52) и (3.53) остаются в силе, так как изменяются на противоположные знаки правой и левой частей этих равенств. Эффективность системы оценивается *отопительным коэффициентом* теплового насоса

$$r = \frac{|q_+|}{|p|} = \frac{1}{\eta} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} > 1/\eta_k \quad (3.66)$$

Это равенство следует из выражения (3.57).

Для ньютоновских законов теплообмена (3.58), проведя выкладки, аналогичные тем, что были использованы выше для прямого

преобразования теплоты в работу, получим связь между затрачиваемой мощностью и отопительным коэффициентом r в форме

$$r = \frac{T_+ + rp/\bar{\alpha}}{T_+ - T_- + rp/\bar{\alpha}}.$$

При $\bar{\alpha} \rightarrow \infty$ или $p \rightarrow 0$ величина r стремится к $r_0 = 1/\eta_k = \frac{T_+}{T_+ - T_-}$.

Замена r на отношение $|q_+|/|p|$ приводит к зависимости между затрачиваемой мощностью и потоком теплоты

$$|p| = |q_+| \left(1 - \frac{T_-}{T_+ + |q_+|/\bar{\alpha}} \right). \quad (3.67)$$

При фиксированном значении $\bar{\alpha}$ эта зависимость монотонна (рис. 3.8). Отопительный коэффициент всегда больше единицы. При увеличении потока q_+ отопительный коэффициент уменьшается, оставаясь больше единицы.

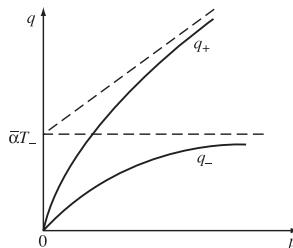


Рис. 3.8: Характер зависимости потоков подаваемого и отбираемого тепла от затрачиваемой мощности.

Обратный преобразователь, работа → холода (холодильник). В ряде случаев целью обратного преобразователя является отбор тепла у холодного источника. Его эффективность в этом случае характеризуют *холодильным коэффициентом*

$$\epsilon = \frac{|q_-|}{p} = \frac{|q_+| - |p|}{|p|} = r - 1. \quad (3.68)$$

После замены в равенстве (3.67) $|q_+| = |q_-| + |p|$, получим связь между мощностью и потоком отбираемого тепла

$$|p| = \frac{|q_-|[\bar{\alpha}(T_+ - T_-) + |q_-|]}{\bar{\alpha}T_- - |q_-|}. \quad (3.69)$$

Условие положительности температуры T_2 приводит к тому, что знаменатель в выражении (3.69) положителен (он равен αT_2), а тепловой поток q_- ограничен ($q_- < \alpha T_-$). Из (3.69) следует, что

$$q_-(p, \bar{\alpha}) = -\frac{1}{2}[\bar{\alpha}(T_+ - T_-) + p] + \sqrt{\frac{[\bar{\alpha}(T_+ - T_-) + p]^2}{4} + \bar{\alpha}T_-p}, \quad (3.70)$$

где p — затрачиваемая мощность. Зависимость $q_-(p)$ показана на рис. 3.8.

Предельные возможности циклов тепловых и холодильных машин

В этом разделе мы рассмотрим циклы преобразователей, в которых рабочее тело периодически изменяет свои параметры во времени или по времени пребывания, циркулируя по замкнутому контуру и поочередно контактируя с источниками. Для оценки предельных возможностей такого преобразователя нужно сформулировать и решить задачу об оптимальной форме изменения параметров рабочего тела, так как в отличие от предыдущей постановки его температура может изменяться по времени или по длине.

Системы с двумя резервуарами

Прямой цикл. Температуры источников T_+ и T_- будем считать фиксированными (т.е. они являются резервуарами). Обозначим температуру источника через $T_n(f)$, где может соответствовать времени или сечению аппарата, и будем считать, что она принимает значения T_+ либо T_- . Если обозначить зависимость теплового потока q от температур источника и рабочего тела как $q(T_n, T)$, то задача о

пределной мощности прямого преобразователя примет форму

$$\bar{p} = \overline{q(T_n, T)} \rightarrow \max_{\begin{array}{l} T_n = (T_+, T_-); \\ T > 0 \end{array}} \left(\frac{\overline{q(T_n, T)}}{T} \right) = 0, \quad (3.71)$$

Это усредненная задача нелинейного программирования с одним условием, связанным с тем, что энтропия рабочего тела за один цикл не изменяется. Одному условию соответствуют два базовых значения температуры рабочего тела T_1 и T_2 , для каждого из которых значение функции Лагранжа $L = q(T_n, T)(1 + \frac{\lambda}{T})$ задачи (3.71) достигает максимума. При этом

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= \arg \max_T q(T_+, T) \left(1 + \frac{\lambda}{T} \right), \\ T_2 &= \arg \max_T q(T_-, T) \left(1 + \frac{\lambda}{T} \right). \end{aligned} \right\} \quad (3.72)$$

Величину λ - множителя выбирают из условия равенства этих максимумов (минимума по λ от максимума L по T)

$$q(T_+, T_1) \left(1 + \frac{\lambda}{T_1} \right) = q(T_-, T_2) \left(1 + \frac{\lambda}{T_2} \right). \quad (3.73)$$

Таким образом независимо от закона теплопередачи цикл предельной мощности в системе с двумя резервуарами состоит из двух изотерм и двух адиабат, так как от T_1 к T_2 температура должна меняться скачкообразно. Оптимальный цикл «похож» на цикл Карно с той разницей, что температура рабочего тела отличается от температур резервуаров.

В том случае, когда закон теплопереноса линеен:

$$q(T_+, T) = \alpha_+(T_+ - T), \quad q(T_-, T) = \alpha_-(T_- - T), \quad (3.74)$$

результаты расчетов по формулам (3.73), (3.74) приводят к соотношениям

$$p_{\max} = \frac{\alpha}{4} \left(\sqrt{T_+} - \sqrt{T_-} \right)^2, \quad (3.75)$$

где

$$\alpha = \frac{4\alpha_+ \alpha_-}{(\sqrt{\alpha_+} + \sqrt{\alpha_-})^2}. \quad (3.76)$$

При этом производство энтропии в системе

$$\sigma = \frac{\alpha}{4} \frac{(\sqrt{T_+} - \sqrt{T_-})^2}{\sqrt{T_+ T_-}}.$$

Для закона теплопередачи Фурье $q = \alpha \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_n} \right)$ предельная мощность тепловой машины, найденная из решения системы (3.73), (3.74), и производство энтропии имеют вид

$$\bar{p}_{\max} = \frac{\alpha}{8} \frac{T_+ - T_-}{T_+ T_-},$$

а

$$\sigma = \frac{\alpha}{16} \left(\frac{1}{T_-} - \frac{1}{T_+} \right)^2.$$

Задача о предельном термическом КПД тепловой машины при заданной мощности p_0 эквивалентна задаче о минимальном производстве энтропии в системе. Так как энтропия рабочего тела за цикл не изменяется, то производство энтропии в системе σ определяется изменением энтропии резервуаров. Мы приходим к постановке

$$\sigma = \left(\frac{\overline{q(T_n, T)}}{T_n} \right) \rightarrow \max \begin{cases} \overline{q(T_n, T)} = p_0, \\ \left(\frac{\overline{q(T_n, T)}}{T} \right) = 0, \\ T_n = \{T_+; T_-\}, T > 0. \end{cases} \quad (3.77)$$

В этой задаче два усредненных условия, следовательно оптимальный цикл может содержать три базовых значения температуры T . Однако, если для $T_n = T_+$ и для $T_n = T_-$ функция Лагранжа, соответствующая задаче (3.77), имеет единственный максимум по T (это почти всегда так), то базовых значений только два. Одно из них (T_1)

соответствует контакту с горячим источником ($T_n = T_+$) другое (T_2) — контакту с холодным источником ($T_n = T_-$). При этом

$$\begin{aligned} T_1 &= \arg \max_T \left[q(T_+, T) \left(\frac{1}{T_+} + \lambda + \frac{\mu}{T} \right) - \lambda p_0 \right], \\ T_2 &= \arg \max_T \left[q(T_-, T) \left(\frac{1}{T_-} + \lambda + \frac{\mu}{T} \right) - \lambda p_0 \right]. \end{aligned} \quad (3.78)$$

Значения функции Лагранжа в этих базовых точках одинаковы (минимум по λ)

$$q(T_+, T_1) \left(\frac{1}{T_+} + \lambda + \frac{\mu}{T_1} \right) = q(T_-, T_2) \left(\frac{1}{T_-} + \lambda + \frac{\mu}{T_2} \right). \quad (3.79)$$

Кроме того, выполнены усредненные ограничения задачи (3.77)

$$\begin{aligned} \gamma q(T_+, T_1) + (1 - \gamma) q(T_-, T_2) &= p_0, \\ \gamma \frac{q(T_+, T_1)}{T - 1} + (1 - \gamma) \frac{q(T_-, T_2)}{T_2} &= 0. \end{aligned} \quad (3.80)$$

Уравнения (3.78)–(3.80) позволяют найти пять неизвестных (T_1, T_2, λ, μ и γ). Значение множителя γ , равного доле времени контакта рабочего тела с горячим источником, удовлетворяет неравенству $0 < \gamma < 1$.

Для ньютоновского закона теплопередачи решение задачи (3.77) приводит к следующим результатам

$$\begin{aligned} \eta_{\max} &= \max \frac{p_0}{\gamma q(T_+, T_1)} = 1 - \frac{1}{2T_+} \left(T_+ + T_- - \frac{4p}{\alpha} - \right. \\ &\quad \left. - \sqrt{(T_+ - T_-)^2 + \left(\frac{4p}{\alpha} \right)^2 - 8 \frac{p}{\alpha} (T_+ + T_-)} \right), \end{aligned} \quad (3.81)$$

где α выражается равенством (3.76). Нетрудно проверить, что при $p \rightarrow 0$ величина η_{\max} стремится к КПД Карно, а при $p \rightarrow p_{\max}$ она стремится к значению термического КПД, найденного Новиковым,

Курзоном и Альбурном,

$$\eta_{HKA} = 1 - \sqrt{\frac{T_-}{T_+}}.$$

Оптимальные продолжительности контакта с горячим и холодным источниками относятся друг к другу, как

$$\frac{\gamma}{1-\gamma} = \sqrt{\frac{\alpha_-}{\alpha_+}}. \quad (3.82)$$

Обратные циклы

В обратных циклах холодильников и тепловых насосов механическая работа подводится к системе, за счет чего теплота отбирается от холодного и передается горячему источнику. Отличие холодильного цикла от цикла теплового насоса заключается в том, что в первом случае оценкой экономичности служит холодильный коэффициент ϵ , равный отношению потока отбираемого у холодного источника теплоты к подводимой мощности

$$\epsilon = \frac{(1-\gamma)q(T_-, T)}{p_0}, \quad (3.83)$$

а во втором случае КПД теплового насоса (отопительный коэффициент)

$$r = \frac{\gamma q(T_+, T)}{p_0} \quad (3.84)$$

— отношение потока теплоты, передаваемой горячему источнику, к затрачиваемой мощности. Из энергетического баланса следует, что $r = 1 + \epsilon$, поэтому достаточно найти предельное значение холодильного коэффициента.

Нетрудно показать, что предельному значению значению холодильного коэффициента соответствует при заданной средней мощности p_0 минимальное значение производства энтропии в системе. Получим задачу, совпадающую с задачей (3.77) с той разницей, что

температура рабочего тела не должна принадлежать отрезку $[T_-, T_+]$. При контакте с холодным источником $T < T_-$, а при контакте с горячим $T > T_+$. Последовательность решения этой задачи совершенно аналогична задаче (3.77), поэтому приведем результат решения для линейного закона теплопереноса:

$$\epsilon = \frac{1}{2p_0} \left(\sqrt{p_0^2 + \frac{\alpha(T_+ + T_-)}{2} p_0 + \frac{\alpha^2(T_+ - T_-)^2}{16}} - p_0 - \frac{\alpha(T_+ - T_-)}{4} \right). \quad (3.85)$$

Здесь, как и ранее, α вычисляется по (3.76). В статье [27] рассмотрена та же задача для других законов теплопередачи.

3.3. Системы с несколькими резервуарами

Для задачи с числом источников, большим двух целесообразно решать задачу о цикле с заданной мощностью и минимальной диссипацией энергии. **Предельная мощность тепловой машины.** Обозначим температуры источников через T_{i0} , а тепловой поток от i -го источника к рабочему телу через $u_i q_i(T_{i0}, T)$. Функции контакта $u_i(t)$, как и температура $T(t)$ подлежат оптимальному выбору в задаче

$$\bar{p} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_i u_i q_i(T_{i0}, T) dt \rightarrow \max \sqrt{\frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{\sum_i u_i q_i(T_{i0}, T)}{T} dt} = \bar{\sigma} \quad (3.86)$$

$$u_i = [0; 1], \quad T > 0.$$

Среднюю скорость изменения энтропии рабочего тела будем первоначально считать параметром. При фиксированной продолжительности процесса τ множители $\frac{1}{\tau}$ перед интегралами могут быть опущены, однако в дальнейшем будет рассматриваться задача, в которой τ стремится к бесконечности, в этом случае усреднение потока

теплоты и скорости изменения энтропии рабочего тела необходимо. Функции q_i монотонно уменьшаются по T и увеличиваются по T_{i0} . При равенстве температур рабочего тела и источника эти функции равны нулю.

Условия оптимальности задачи (3.86), как усредненной задачи НП примут форму

$$L = \sum_{i=1}^n u_i q_i(T_{i0}, T) \left(1 - \frac{\lambda}{T}\right) \rightarrow \max_{u_i, T} \min_{\lambda} .$$

С учетом того, что функции контакта u_i входят в L линейно, получим

$$u_i^* = \begin{cases} 1, & \text{если } \operatorname{sign} q_i = \operatorname{sign} \left(1 - \frac{\lambda}{T}\right), \\ 0, & \text{если } \operatorname{sign} q_i = -\operatorname{sign} \left(1 - \frac{\lambda}{T}\right). \end{cases} \quad (3.87)$$

Таким образом, с учетом свойств функций q_i тело должно контактировать со всеми источниками, у которых $T_{i0} > T$, если $T > \lambda$, получая теплоту от «горячих» источников, и контактировать со всеми источниками, у которых $T_{i0} < T$, отдавая теплоту, когда $T < \lambda$. Если в некоторый момент времени рабочее тело контактирует с i -м источником и $T_{i0} > T$, то оно контактирует с любым j -м источником, у которого $T_{j0} > T_{i0}$. То же касается отдачи теплоты. Далее будем полагать, что $T_{j0} > T_{i0}$, если $j > i$.

Условия оптимальности контакта (3.87) разбивают множество источников на два подмножества («горячих» и «холодных»). Границей между ними служит величина λ , зависящая от $\bar{\sigma}$.

Обозначим $q^+(T)$ суммарный тепловой поток при подводе, а $q^-(T)$ — то же при отводе теплоты от рабочего тела:

$$q^+(T) = \sum_i q_i^+(T_{i0}, T), \quad q^-(T) = \sum_i q_i^-(T_{i0}, T).$$

В свою очередь, для i -го источника потоки подвода и отвода тепла

$$q_i^+ = \frac{1}{2}(q_i + |q_i|), \quad q_i^- = \frac{1}{2}(q_i - |q_i|)$$

(см. рис. 3.9).

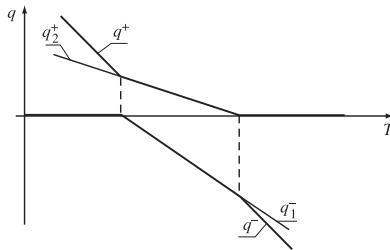


Рис. 3.9: Зависимость потоков теплоты (q^+ и q^-) в от температуры рабочего тела.

Оптимальные значения температуры рабочего тела при подводе и отводе теплоты обозначим через $T_+ > \lambda$ и $T_- < \lambda$ соответственно. Так как эти значения являются базовыми в усредненной задаче оптимизации (3.86), то для каждого из них функция Лагранжа L достигает максимума, откуда следуют в предположении гладкости функций q^+ и q^- по температурам рабочего тела равенства

$$\begin{aligned} \frac{\partial L^+}{\partial T^+} &\Rightarrow \frac{dq^+}{dT_+} - \frac{\lambda}{T_+} \left(\frac{dq^+}{dT_+} - \frac{q^+}{T_+} \right) = 0, \\ \frac{\partial L^-}{\partial T^-} &\Rightarrow \frac{dq^-}{dT_-} - \frac{\lambda}{T_-} \left(\frac{dq^-}{dT_-} - \frac{q^-}{T_-} \right) = 0, \\ L^+(\lambda, T_+) &= L^-(\lambda, T_-) \rightarrow q^+(T_+) \left(1 - \frac{\lambda}{T_+} \right) = \\ &= q^-(T_-) \left(1 - \frac{\lambda}{T_-} \right). \end{aligned} \tag{3.88}$$

Условия (3.88) определяют λ, T_+ и T_- , ограничение на среднюю интенсивность изменения энтропии рабочего тела позволяет найти до-

ли времени τ , в течении которых происходит его нагрев и охлаждение

$$\left. \begin{aligned} \gamma_+ \frac{q^+(T_+)}{T_+} + \gamma_- \frac{q^-(T_-)}{T_-} &= \bar{\sigma}, \\ \gamma_+ + \gamma_- = 1; \quad \gamma_+ \geq 0; \quad \gamma_- \geq 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.89)$$

Функции $q^+(T)$ и $q^-(T)$ испытывают изломы в точках T_{i0} , поэтому, если T_+^* или T_-^* совпадают с температурой одного из резервуаров, то уравнения (3.88) неприменимы. В этом случае левая часть соответствующего уравнения имеет разрыв при $T = T^*$, причем меняет знак в этой точке, а оптимальная температура равна температуре резервуара.

Чтобы исследовать зависимость оптимального решения задачи (3.86) от изменения $\bar{\sigma}$, перепишем ее как

$$\bar{p} = \gamma_+ q^+(T_+) + \gamma_- q^-(T_-) \rightarrow \max \left/ \gamma_+ \frac{q^+(T_+)}{T_+} + \gamma_- \frac{q^-(T_-)}{T_-} = \bar{\sigma} \right.$$

и, исключая T_+ и T_- , построим зависимости $\sigma_+(q^+)$ и $\sigma_-(q^-)$, где $\sigma_+ = \frac{q^+}{T_+}$ и $\sigma_- = \frac{q^-}{T_-}$. Первая из этих функций определена при $q^+ > 0$ (нагрев рабочего тела), а вторая при $q^- < 0$ (см. рис. 3.10). Зависимость мощности тепловой машины \bar{p}^* (среднего потока теплоты) от среднего приращения энтропии рабочего тела представляет собой выпуклую оболочку функции $q(\sigma)$, равной σ^+ при $q > 0$ и σ^- при $q < 0$.

На рис. 3.10 зависимость $q(\sigma^+)$ обозначена через Γ , а $q(\sigma^-)$ — через X . Выпуклая оболочка $q(\sigma)$ представляет собой общую касательную Γ и X , и совпадает с $q(\sigma)$ за пределами отрезка, расположенного между точками касания σ_1 и σ_2 . Так, что за пределами этого отрезка базовое решение единственно ($\gamma_- = 0$ при $\bar{\sigma} > \sigma_2$ и $\gamma_+ = 0$ при $\bar{\sigma} < \sigma_1$). В противном случае базовых значений температуры рабочего тела два, одно из них, T_+ , соответствует $\bar{\sigma} = \sigma_2$, другое, T_- , соответствует $\bar{\sigma} = \sigma_1$. При $\sigma_1 < \bar{\sigma} < \sigma_2$ базовые значения

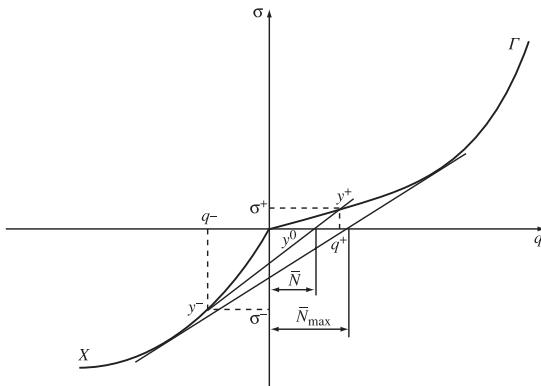


Рис. 3.10: Зависимость производства энтропии от теплового потока и ее выпуклая оболочка.

температуры не меняются, а меняются лишь γ_+ и γ_- , доли времени нагрева и охлаждения рабочего тела.

Особенно важен случай, когда $\bar{\sigma} = 0$, что соответствует циклическому изменению состояния рабочего тела в тепловой машине. В этом случае из условий (3.88), (3.89) следует, что для любых законов теплопередачи выполнено требование $\gamma_+(\lambda - T_-) = \gamma_-(T_+ - \lambda)$, причем отношение температур рабочего тела в полуциклах нагрева и охлаждения равно

$$\frac{T_-}{T_+} = \frac{dq^+}{dT_+} \left(\frac{dq^-}{dT_-} - \frac{q^-}{T_-} \right) / \frac{dq^-}{dT_-} \left(\frac{dq^+}{dT_+} + \frac{q^+}{T_+} \right). \quad (3.90)$$

В свою очередь,

$$\frac{dq^+}{dT_+} : \frac{dq^-}{dT_-} = \frac{q^-(T)}{T_-^2} : \frac{q^+(T)}{T_+^2}. \quad (3.91)$$

Условия (3.90), (3.91) определяют базовые значения температуры рабочего тела в том случае, когда оно поочередно нагревается и охлаждается.

Глава 4

Оптимизационная термодинамика процессов массопереноса

4.1. Процессы массообмена с минимальной необратимостью

Рассмотрим процесс необратимого массообмена, в котором от одного потока к другому передается одно вещество. Задача о минимальной необратимости этого процесса при заданной средней интенсивности массопереноса примет вид

$$\sigma = \int_0^L \frac{g(c_1, c_2)}{T} (\mu_1(c_1) - \mu_2(c_2)) dl \rightarrow \min \quad (4.1)$$

при условиях

$$\int_0^L g(c_1, c_2) dl = \bar{g}; \quad (4.2)$$

$$\frac{d(G_1 c_1)}{dl} = \frac{dN_1}{dl} = -g(c_1, c_2); \quad N_1(0) - N_1^0. \quad (4.3)$$

Минимум ищется посредством выбора закона изменения концентрации $c_2(l)$. (В (4.1) через $\mu_i(c_1)$ обозначена зависимость химического потенциала i -го потока от концентрации в нем перераспределяемого вещества.)

Условия минимальной необратимости процесса массообмена вытекают из решения задачи (4.1)–(4.3) (см. (2.68)). Они могут быть сформулированы следующим образом: *в процессе массообмена с минимальной необратимостью в любом сечении l отношение производных потока g и химического потенциала μ_2 по концентрации c_2 пропорционально отношению квадрата потока g к температуре:*

$$\frac{\partial g / \partial c_2}{\partial \mu_2 / \partial c_2} = \xi \frac{g^2}{T}. \quad (4.4)$$

Коэффициент пропорциональности ξ в (4.4) зависит от величины \bar{g} в условии (4.2).

Для конкретной кинетики $g(c_1, c_2)$ условия (4.4) позволяют найти связь между c_1 и c_2 при оптимальной организации массопереноса. Например, если

$$g = k \left(\frac{\mu_1(c_1)}{T} - \frac{\mu_2(c_2)}{T} \right),$$

то из (4.4) следует

$$\mu_1(c_1) - \mu_2(c_2) = const. \quad (4.5)$$

При постоянных температуре и давлении это условие приводит к равенству

$$c_1(l)/c_2(l) = const \quad (4.6)$$

и постоянству потока $g(c_1, c_2)$ для любого l .

Для закона массопереноса вида $g = k(c_1(l) - c_2(l))$, производные

$$\frac{\partial g / \partial c_2}{\partial c_2} = -k; \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} = \frac{RT}{c_2}.$$

После их подстановки в (4.4) получим

$$(c_1(l) - c_2(l))^2 / c_2(l) = const. \quad (4.7)$$

При массообмене между фазами движущую силу процесса выражают как разность между концентрацией перераспределяемого

компонент в одной из фаз c_1 и равновесной концентрацией $c_1^p(c_2)$, нелинейно зависящей от концентрации c_2 того же компонента в другой фазе. В этом случае вместо концентрации c_2 в условия (4.6) или (4.7) подставляют c_1^p .

Пример. Пусть условия оптимальности необратимого массопереноса имеют вид (4.6). В силу постоянства потока $g = \bar{g}/L$ из (4.3) следует:

$$c_1^*(l) = c_1^0 - \frac{\bar{g}}{rL}; \quad c_1^{p*}(l) = \frac{c_1^*(l)}{M},$$

где через M обозначена правая часть (4.6). Подставляя c_1^* и c_1^{p*} в выражение для потока массы и учитывая постоянство этого потока, получим

$$\frac{k}{T}(\mu_1(c_1^*) - \mu_1(c_1^{p*})) = \frac{\bar{g}}{L},$$

или $kR \ln M = \bar{g}/L$, откуда $M = \exp [\bar{g}/(kLR)]$.

Принимая линейную зависимость $c_1^p(c_2) = ac_2 + b$, где a, b — некоторые постоянные, определяемые обработкой экспериментальных данных по равновесию, найдем оптимальный профиль

$$c_2^*(l) = \frac{c_1^0 r L - \bar{g} l}{a r L} \exp [-\bar{g}/(kLR)] - \frac{b}{a}.$$

4.2. Минимальные затраты энергии на разделение в необратимом процессе

Самую значительную часть энергии человечество тратит на процессы разделения. Эти процессы очень разнообразны по характеру используемой энергии и по конструктивному исполнению. Абсорбционно- и адсорбционно-десорбционные циклы, ректификация, выпарка, сушка и др. используют тепловую энергию (их называют термическими); при центрифугировании, мембранным разделении и пр. используют механическую энергию.

На разделение нефти тратится примерно шесть процентов заключенной в ней энергии. Бошнякович [3] указывал, что наибольшие потери энергии приходятся в промышленности на химические и металлургические процессы.

Оценку минимальной энергии, необходимой для разделения смеси того или иного состава, можно получить с помощью методов обратимой термодинамики, однако эти оценки очень грубы, они не учитывают кинетических факторов (законов и коэффициентов тепло и массопереноса, производительности установки и др.).

Оценки оптимизационной термодинамики не только количественно, но и качественно отличаются от обратимых. Так, для «бедных» смесей, в которых концентрация одного из компонентов близка к единице, обратимая оценка затрат энергии стремится к нулю. Необратимая же оценка стремится к конечному пределу, зависящему от кинетики процессов массопереноса. Этот факт находит подтверждение в реальных аппаратах, где для «бедных» смесей, например, разделения изотопов урана, фактические затраты энергии превосходят их обратимые оценки в сотни тысяч раз [73]. Для термических процессов разделения учет факторов необратимости не только позволяет получить оценку минимальных затрат теплоты, но и найти термодинамический предел производительности процесса.

Работа разделения в изотермическом необратимом процессе

Допущения и постановка задачи. Рассмотрим первоначально обратимый изотермический процесс разделения и будем предполагать, что смесь и ее компоненты близки по своим свойствам к идеальным газам или идеальным растворам, так что химический потенциал i -го компонента может быть записан в форме

$$\mu_i(T, P, C_i) = \mu_{0i}(T, P) + RT \ln i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.8)$$

где C_i — концентрация i -го компонента. Если температура и давление в системе до и по окончанию процесса разделения не изменились, и она адиабатически изолирована (тепло к системе не подводится и не отводится), то работа разделения в такой системе при сколь угодно медленном протекании процесса равна изменению ее энергии Гиббса, т.е. для одного моля смеси суммарному приращению химических потенциалов [3]. Она может быть выражена через вектор начальных концентраций $C_0 = (C_{01}, \dots, C_{0i}, \dots)$ и векторы концентраций смеси в емкостях, куда она поступила после разделения $C_1 = (C_{11}, \dots, C_{1i}, \dots)$ и $C_2 = (C_{21}, \dots, C_{2i}, \dots)$.

Обозначим через γ — долю смеси, поступившую в первую, а через $(1 - \gamma)$ — во вторую емкость. Тогда изменение энергии равно

$$\Delta A_0 = \sum_{i=1}^n [(\gamma C_{1i} \mu_i(T, P, C_{1i}) + (1 - \gamma) C_{2i} \mu_i(T, P, C_{2i}) - C_{10} \mu_i(T, P, C_{0i})]. \quad (4.9)$$

Если в (4.9) подставить выражения для химических потенциалов и учесть, что для любого компонента справедливы условия материального баланса

$$\gamma C_{1i} + (1 - \gamma) C_{2i} = C_{0i}, \quad (4.10)$$

то слагаемые μ_{0i} , зависящие от температуры и давления, сократятся и выражение (4.9) примет вид

$$\Delta A_0 = RT \sum_{i=1}^n (\gamma C_{1i} \ln C_{1i} + (1 - \gamma) C_{2i} \ln C_{2i} - C_{0i} \ln C_{0i}). \quad (4.11)$$

Аналогичное выражение получим при разделении смеси не на две, а на n частей. При полном разделении, когда в каждую из емкостей будет собран один компонент, его доля $\gamma_i = C_{0i}$, концентрация $C_{ii} =$

1, из формулы (4.11) получим работу разделения смеси на чистые компоненты в обратимом процессе

$$A_0 = RT \sum_{i=1}^n C_{0i} \ln C_{0i}. \quad (4.12)$$

Из сравнения (4.11), (4.12) следует, что обратимая работа неполного разделения равна разнице между работой полного разделения исходной смеси и средней с весами γ и $(1 - \gamma)$ обратимой работе полного разделения смеси в емкостях 1 и 2

$$\Delta A_0 = A_0 - \gamma A_{01} - (1 - \gamma) A_{02}. \quad (4.13)$$

Найденные таким образом затраты энергии на разделение представляют оценку снизу фактических затрат. Для разделения смеси из двух компонентов (бинарной) эта оценка зависит от концентрации С одного из них в исходной смеси так, как показано на рис. 4.1 (кривая A_r^0).

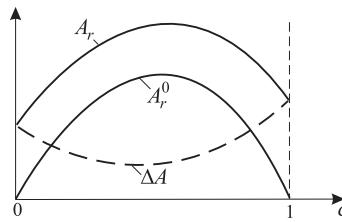


Рис. 4.1: Обратимая A_r^0 и необратимая A_r оценки минимальной работы разделения бинарной смеси в функции концентрации ключевого компонента

Пример 1: Подсчитаем обратимые затраты энергии на разделение трех молей бинарной смеси с начальными концентрациями $C_{01} = 0,2$ и $C_{02} = 0,8$ $T = 300^0K$ на две части, в одной из которых концентрация первого компонента C_{11} равна 0,1, а в другой

$C_{21} = 0,9$. По условиям материального баланса найдем $\gamma = 0,875$ и с учетом того, что концентрации второго компонента до разделения и после него определены как $C_{j2} = 1 - C_{j1}, j = 0, 1, 2$, а величина универсальной газовой постоянной $R = 8,29 \text{ дж./моль К}$, получим по формулам (4.12), (4.13), умножив мольную работу разделения на три, $\Delta A_0 = 1321 \text{ дж}$. Обратимая работа разделения на чистые компоненты составит $A_0^0 = 3745 \text{ дж}$.

Если процесс характеризуется сколь угодно большими коэффициентами массопереноса, то он может протекать обратимо и при конечной продолжительности. В этом случае, поделив обратимую оценку затрат энергии на продолжительность процесса, мы можем подсчитать обратимую оценку мощности, затрачиваемой на разделение.

Полученные таким образом оценки никак не учитывают кинетических факторов (коэффициентов тепло и массопереноса, интенсивности потоков). Они зависят лишь от составов смеси до и после разделения. Учет этих факторов приводит к необратимости процессов, а следовательно к росту энергетических затрат.

Действительно, работа разделения в изотермическом процессе для адиабатически изолированной системы может быть выражена по формуле Стодолы [3] через обратимую работу A_0 и прирост энтропии системы ΔS , как

$$A = A_0 + T\Delta S = A_0 + \delta A. \quad (4.14)$$

Следовательно, чтобы оценить затраты энергии на разделение, нужно найти минимальный прирост энтропии при заданной продолжительности процесса, коэффициентах тепло и массообмена и воспользоваться формулой (4.14).

Рассмотрим расчетную систему, состоящую из резервуара с исходной смесью, m подсистем, куда направляются потоки после раз-

деления, и устройства, которое реализует процесс разделения (будем называть его рабочее тело).

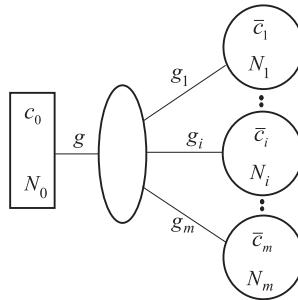


Рис. 4.2: Разделение смеси с заданной концентрацией на m потоков.

Рабочее тело получает извне энергию в той или иной форме и создает потоки вещества. Будем предполагать, что состав исходной смеси и состав смеси в каждой j -ой подсистеме, общее число молей N_0 , подлежащее разделению, и число молей N_j , поступающих в каждую емкость, как и продолжительность процесса τ заданы и удовлетворяют условиям материального баланса (4.10). Движущей силой, создающей потоки вещества, является разность химических потенциалов между рабочим телом и резервуаром исходной смеси и между рабочим телом и подсистемами. Для простоты будем рассматривать только одну первую подсистему, обозначив разности химических потенциалов для i -го вещества как $\Delta\mu_{0i} = (\mu_{0i} - \mu_{0i}^p)$, $\Delta\mu_{1i} = (\mu_{1i}^p - \mu_{1i})$. Здесь индексом « p » отмечены химические потенциалы рабочего тела на границах его контакта с резервуаром и подсистемой. Прирост энтропии, связанный с созданием потока из резервуара в первую подсистему, равен

$$\Delta S_1 = \frac{1}{T} \int_0^\tau \sum_{i=1}^n (g_{i0}^1 \Delta\mu_{0i} + g_{i1} \Delta\mu_{1i}) dt. \quad (4.15)$$

Параметры рабочего тела за цикл не изменяются, так что

$$\int_0^\tau g_{i0}^1 dt = \int_0^\tau g_{i1} dt. \quad (4.16)$$

Общее количество i -го вещества, переданного за время τ в первую подсистему, задано и равно произведению числа молей $N_1(\tau)$ на концентрацию $C_{1i}(\tau)$.

Оптимальное решение. Задача о минимуме ΔS при условиях (4.16) по $g_{0i}^1 \geq 0$, $g_{1i} \geq 0$, в общем случае оказывается задачей оптимального управления, так как μ_1 зависит от вектора концентраций C смеси в подсистеме, а тот в свою очередь изменяется в зависимости от состава и интенсивности потока $g_1(t)$. Однако эта задача существенно облегчается в том распространенном случае, когда разности химических потенциалов $\Delta\mu_{0i}$ и $\Delta\mu_{1i}$ однозначно связаны с потоками g_{0i}^1 и g_{1i} соответственно. Во всех случаях, когда процессы близки к равновесию, такая зависимость существует и линейна.

Пусть $\Delta\mu_{0i} = \varphi_{0i}(g_{0i})$, $\Delta\mu_{1i} = \varphi_{1i}(g_{1i})$, тогда задача (4.15), (4.16) распадается на $2m$ задач вида

$$\Delta S_{\nu i} = \frac{1}{T} \int_0^\tau \sigma_{\nu i}(g_{\nu i}) dt \rightarrow \min \left/ \begin{array}{l} \int_0^\tau g_{\nu i} dt = N_1(\tau) C_{1i}(\tau) \\ \nu = 0, 1, \quad i = 1, 2, \dots, n, \end{array} \right. \quad (4.17)$$

где $\sigma_{\nu i} = g_{\nu i} \varphi_{\nu i}(g_{\nu i})$ — функция, определяющая диссипацию (она равна производству энтропии, умноженному на температуру T).

Задачи (4.17) являются усредненными задачами нелинейного программирования (см.[16]). Их оптимальное решение $g_{\nu i}^*$ либо постоянно и равно

$$g_{\nu i}^* = g_{1i}^* = \frac{N(\tau) C_i(\tau)}{\tau}, \quad (4.18)$$

либо переключается на отрезке $(0, \tau)$ между двумя значениями, которые называют базовыми. Последний вариант соответствует слу-

чаю, когда в точке $g_{\nu i}^*$, найденной из равенств (4.18), выпуклая оболочка функции $\sigma_{\nu i}(g_{\nu i})$ оказывается строго ниже графика этой функции.

Если зависимость $\sigma_{\nu i}$ выпукла вниз (в большинстве случаев это так), то оптимальный расход $g_{\nu i}$ постоянен. Найдем вторую производную σ по g (индексы опускаем для простоты записи), условие ее неотрицательности гарантирует постоянство расхода в оптимальном процессе

$$\sigma''(g) = 2\varphi'(g) + g\varphi''(g) \geq 0. \quad (4.19)$$

Первое слагаемое в этом выражении всегда положительно, так как разность химических потенциалов является движущей силой для процесса массопереноса и монотонно связана с потоком. Для подавляющего большинства законов массопереноса неравенство (4.19) выполнено. В частности, оно выполнено, если поток массопереноса пропорционален разности химических потенциалов в любой степени $k > 0$.

Рассмотрим онзагеровский случай, когда поток массопереноса линейно зависит от разности химических потенциалов для всех i, ν . В этом случае

$$g_{\nu i} = \alpha_{\nu i} \Delta \mu_{\nu i} \Rightarrow \varphi_{\nu i} = \frac{g_{\nu i}}{\alpha_{\nu i}}. \quad (4.20)$$

Условия (4.19) здесь очевидно выполнены и оптимальные интенсивности потоков удовлетворяют равенствам (4.18).

Для любого непереключательного решения минимальный прирост энтропии равен

$$\Delta S^{\min} = \sum_{i,\nu} \Delta S_{\nu i}^{\min} = \frac{\tau}{T} \sum_{i,\nu} \sigma_{\nu i} \left(\frac{N(\tau) C_i(\tau)}{\tau} \right), \quad (4.21)$$

а минимальная работа разделения

$$A_{\min} = A_0 + \tau \sum_{i,\nu} \sigma_{\nu i} \left(\frac{N C_i(\tau)}{\tau} \right). \quad (4.22)$$

Так как оптимальные значения потоков определены через заданные начальное и конечное состояние системы, то их подстановка в зависимости $\sigma_{ji}(g_{ji})$ позволяет конкретизировать оценку (4.22).

Для процесса, протекающего в окрестности равновесия, когда потоки подчиняются кинетике Онзагера (4.20), из (4.22) следует, что

$$A_{\min} = A_0 + \tau \sum_{i=1}^n g_i^2 \left(\frac{1}{\alpha_{0i}} + \frac{1}{\alpha_{1i}} \right) = A_0 + \frac{N^2}{\tau} \sum_{i=1}^n \frac{C_i^2(\tau)}{\bar{\alpha}_i}, \quad (4.23)$$

где

$$\bar{\alpha}_i = \frac{\alpha_{0i}\alpha_{1i}}{\alpha_{0i} + \alpha_{1i}} \quad (4.24)$$

эквивалентный коэффициент массопереноса по i -му компоненту.

Оценка снизу для средней мощности разделения

$$p_{\min} = \frac{A_{\min}}{\tau} = p_0 + g^2 \sum_{i=1}^n \frac{C_i^2(\tau)}{\bar{\alpha}_i}, \quad (4.25)$$

где

$$A_0 = NRT \sum_{i=1}^n [C_i(\tau) \ln C_i(\tau) - C_i \ln C_i], \quad p_0 = \frac{A_0}{\tau}. \quad (4.26)$$

Отметим, что подсчитанная по формуле (4.23) необратимая оценка работы разделения разрывна. Она равна нулю для случая, когда концентрации всех продуктов кроме одного нулевые, но при сколь угодно малой концентрации любого другого продукта (для «бедных» смесей), принимает конечное значение. Это объясняет тот факт, что разница между обратимыми оценками и реальными затратами энергии для таких смесей особенно велика.

Если система содержит не одну, а несколько выделяемых подсистем, то оценка для минимальной работы равна сумме оценок для каждой j -й подсистемы:

$$A_{\min} = \sum_{j=1}^m A_{\min}^j, \quad p_{\min} = \sum_{j=1}^m p_{\min}^j. \quad (4.27)$$

При этом работа разделения в обратимом процессе

$$\begin{aligned} A_r^0(C_0, \bar{C}) &= RT \left[\sum_{j=1}^m N_j \sum_i \bar{C}_{ji} \ln \bar{C}_{ji} - N_0 \sum_i C_{0i} \ln C_{0i} \right] = \\ &= A_{r0}^0(C_0, N_0) - \sum_{j=1}^m A_{rj}^0(\bar{C}_j, N_j). \end{aligned} \quad (4.28)$$

Она равна разности обратимой работы разделения на чистые компоненты исходной смеси и смеси в каждой из подсистем.

Для оценки снизу той же работы в необратимом случае будем как и выше предполагать потоки g_j с составляющими g_{ij} пропорциональными разнице химических потенциалов подсистемы и рабочего тела с коэффициентом α_{ij} . В этом случае по условию минимальной диссипации минимуму работы разделения соответствует постоянство потоков, так что

$$g_{ij} = \frac{\bar{N}_j \bar{C}_{ij}}{\tau}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad j = 1, \dots, m, \quad (4.29)$$

$$\Delta\mu_{ij} = \frac{g_{ij}}{\bar{\alpha}_{ij}}, \quad j = 0, 1, 2, \dots, m. \quad (4.30)$$

Здесь $\bar{\alpha}_{ij}$ — эквивалентный коэффициент массопереноса, подсчитываемый по формуле (4.24), для потока от разделяемой системы к j -й подсистеме по i -у компоненту. Совершенно аналогично тому, как это было выше для системы, состоящей из резервуара и одной подсистемы конечной емкости, для потоков в форме (4.29), пропорциональных векторам конечных концентраций, концентрации в каждой из подсистем, на которые происходит разделение, неизменны во времени и равны \bar{C}_j соответственно, а число молей $N_j(t)$ изменяется линейно. При этом мощность p постоянна и равна

$$p = \frac{RT}{\tau} \sum_{j=1}^m \bar{N}_j \sum_i \bar{C}_{ij} \ln \frac{\bar{C}_{ij}}{C_{i0}} + \frac{1}{\tau^2} \sum_{j=1}^m N_j^2 \sum_i \bar{C}_{ij}^2 / \bar{\alpha}_{ij}. \quad (4.31)$$

Таким образом минимальная работа разделения смеси с концентрацией C_0 между m подсистемами с заданными концентрациями \bar{C}_i за время τ равна

$$A_r = RTN_0 \sum_{j=1}^m \gamma_j \sum_i \bar{C}_{ij} \ln \frac{C_{ij}}{C_{i0}} + \frac{N_0^2}{\tau^2} \sum_{j=1}^m \gamma_j^2 \sum_i \bar{C}_{ij}^2 / \bar{\alpha}_{ij}. \quad (4.32)$$

Здесь $\gamma_j = \bar{N}_j/N_0$, $\bar{\alpha}_{ij} = \frac{\alpha_{ij}\alpha_{i0}}{\alpha_{i0} + \alpha_{ij}}$.

Первое слагаемое в этом выражении совпадает с обратимой работой A_r^0 разделения N молей смеси с концентрацией C_0 на подсистемы, каждая из которых характеризуется числом молей N_j и вектором концентраций \bar{C}_j . Второе слагаемое учитывает необратимость процесса. С ростом продолжительности процесса τ и коэффициентов массопереноса $\bar{\alpha}_{ij}$ величина A_r монотонно уменьшается, стремясь к A_r^0 .

Для разделения бинарной смеси на чистые компоненты за время τ $N_1 = C_0 N_0$, $N_2 = (1 - C_0) N_0$, где C_0 — концентрация ключевого компонента, $\bar{C}_{11} = \bar{C}_{22} = 1$. Получим по формуле (4.32)

$$\begin{aligned} A_r = & -RTN_0(C_0 \ln C_0 + (1 - C_0) \ln(1 - C_0)) + \\ & + \frac{N_0^2}{\tau} \left(\frac{C_0^2}{\bar{\alpha}_{11}} + \frac{(1 - C_0)^2}{\bar{\alpha}_{22}} \right) = A_r^0(C_0) + \\ & + \frac{N_0^2}{\tau} \left(\frac{C_0^2}{\bar{\alpha}_{11}} + \frac{(1 - C_0)^2}{\bar{\alpha}_{22}} \right). \end{aligned} \quad (4.33)$$

Пример 3: Найдем по формуле (4.33) необратимую работу разделения для смеси, рассмотренной в примере 1, на чистые компоненты, приняв продолжительность процесса равной 10-ти секундам, а эквивалентные коэффициенты массопереноса $\bar{\alpha}_{11}$ и $\bar{\alpha}_{22}$ одинаковыми и равными $0,001 \frac{\text{моль}^2}{\text{Дж с}}$. Получим

$$A_r = 3745 + \frac{9}{10} \left(\frac{0,04}{0,001} + \frac{0,64}{0,001} \right) = 4367 \text{Дж.}$$

Возможности обобщения

Потоки могут зависеть не от разности химических потенциалов, а, например, пропорциональны разности концентраций. Покажем, каким образом полученную выше оценку можно найти в этом случае.

Для этого сформулируем следующие вспомогательные задачи нелинейного программирования:

$$\Delta\mu_i(P_0^i, P_i) \rightarrow \min_{P_0^i, P_i} \left| g_i(P_0^i, P_i) = g_i, \quad i = 1, 2, \dots \right. \quad (4.34)$$

Здесь (P_0^i, P_i) -парциальные давления компонентов в контактирующих подсистемах, от которых зависит как разность химических потенциалов $\Delta\mu_i$ так и поток g_i .

Минимум в этих задачах ищется для различных значений константы $g_i > 0$ и неотрицательных P_0^i и P_i . Минимальное значение целевой функции каждой из этих задач $\Delta\mu_i^{\min}(g_i)$ обозначим через $\Delta\mu_i^*(g_i)$. Именно эта зависимость может использоваться в приведенных выше выражениях для необратимой оценки работы разделения.

Пример 4: Пусть $\Delta\mu = RT \ln(P_0/P)$, а $g(P_0, P) = (P_0 - P)/\alpha$, причем $0 < P < P_{\max}$. Выразим P_0 через g и P : $P_0 = \alpha_i g_i + P_i$, $i = 1, 2$. При каждом g $\Delta\mu = RT \ln(\alpha g/P + 1)$ достигает минимума при $P = P_{\max}$, так что $\Delta\mu_i^*(g_i) = RT \ln(\alpha_i g_i / P_{\max} + 1)$.

Покажем возможности использования полученных оценок.

4.3. Затраты мощности в непрерывной системе разделения

Пусть в непрерывной системе разделения поток исходной смеси g_0 с вектором концентраций C_0 делится на n потоков $g_j(j = 1, \dots, n)$ с

концентрациями $C_j = \{C_{ji}\}$. При этом температуры разделяемого и выходных потоков близки друг к другу.

Минимальную мощность, потребную для разделения в такой непрерывной системе, можно оценить, воспользовавшись выражением (4.31) как

$$p_{\min} = \sum_{j=1}^m p_{0j} + g_0^2 \sum_{j=1}^m \gamma_j^2 \sum_{i=1}^n \frac{C_{ji}^2}{\alpha_{ji}}, \quad (4.35)$$

где

$$\gamma_j = \frac{g_j}{g_0} \geq 0, \quad \sum_{j=1}^m \gamma_j = 1, \quad (4.36)$$

$$p_{0j} = g_0 \gamma_j RT \sum_{i=1}^n [C_{ji} \ln C_{ji} - C_{0i} \ln C_{0i}] = \gamma_j R_j(g_0, C_j). \quad (4.37)$$

По условиям материального баланса

$$\sum_{j=1}^m \gamma_j C_{ji} = C_{0i}, \quad i = 1, \dots, n-1, \quad (4.38)$$

$$\sum_{i=1}^n C_{ji} = 1, \quad j = 0, \dots, m. \quad (4.39)$$

Число условий (4.38) равно $n-1$, так как для концентрации одного из компонентов это равенство вытекает из условий (4.36), (4.39).

Если число потоков $m > n$, а их составы заданы, то доли отборов могут быть выбраны так, чтобы мощность разделения была минимальна при условиях (4.36), (4.38). Функция Лагранжа этой задачи

$$L = \sum_{j=1}^m \left\{ \gamma_j R_j + \gamma_j^2 r_j - \lambda_0 \gamma_j - \sum_{i=1}^{n-1} \lambda_i \gamma_j C_{ji} \right\}. \quad (4.40)$$

Здесь

$$r_j(g_0, C_j) = g_0^2 \sum_{i=1}^n \frac{C_{ji}^2}{\alpha_{ji}}.$$

Функция L выпукла вниз по γ_j , из условия ее стационарности получим значения отборов, минимизирующие оценку для мощности разделения при заданных составах потоков

$$\gamma_j^* = \frac{\lambda_0 - R_j + \sum_{i=1}^{n-1} \lambda_i C_{ji}}{2g_0^2 r_j}, \quad j = 1, \dots, m. \quad (4.41)$$

Для расчета λ_0 и λ_i имеем n линейных уравнений, вытекающих из (4.36), (4.38):

$$\frac{1}{2g_0^2} \left[\sum_{j=1}^m \frac{\lambda_0 - R_j}{r_j} + \sum_{i=1}^{n-1} \lambda_i \sum_{j=1}^m \frac{C_{ji}}{r_j} \right] = 1, \quad (4.42)$$

$$\frac{1}{2g_0^2} \left[\sum_{j=1}^m C_{ji} \left(\frac{\lambda_0 - R_j}{r_j} + \frac{1}{r_j} \sum_{i=1}^{n-1} \lambda_i C_{ji} \right) \right] = C_{0i} \quad i = 1, \dots, n-1. \quad (4.43)$$

Выбор последовательности разделения многокомпонентных смесей

На практике разделение многокомпонентных смесей, часто реализуется как последовательное разделение смесей на два потока. Так, при полном разделении, смесь из трех компонентов разделяется сначала на два потока, второй из которых не содержит или почти не содержит одного из компонентов, а затем второй поток вновь делится на два компонента. Как уже упоминалось обратимая изотермическая работа (соответствующая мощность p_0) не зависит от того, в каком порядке организуется разделение, так как p_0 определяется только расходами и составами потоков на входе и выходе системы. Необратимая же составляющая мощности Δp в (4.35) зависит от порядка разделения, а значит позволяет выбрать этот порядок.

Будем предполагать, что компоненты смеси упорядочены по величине того физического свойства, которое используют для их разделения. При мембранным разделении это размеры молекул, при использовании центрифуг — плотность, для процесса выпарки — тем-

пературы кипения и т.д. Чем ближе значения разделяющего свойства, тем труднее разделить компоненты. Формально это характеризует коэффициент массопереноса, равный отношению потока разделения к движущей силе, на создание которой тратится энергия.

Первоначально рассмотрим смесь, состоящую из трех компонентов, с концентрацией $C = (C_1, C_2, C_3)$ и расходом g_0 , который можно принять за единицу. Коэффициенты массопереноса при разделении первого и второго компонентов обозначим через α_{12} , а второго и третьего как α_{23} , они зависят от конструкции аппаратов и свойств компонентов. Будем первоначально для простоты предполагать, что способ и аппараты для разделения на первой и второй ступени однотипны и коэффициенты массопереноса определяются только характеристиками ближайших друг к другу по разделяющему свойству (ключевых) компонентов (см.[1] и др.). Найдем необратимые затраты мощности для двух порядков разделения: а) прямого (сначала отделяется первый компонент, затем второй и третий); б) обратного (сначала выделяется третий компонент, затем первый и второй).

На первой стадии при $g_0 = 1$ и полном разделении при прямом порядке разделения второй и третий компонент считаем одним веществом с расходом на выходе $C_2 + C_3 = 1 - C_1$. Необратимые затраты в соответствии с (4.35)

$$\Delta p_{a1} = \frac{C_1^2}{\alpha_{12}} + \frac{(1 - C_1)^2}{\alpha_{12}} = \frac{2C_1^2 + 1 - 2C_1}{\alpha_{12}}. \quad (4.44)$$

При разделении второго потока на два потока, их расходы равны $g_{22} = C_2$, $g_{23} = C_3$, а необратимые затраты мощности $\Delta p_{a2} = \frac{1}{\alpha_{23}}(C_2^2 + C_3^2)$. Суммарные необратимые затраты мощности

$$\Delta p_a = \frac{2C_1^2 - 2C_1 + 1}{\alpha_{12}} + \frac{(C_3^2 + C_2^2)}{\alpha_{23}}.$$

При обратном порядке разделения совершенно аналогично получим необратимые затраты мощности

$$\Delta p_b = \frac{2C_3^2 - 2C_3 + 1}{\alpha_{23}} + \frac{(C_1^2 + C_2^2)}{\alpha_{12}}.$$

Найдем разность этих затрат, выразив концентрацию C_2 через C_1 и C_3 ,

$$\begin{aligned} \Delta p_{ab} &= \Delta p_a - \Delta p_b = \frac{C_3}{\alpha_{12}} [2 - C_3 - 2C_1] - \\ &\quad - \frac{C_1}{\alpha_{23}} [(2 - C_1 - 2C_3)]. \end{aligned} \tag{4.45}$$

Если $\Delta p_{ab} > 0$, то обратный порядок разделения предпочтительнее.

Пример 6: Пусть состав исходной трехкомпонентной смеси: $C_1 = 0.6, C_2 = 0.3, C_3 = 1 - C_1 - C_2 = 0.1$; коэффициенты масопереноса: $\alpha_{12} = 0.001, \alpha_{23} = 0.002$.

Разность затрат мощности на разделение смеси по прямому и обратному порядку разделения согласно (4.45) составит: $\Delta p_{ab} = \Delta p_a - \Delta p_b = -290 \text{Дж/с}$.

Сравнение суммарных минимальных необратимых затрат мощности при одинаковых исходных данных показывает, что мощность затрачиваемая на разделение смеси при обратном порядке, больше, чем мощность, затрачиваемая на разделение при прямом, то есть $\Delta p_{ab} < 0$. Таким образом разделение смеси в данном случае следует начинать с выделения первого компонента.

Для расхода разделяемой смеси, отличного от единицы, обратимая мощность растет пропорционально расходу, а необратимые затраты растут пропорционально его квадрату.

К разделению смеси из трех компонентов сводится задача о выделении из смеси некоторого ν -го компонента с промежуточным значением разделяющего свойства. В этом случае все компоненты с индексами от единицы до $\nu - 1$ можно считать первым компонентом,

отделяемый компонент – вторым, а все компоненты с индексами, большими ν , – третьим и воспользоваться для выбора последовательности разделения критерием (4.45).

Возможности обобщения

Обобщим этот подход на случай смеси из n компонентов, воспользовавшись логикой динамического программирования.

Пусть система содержит $(n - 1)$ -ную ступень бинарного разделения. Для краткости каждый компонент будем обозначать его номером. Так что обозначение для некоторой ступени $(1+2+3+4)+5$ означает, что на выходе ступени первый поток состоит из компонентов с первого по четвертый, второй поток составляет пятый компонент, а коэффициент массопереноса зависит от свойств ключевых компонентов (четвертого и пятого) и равен α_{45} .

Для $n = 4$ на первой ступени возможны три способа разделения: $(1+2+3)+4$; $1+(2+3+4)$; $(1+2)+(3+4)$. Для первых двух из них нужно предварительно найти оптимальную последовательность разделения смеси из трех компонент по критерию (4.45) и подсчитать минимальную мощность.

Для $n = 5$ нужно рассмотреть два варианта разделения на первой ступени на потоки из четырех и одного компонента и два варианта разделения на потоки из двух и трех компонентов, предварительно найдя оптимальную последовательность разделения для возможных выходных потоков, содержащих три и четыре компонента.

В общем случае для четного значения n нужно сравнить по два варианта разделения смеси на первой ступени на потоки из $n - i$ и i компонентов для всех $i < n/2$ и один вариант для потоков, содержащих $n/2$ компонентов.

Для нечетного значения n нужно сравнить по два варианта раз-

деления на первой ступени смеси на потоки из $n - i$ и i компонентов для всех $i \leq n/2$. В первом варианте один поток состоит из i первых компонент, а во втором – из i последних. Для каждого варианта разделения на первой ступени на предыдущих стадиях алгоритма должны быть найдены оптимальные последовательности разделения выходных потоков и соответствующие им минимальные затраты мощности.

Предельная производительность и минимальные затраты теплоты для термических систем разделения

В предыдущем разделе была найдена связь (4.35) между производительностью процесса разделения и затрачиваемой мощностью, но не рассматривался вопрос о том, как эта мощность получена. В процессах мембранныго разделения или при использовании центрифуг затрачивают электрическую энергию на создание разности давлений или вращение. При расчете этих не учитывали КПД насоса, создающего давление, или электродвигателя, вращающего центрифуги, так как они близки к единице.

В процессах термического разделения используют для создания разности химических потенциалов (движущей силы массопереноса) тепловую энергию, преобразование которой в работу разделения привносит в процесс добавочную порой значительную необратимость. Поэтому термические процессы разделения требуют отдельного рассмотрения.

Термодинамические балансы процессов термического разделения. Рассмотрим систему разделения потока смеси g_0 с составом x_0 , температурой T_0 и давлением P_0 на два потока с параметрами g_i , x_i , T_i , P_i ($i = 1, 2$), показанную на рис. 4.3. К установке подводится поток теплоты q_+ при температуре T_+ , отводится поток q_- при температуре T_- , а также затрачивается механическая работа

с мощностью p .

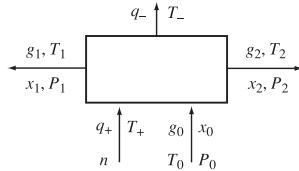


Рис. 4.3: Расчетная структура процесса разделения

В некоторых случаях число отводимых потоков может быть больше двух (равно m). Это не внесет никаких изменений в приведенные далее выражения за исключением того, что индекс i будет изменяться не до двух, а до m . Мы ограничились двумя потоками только для простоты рисунка и промежуточных выкладок.

Запишем уравнения термодинамических балансов для системы термического разделения ($p = 0$), считая, что вектора $x_i = (x_{i1}, \dots, x_{ij}, \dots, x_{ik})$, $i = 0, 1, 2$, состоят из k компонент, каждая из которых представляет собой молярную долю j -го вещества в i -м потоке. Термодинамические балансы системы примут вид:

— материальный баланс

$$g_0 x_{0j} - g_1 x_{1j} - g_2 x_{2j} = 0, \quad j = 1, \dots, k; \quad (4.46)$$

$$\sum_{j=1}^k x_{ij} = 1, \quad i = 0, 1, 2; \quad (4.47)$$

— энергетический баланс

$$q_+ - q_- + g_0 h_0 - g_1 h_1 - g_2 h_2 = 0, \quad (4.48)$$

где h_i — молярная энталпия i -го потока, x_{ij} — мольная доля j -го компонента в i -м потоке;

— энтропийный баланс

$$\frac{q_+}{T_+} - \frac{q_-}{T_-} + g_0 s_0 - g_1 s_1 - g_2 s_2 + \sigma = 0. \quad (4.49)$$

Исключив $g_0 = g_1 + g_2$ из равенств (4.48), (4.49), можно перейти к приращениям молярных энталпий Δh и энтропии Δs :

$$q_+ - q_- + g_1 \Delta h_{01} + g_2 \Delta h_{02} = 0, \quad (4.50)$$

$$g_2 \Delta s_{02} + g_1 \Delta s_{01} + \frac{q_+}{T_+} - \frac{q_-}{T_-} + \sigma = 0, \quad (4.51)$$

где $\Delta h_{0i} = h_0 - h_i$, $\Delta s_{0i} = s_0 - s_i$ ($i = 1, 2$).

Выразим из уравнения (4.50) q_- и подставим полученное выражение в (4.51). Получим

$$\sum_{i=1}^2 g_i \left(\Delta s_{0i} - \frac{\Delta h_{0i}}{T_-} \right) + q_+ \left(\frac{1}{T_+} - \frac{1}{T_-} \right) + \sigma = 0,$$

откуда поток затрачиваемой теплоты при термическом разделении

$$q_+ = \frac{T_+}{T_+ - T_-} \sum_{i=1}^2 g_i (\Delta s_{0i} T_- - \Delta h_{0i}) + \sigma \frac{T_+ T_-}{T_+ - T_-}. \quad (4.52)$$

Первое из слагаемых в этом выражении зависит только от параметров входных и выходных потоков и представляет собой обратимые затраты теплоты в единицу времени. Его можно представить как результат деления обратимой мощности разделения на КПД обратимой тепловой машины. Второе слагаемое отражает кинетику процесса и связанную с ней диссиацию энергии.

Для смесей, близких к идеальным газам и идеальным растворам, молярные энталпии и энтропии h_i и s_i , входящие в уравнения (4.48) и (4.49), могут быть записаны в форме

$$h_i(T_i, P_i, x_i) = \sum_{j=1}^k x_{ij} h_j(T_i, P_i),$$

$$s_i(T_i, P_i, x_i) = \sum_{j=1}^k x_{ij} \left[s_j^0(T_i, P_i) - R \ln x_{ij} \right], \quad i = 0, 2, \quad (4.53)$$

где R — универсальная газовая постоянная. В этом случае обратимые затраты теплоты равны

$$\begin{aligned} q_+^0 = \frac{1}{\eta_K} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^k g_i [(x_{0j}s_j^0(T_0, P_0) - x_{ij}s_j^0(T_i, P_i) - \\ - R(x_{0j} \ln x_{0j} - x_{ij} \ln x_{ij}))T_- + \\ + x_{ij}h_j(T_i, P_i) - x_{0j}h_j(T_0, P_0)]. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Здесь использовано обозначение для КПД Карно обратимой тепловой машины $\eta_K = \frac{T_+ - T_-}{T_+}$.

Условие (4.52) можно переписать как

$$q_+ = \frac{1}{\eta_K} (p^0 + \sigma T_-), \quad (4.55)$$

где p^0 — обратимая мощность разделения, равная $q_+^0 \eta_K$; σ — производство энтропии.

Для тех или иных допущений (постоянство теплоемкостей, бинарная смесь и др.) выражения (4.54), (4.55) и уравнение (4.52) могут быть конкретизированы, как это сделано далее для бинарной ректификации.

Если в состав системы разделения включены все устройства, изменяющие температуры и давления потоков по отношению к температуре T_- и давлению P окружающей среды за исключением источников теплоты, то в приведенных выше соотношениях для любого i можно принять $T_i = T_-, P_i = P$. Тогда

$$\begin{aligned} p^0 = -RT_- \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^k g_i (x_{0j} \ln x_{0j} - x_{ij} \ln x_{ij}), \\ q^+ = \frac{1}{\eta_K} [p^0(g, x) + T\sigma(g, x, \alpha)]. \end{aligned} \quad (4.56)$$

В последнем равенстве через g, x, α обозначены вектора потоков, составов и коэффициентов тепло- и массопереноса соответственно.

Как следует из термодинамических балансов, термическая система разделения представляет собой преобразователь тепловой энергии в работу разделения, во многих отношениях подобный преобразователю тепловой энергии в механическую работу. В отличие от тепловой машины не обратимость в этом преобразователе связана не только с процессами теплообмена, но и с не обратимостью массопереноса. В составе производства энтропии можно выделить слагаемые, связанные с теплообменом и с массопереносом, σ_T и σ_M и рассматривать термическое разделение как не обратимую тепловую машину с эквивалентным коэффициентом теплообмена $\bar{\alpha}_T$, вырабатывающую мощность разделения

$$p_M = p^0(g, x) + T_- \sigma_M(g, x, \alpha_M). \quad (4.57)$$

Поток теплоты, потребляемой от горячего источника,

$$q^+ = \frac{p_M}{\eta(p_M \bar{\alpha}_T)}. \quad (4.58)$$

Как показано выше, возможности прямого преобразователя теплоты в работу ограничены и вырабатываемая им мощность имеет максимальное значение

$$p_{\max} = \bar{\alpha}(\sqrt{T_+} - \sqrt{T_-})^2, \quad (4.59)$$

где для рабочего тела, находящегося в постоянном контакте с холодным и горячим источниками, эквивалентный коэффициент теплопередачи равен

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_+ \alpha_-}{\alpha_+ + \alpha_-}, \quad (4.60)$$

а при поочередном контакте с источниками, равен

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_+ \alpha_-}{(\sqrt{\alpha_+} + \sqrt{\alpha_-})^2}. \quad (4.61)$$

Максимальной мощности соответствует некоторая величина теплового потокаа, потребляемого от горячего источника. Дальнейшее увеличение потребления теплоты при заданных коэффициентах теплопереноса требует увеличения перепадов температур между источниками и рабочим телом и в силу роста производства энтропии σ_T снижает вырабатываемую мощность.

Зависимость затрачиваемой мощности от производительности необратимых процессов разделения монотонна (см. (4.35)), так что предельной производительности термических процессов разделения соответствует максимально-возможная мощность, вырабатываемая преобразователем теплоты в работу.

Дальнейшее увеличение q_+ уменьшает мощность p_M , а значит и производительность процесса разделения. Полученные выше оценки для мощности разделения в зависимости от расхода разделяемой смеси и записанные выше предельные значения мощности позволяют дать оценку сверху для производительности процесса разделения.

Для преобразователя тепло-работа и ньютоновского закона теплопереноса (линейного относительно разности температур) имеем зависимость минимально-потребляемого тепла от мощности, полученную в [27],

$$q^+(p) = \frac{p}{\eta(p, \bar{\alpha})} = \frac{2p}{\left(\frac{p}{\bar{\alpha}T_+} + \eta_k\right) + \sqrt{\left(\frac{p}{\bar{\alpha}T_+} + \eta_k\right)^2 - \frac{4p}{\bar{\alpha}T_+}}}. \quad (4.62)$$

Здесь $\eta_k = \frac{T_+ - T_-}{T_+}$ — КПД Карно, T_+ и T_- — температуры горячего и холодного источников, $\bar{\alpha}$ — эквивалентный коэффициент теплопередачи (см. (4.60) или (4.61)).

Оценку минимального расхода тепла q_+ в зависимости от производительности g_0 для системы термического разделения можно

получить, подставив в выражение (4.62) вместо p правую часть равенства (4.57), в котором необратимые затраты мощности подсчитывают по выражению (4.35). Полученная зависимость справедлива для $0 \leq p \leq p_{\max}$, а следовательно, для $0 \leq g_0 \leq g_{\max}$.

Чтобы найти максимально возможную производительность системы термического разделения, подставим в формулу (4.35) вместо p правую часть условий (4.59), с учетом зависимости эквивалентного коэффициента теплопередачи от типа преобразователя (с непрерывным или поочередным контактом с источниками).

Обозначим через

$$B = RT \sum_j \gamma_j \sum_i C_{ij} \ln \frac{C_{ij}}{C_{i0}}, \quad D = \sum_j \gamma_j^2 \sum_i \frac{C_{ij}^2}{\alpha_{ij}}. \quad (4.63)$$

Получим для преобразователя с постоянным контактом

$$p_{\max} = \bar{\alpha} \left(\sqrt{T_+} - \sqrt{T_-} \right)^2 = Bg_{0\max} + Dg_{0\max}^2,$$

откуда для предельной производительности имеем

$$g_{0\max} = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4\bar{\alpha}D(\sqrt{T_+} - \sqrt{T_-})^2}}{2D}. \quad (4.64)$$

Формулы (4.63), (4.64) позволяют оценить предельную производительность системы термического разделения в случае, когда законы теплообмена между рабочим телом и источниками теплоты ньютоновские, потоки массопереноса пропорциональны разности химических потенциалов, а массоперенос близок к изотермическому с температурой T .

Пример 7: Найдем минимальные затраты тепла для процесса термического разделения газов, например, моноэтаноламиновой очистки, в которой один из компонентов газовой смеси поглощается холодным раствором, а затем при нагревании раствора выделяется. Смесь поступает с температурой $\bar{T}=350$ К, концентрацией

ключевого компонента $C=0,5$ моль/(моль смеси), расход смеси $g_0=5$ моль/с. Температуры подвода тепла при нагреве и охлаждении раствора равны соответственно $T_h=400$ К, $T_c=300$ К, а коэффициенты теплопередачи $\alpha_+=8374$ Дж/(с К) и $\alpha_-=16747$ Дж/(с К). Концентрации ключевого компонента в выходных потоках: $C_1=0,9$; $C_2=0,1$; коэффициенты массопереноса по каждому из компонентов для всей поверхности контакта с холодным и горячим раствором $\alpha_1=0,07$ моль²/(кгм с), $\alpha_2=0,03$ моль²/(кгм с).

Раствор циркулирует, поочередно охлаждаясь и нагреваясь. Для преобразователя тепла в работу разделения предельная мощность определяется выражением (4.59) с эквивалентным коэффициентом теплопередачи вида (4.61)

$$p_{\max} = \bar{\alpha} = \frac{\alpha_+ \alpha_-}{(\sqrt{\alpha_+} + \sqrt{\alpha_-})^2} \left(\sqrt{400} - \sqrt{300} \right)^2 = 20726 \frac{\text{Дж}}{\text{с}}.$$

Требуемую мощность разделения найдем по формуле (4.35), рассчитав предварительно отдельные слагаемые этого выражения:

$$p^0 = RT g_0 \sum_{j=1}^m \gamma_j \sum_i C_{ij} \ln \frac{C_{ij}}{C_{i0}} = 549 \frac{\text{кгм}}{\text{с}} = 5380 \frac{\text{Дж}}{\text{с}}.$$

Минимальные необратимые затраты работы для системы, подчиняющейся уравнениям Онзагера, в соответствии с (4.35) равны:

$$\Delta p = g_0^2 \sum_{j=1}^m \gamma_j^2 \sum_i \frac{C_{ij}^2}{\alpha_{ij}} = p^0 + \Delta p = 2391 \frac{\text{Дж}}{\text{с}}.$$

Таким образом, $p = p^0 + \Delta p = 7771$ Дж/с < p_{\max} . Затраты работы на разделение не превышают максимально-возможных при данных коэффициентах теплопереноса.

Найдем оценку для минимальных затрат тепла, подводимого к установке. По формуле (4.62) после подстановки туда эквивалентного коэффициента теплопереноса и рассчитанной мощности получим $q_+ = 32449$ Дж/с.

Полученная оценка минимальной работы разделения бинарных и многокомпонентных смесей в условиях, когда температуры потоков на входе и выходе из установки близки между собой, потоки тепло и массопереноса линейно зависят от разницы температур и химических потенциалов, связывает производительность процесса и коэффициенты тепло и массопереноса, косвенно отражающие размеры, свойства материалов и конструкцию установки. Она позволяет ставить и решать задачи, которые при использовании обратимой оценки не имели смысла.

4.4. Область реализуемости бинарной ректификации и выбор порядка разделения

Введение и постановка задачи. Задачам оптимальной организации процесса ректификации посвящено огромное число исследований (см. [22], [5], [1], [53], [3], [11] и др.). При этом (см. [5], с.540) методы расчета «базируются на диаграммах фазового равновесия и материальном балансе процесса ректификации, но совершенно игнорируют его кинетику и гидродинамическую обстановку в аппаратах. Для восполнения этого пробела введены коэффициенты полезного действия, которые не поддаются точному теоретическому определению, а могут быть приближенно вычислены по эмпирическим формулам или заимствованы из практики».

Очень важным при расчете колонны, как это показано далее, является учет необратимости процесса теплообмена при подаче теплоты в куб и отборе ее в дефлегматоре.

Для выбора последовательности разделения многокомпонентных смесей используют без какого бы то ни было обоснования эвристические правила (см. [11] с.289), например: «В первую очередь надо

отделять самый легколетучий компонент», или там же «В первую очередь надо отделять компонент с наибольшей концентрацией».

Затраты энергии на разделения зависят от температур кипения компонентов, составов потоков на входе и на выходе процесса. Эти составы определят обратимую изотермическую работу разделения, которая не зависит от того, в каком порядке разделяют смесь. Учет необратимости позволяет оценить влияние порядка разделения как на затраты теплоты при теплообмене, так и на потери теплоты в процессе массопереноса и выбрать последовательность разделения, соответствующий минимуму суммарных затрат теплоты в каскаде колонн.

В [53], [82] учет необратимости процесса сделан через кинетику тепло- и массообмена, что позволяет проследить влияние кинетических факторов на предельные возможности колонны (производительность, расход теплоты), найти оценку неизбежных необратимых затрат энергии и организовать процесс разделения так, чтобы эти затраты были возможно меньше. Однако в этих работах необратимость массопереноса учитывалась в алгоритмической форме, что не позволяло в явном виде представить зависимость предельной производительности от расхода теплоты и кинетических факторов. Ниже такая зависимость получена и показано, что на ее базе может быть предложен алгоритм для выбора последовательности разделения трехкомпонентных смесей.

Так как в дальнейшем мы используем оценки сверху возможностей колонны, то допущения, упрощающие расчет и расширяющие применимость результатов, сделаны так, чтобы каждое из них не увеличивало необратимость процессов. Только в этом случае можно утверждать, что показатели реальной колонны не превосходят найденных. Полученные таким образом оценки гораздо ближе к ис-

тине, чем те, что построены на базе обратимых процессов. Кроме того, такой показатель, как предел производительности колонны с заданными коэффициентами тепло и массопереноса с использованием обратимых оценок получить вообще нельзя.

Первоначально запишем соотношения, определяющие множество допустимых режимов ректификации бинарной смеси, и покажем, что границу этой области можно параметризовать квадратичной функцией. Приведем связь коэффициентов параметризации (*характеристических коэффициентов*) с составом смеси и кинетическими константами. Затем с использованием этих результатов для смеси из трех компонентов решим задачу о выборе порядка разделения и построении области реализуемых режимов каскада с использованием параметризованного представления. Связи между коэффициентами параметризации и технологическими параметрами позволяют выразить искомые условия через состав смеси и кинетику процессов.

Предельные возможности колонны бинарной ректификации. Будем рассматривать традиционную конструкцию колонны с подводом теплоты в куб и отводом из дефлегматора.

Перечислим основные допущения, использованные при рассмотрении колонны с заданной производительностью:

1. Массообмен эквимолярный.
2. В каждом сечении по высоте колонны давления и температуры потоков пара и жидкости близки друг к другу (от сечения к сечению они изменяются).
3. Эффекты диффузии между соседними сечениями пренебрежимо малы.
4. Теплота выходящих потоков передается потокам, поступающим в колонну, причем необратимостью этого теплообмена можно пренебречь.

5. Поток разделяемой смеси в форме жидкости подается при температуре кипения в то сечение колонны, состав флегмы в котором совпадает с составом этого потока.

Таким образом рассматривается модель насадочной колонны, в которой учтены два основных источника необратимости: теплообмен при подаче тепла в куб и при его отборе из дефлегматора и массоперенос между паром и флегмой по высоте колонны. К этой модели близка и тарельчатая колонна при достаточно большом числе тарелок. Отметим, что эффективный коэффициент массопереноса, если его находят по данным действующей колонны, косвенно учитывает внутреннюю диффузию, смешение на тарелках и пр.

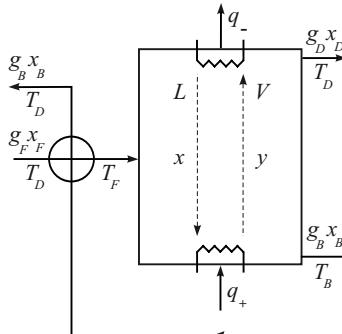


Рис. 4.4: Расчетная схема бинарной ректификации

Мольные доли низкокипящего в потоке сырья x_F и в потоках, отбираемых из дефлегматора и куба x_B и x_D , будем предполагать заданными, как и определяющиеся температурами кипения компонентов смеси температуры жидкости в кубе T_B и в дефлегматоре T_D . Доля отбора ε зависит от составов входного и выходных потоков. Из материального баланса по низкокипящему получим

$$\varepsilon = \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B}. \quad (4.65)$$

Если предположить, что жидкую фазу близка по своим свойствам к идеальным растворам, а паровую — к идеальным газам, то в условиях равновесия концентрации низкокипящего компонента в паре и в растворе связаны друг с другом соотношением (см. [22])

$$y^0(x) = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}, \quad (4.66)$$

где y — концентрация низкокипящего компонента в паре, $\alpha = \frac{P_1^0(T)}{P_2^0(T)}$ > 1 — коэффициент относительной летучести, P_i^0 — давление насыщенного пара над чистым i -м компонентом ($i=1$ для низкокипящего).

Мы не будем ниже останавливаться на особенностях разделения азеотропных смесей, но отметим, что для моноazeотропных смесей предложенный ниже подход может быть использован, если в качестве квазикомпонента фигурирует смесь с составом, соответствующим азеотропной точке.

Термодинамические балансы бинарной ректификации и связь между затратами теплоты и производительностью колонны. Запишем уравнения энергетического и энтропийного балансов, предполагая, что смеси близки к идеальным растворам и теплотой смешения можно пренебречь:

$$q_+ - q_- + g_F h_F - g_F \varepsilon h_D - g_F (1 - \varepsilon) h_B = 0, \quad (4.67)$$

$$g_F s_F - g_F \varepsilon s_D - g_F (1 - \varepsilon) s_B + \frac{q_+}{T_B} - \frac{q_-}{T_D} + \sigma = 0. \quad (4.68)$$

Здесь $\sigma > 0$ — производство энтропии в колонне.

Из условий (4.67), (4.68) после исключения q_- получим

$$\begin{aligned} q_+ &= g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} \left[(s_F T_D - h_F) - \varepsilon (s_D T_D - h_D) - \right. \\ &\quad \left. - (1 - \varepsilon) (s_B T_D - h_B) \right] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D} = q_+^0 + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \end{aligned} \quad (4.69)$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения, которое обозначено через q_+^0 , представляет собой затраты теплоты в обратимом процессе, когда коэффициенты тепло- и массообмена (размеры колонны) сколь угодно велики. Оно зависит только от параметров входных и выходных потоков и пропорционально производительности g_F , второе – соответствует диссипативным затратам энергии.

Потоки сырья и продуктов, поступающие и покидающие колонну, имеют температуры T_F , T_D и T_B соответственно. При этом температура потока сырья T_F должна быть равна температуре потока флегмы в том сечении колонны, куда этот поток подают. Обозначим через C_F , C_D , C_B теплоемкости потоков сырья, верхнего продукта и кубового остатка. Поток сырья, прежде чем попасть в колонну, обычно проходит через регенеративный теплообменник, в котором контактирует с потоком продукта, выходящим из куба колонны. При этом температура потока сырья на входе в теплообменник близка к T_D , в теплообменнике (для простоты его предполагают «обратимым») выполнено уравнение теплового баланса $C_B(1 - \varepsilon)(T_B - T_D) = C_F(T_F - T_D)$, так что поток кубового остатка покидает его при температуре T_D .

Включим регенеративный теплообменник в состав системы, предполагая, что необратимые потери в них малы. Тогда можно считать, что все внешние потоки имеют одинаковую температуру близкую к температуре T_D . Это допущение несколько занижает затраты энергии на разделение, но существенно упрощают анализ системы. В частности, в этом случае $q_+ = q_- = q$.

С учетом того обстоятельства, что разность $(h - T_D s)$ для каждого из потоков равна мольной свободной энергии, т.е. химическому потенциалу μ смеси при $T = T_D$, получим связь теплового потока с

производительностью в форме

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [\varepsilon \mu(T_D, x_D) + -\mu(T_D, x_F)] + (1 - \varepsilon) \mu(T_D, x_B) + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (4.70)$$

Каждый из химических потенциалов имеет вид

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_{i0}(P, T) + RT \ln x_i, \quad i = D, B, F. \quad (4.71)$$

Так как химические потенциалы в каждом сечении колонны соответствуют одним и тем же температуре и давлению, их разность для паровой фазы

$$\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y) = RT \ln \frac{y^0}{y},$$

$$\mu_2(T, 1 - y) - \mu_2(T, 1 - y^0) = RT \ln \frac{1 - y}{1 - y^0}.$$

Правую часть равенства (4.70) можно выразить через составы потоков

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} [A_F - \varepsilon A_D - (1 - \varepsilon) A_B] + \frac{\sigma T_D T_B}{T_B - T_D} = \frac{p_0}{\eta_K} + \frac{\sigma T_D}{\eta_K}. \quad (4.72)$$

Здесь $A_i = -RT_D [x_i \ln x_i + (1 - x_i) \ln (1 - x_i)]$ ($i = F, D, B$) – обратимая работа разделения одного моля i -го потока на чистые компоненты, а выражение, стоящее в квадратных скобках, представляет собой обратимую работу разделения Гиббса одного моля потока сырья с концентрацией x_F на потоки с концентрациями x_B и x_D при температуре T_D . Обозначим ее как A_G . Величина $\eta_K = (1 - T_D/T_B)$ – аналог КПД Карно. Приравнивая в (4.72) производство энтропии нулю, получим обратимую оценку $q^0 = \frac{g_F A_G}{\eta_K}$ затрат теплоты в процессе ректификации. Обратимый процесс ректификации можно представить как

идеальную тепловую машину, работающую между резервуарами с температурами T_B и T_D и вырабатывающую мощность разделения $p^0 = g_F A_G$.

Разрешим уравнение (4.72) относительно g_F и представим его в форме

$$g_F = q \frac{\eta_K}{A_G} - \sigma(q, g_F) \frac{T_D}{A_G}. \quad (4.73)$$

Далее найдем оценку снизу для второго слагаемого в этом равенстве.

Необратимые потери энергии

Необратимость теплообмена. Пусть потоки теплоты в кубе и дефлегматоре пропорциональны разности температур

$$q = rV = \beta_B(T_+ - T_B) = \beta_D(T_D - T_-). \quad (4.74)$$

Здесь V — поток пара, выходящий из куба, r — мольная теплота парообразования.

Производство энтропии за счет тепловых процессов в кубе и дефлегматоре равно

$$\sigma_q = q \left[\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_+} + \frac{1}{T_-} - \frac{1}{T_D} \right] = q^2 \left[\frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} \right], \quad (4.75)$$

где β_B и β_D — коэффициенты теплопередачи, пропорциональные поверхностям теплообмена, T_B и T_D — температуры жидкости в кубе и дефлегматоре, которые предполагаем известными,

При заданном тепловом потоке температуры T_+ и T_- зависят от выбранных значений перепадов температур в кубе и дефлегматоре и при подстановке в (4.75) определяют σ_q .

Необратимость массопереноса. Для подсчета производства энтропии в процессе массопереноса будем использовать модель, соответствующую насадочной колонне, с противоточным движением потоков пара и жидкости в режиме, близком к вытеснению. Величина

потока пара $V = \frac{q}{r}$ при эквимолярном массопереносе не изменяется и связана с потоком флегмы L равенствами:

для верхней части колонны

$$L_D = \frac{q}{r} - g_D, \quad (4.76)$$

для нижней части

$$L_B = \frac{q}{r} + g_B. \quad (4.77)$$

С учетом того, что для бинарной ректификации концентрации высококипящего компонента в жидкостном и паровом потоках равны $1-x$ и $1-y$ соответственно, а движущая сила процесса определяется различием текущей концентрации $y(x)$ и равновесной концентрации $y^0(x)$, производство энтропии, связанное с массопереносом, выражается через потоки и химические потенциалы как

$$\begin{aligned} \sigma_g = & \int_{x_B}^{x_D} \frac{1}{T(x)} \{ g_1(y, y^0) [\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y)] + \\ & + g_2(1-y, 1-y^0) [\mu_2(T, 1-y) - \mu_2(T, 1-y^0)] \} dx, \end{aligned} \quad (4.78)$$

где g_j и μ_j ($j = 1, 2$) — потоки массообмена и химические потенциалы компонентов.

Выражение (4.78) с учетом вида химических потенциалов (4.71) и эквимолярности массообмена ($g_1(y, y^0) = -g_2(1-y, 1-y^0) = g$) перепишется форме

$$\sigma_g = R \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) \ln \frac{y^0(1-y)}{y(1-y^0)} dx. \quad (4.79)$$

Здесь принято, что поток разделяемой смеси g_F в форме жидкости подается при температуре кипения в то сечение колонны, состав

флегмы в котором совпадает с составом этого потока, так что производство энтропии при смешении флегмы с потоком смеси пренебрежимо мало.

Массообменная составляющая производства энтропии определяется формой равновесной и рабочей линий. Первая из них зависит от свойств разделяемой смеси (коэффициента относительной летучести α (см. (4.66)), а вторая зависит от $V = \frac{q}{r}$. Из уравнений материального баланса по низкокипящему для верха и низа колонны получим

$$\frac{q}{r}y(x) - g_D x_D - x L_D = 0, \quad (4.80)$$

$$L_B x - \frac{q}{r}y(x) - g_B x_B = 0. \quad (4.81)$$

С учетом (4.76), (4.77) имеем для верха и низа колонны после замены $g_D = g_F \varepsilon$, $g_B = g_F(1 - \varepsilon)$ рабочие линии

$$y^D(x, \frac{q}{r}, g_F) = \left(1 - \frac{g_F \varepsilon r}{q}\right)x + \frac{x_D g_F \varepsilon r}{q}, \quad (4.82)$$

$$y^B(x, \frac{q}{r}, g_F) = \left(1 + \frac{g_F(1 - \varepsilon)r}{q}\right)x - \frac{x_B g_F(1 - \varepsilon)r}{q}. \quad (4.83)$$

Из этих равенств следует, что $y^D(x_D) = x_D$, $y^B(x_B) = x_B$, $y^D(x_F) = y^B(x_F) = y_F$, а $y_F - x_F = \frac{g_D r}{q}(x_D - x_F)$.

Подстановка выражений (4.82), (4.83) в равенство (4.79) определяет для заданного закона массопереноса $\sigma_g(q, g_F)$. При этом подсчитывают сумму интегралов на интервалах от x_B до x_F , когда $y(x) = y^B(x, \frac{q}{r}, g_F)$, и от x_F до x_D , когда $y(x) = y^D(x, \frac{q}{r}, g_F)$, что возможно лишь численно.

Для получения результатов в аналитической форме найдем оценку σ_g снизу, приняв закон массопереноса пропорциональным движущей силе

$$g(y, y^0) = k \frac{[\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y)]}{T}, \quad (4.84)$$

Тогда после исключения разности химических потенциалов через поток $g(y, y^0)$ равенство (4.79) примет форму

$$\sigma_g(q, g_F) = \frac{2}{k} \int_{x_B}^{x_D} g^2(y, y^0) dx. \quad (4.85)$$

Здесь множитель 2 связан с учетом эквимолярного потока высококипящего компонента.

Введем в рассмотрение среднее значение потока

$$\bar{g} = \frac{1}{x_D - x_B} \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx \quad (4.86)$$

и с использованием (4.85) найдем оценку снизу для σ_g . Действительно, справедливо равенство

$$\int_{x_B}^{x_D} [g(y, y^0) - \bar{g}]^2 dx = \frac{k\sigma_g}{2} + (x_D - x_B)\bar{g}^2 - 2\bar{g} \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx. \quad (4.87)$$

Левая часть этого равенства неотрицательна, а третье слагаемое в правой части равно удвоенному значению второго. С учетом этого, разрешив равенство (4.87) относительно σ_g , получим искомую оценку в форме

$$\sigma_g \geq \frac{2(x_D - x_B)\bar{g}^2}{k}. \quad (4.88)$$

Неравенство превращается в равенство в том случае, когда поток массопереноса мало изменяется по высоте колонны, а значит левая часть в (4.87), близка к нулю.

Расход пара по высоте колонны постоянен и для общего количества низкокипящего, перешедшего из жидкости в пар, имеем условие материального баланса

$$\int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) dx = V[y^D(x_D) - y^B(x_B)] = \frac{q}{r}(x_D - x_B), \quad (4.89)$$

откуда $\bar{g} = \frac{q}{r}$, а

$$\sigma_g \geq \frac{2(x_D - x_B)q^2}{kr^2}. \quad (4.90)$$

Правую часть этого равенства будем использовать для оценки необратимости массопереноса.

Параметризация зависимости производительности колонны от затрат теплоты с учетом необратимости

Подстановка суммарного производства энтропии в выражение (4.73) позволяет получить оценку для производительности бинарной ректификации

$$g_F \leq bq - aq^2, \quad (4.91)$$

при этом характеристические коэффициенты зависят от кинетики процессов, состава и свойств разделяемых веществ как

$$a = \left[\frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} + \frac{2(x_D - x_B)}{kr^2} \right] \frac{T_D}{A_G}, \quad (4.92)$$

$$b = \frac{T_B - T_D}{T_B A_G} = \frac{\eta_k}{A_G}. \quad (4.93)$$

Подчеркнем, что форма границы реализуемых режимов колонны бинарной ректификации определяется всего двумя параметрами, каждый из которых зависит от свойств разделяемой смеси и режима колонны. Будем называть параметр b — *обратимым КПД*, а параметр a — *коэффициентом необратимости*. Первый из них зависит только от свойств разделяемой смеси и составов потоков, а второй — так же и от кинетики процесса. Максимально целесообразные затраты теплоты и предельная производительность определены через характеристические параметры. Производительность максимальна при

$$q^0 = \frac{b}{2a} \quad (4.94)$$

и достигает значения

$$g_F^m = \frac{b^2}{4a}. \quad (4.95)$$

Участок от нуля до теплового потока, равного q^0 , образует рабочую часть границы области реализуемых режимов колонны. Дальнейшее увеличение потока теплоты в силу роста диссипации приводит к уменьшению производительности. На рабочем участке расход тепла

$$q = \frac{b}{2a} - \sqrt{\frac{b^2}{4a^2} - \frac{g_F}{a}}. \quad (4.96)$$

Легко видеть, что КПД колонны с учетом необратимости $\eta = \frac{g_F}{q}$ для режима с предельной производительностью не зависит от необратимых факторов и равен $0,5b$ (половине обратимого КПД). От этих факторов зависит само значение предельной производительности и соответствующих ей затрат теплоты. Это обстоятельство соответствует тому известному факту, что значение КПД цикла необратимой тепловой машины, соответствующего максимуму ее мощности (КПД Новикова–Курзона–Альбурна), не зависит от кинетики теплообмена, но предельная мощность машины от нее зависит.

В выражение (4.92) входит эффективный коэффициент массопереноса k , который будем предполагать известным. В приложении приведена формула, позволяющая найти величину k по результатам измерений на действующей колонне.

Температура греющего пара T_+ несколько выше температуры в кубе T_B , а температура охлаждающей воды в дефлегматоре T_- — несколько ниже T_D . Их можно выразить через тепловой поток и коэффициенты теплопереноса, но для получения оценок можно приравнять эти температуры к T_B и T_D соответственно, пренебрегая различием, составляющим от 7 до 15 градусов (погрешность для проведенных расчетов составила от двух до пяти процентов).

Трехкомпонентная смесь. Множество реализуемых режимов и выбор последовательности разделения

Задачи проектирования каскада можно решать с использованием характеристических параметров, найдя предварительно их значения по формулам (4.92), (4.93). Эти значения уточняют по результатам измерений на действующей колонне (см. ниже).

Процесс ректификации является очень энергоемким, поэтому естественно выбирать последовательность разделения по условию минимума затрат теплоты при заданной производительности и составах потоков. Далее для упрощения записи мы будем предполагать четкое разделение в каждой колонне.

Рассматривая кинетику массопереноса для смесей из нескольких компонентов, нужно, вообще говоря, учесть влияние каждого из компонентов на поток массопереноса из жидкости в пар и обратно для остальных компонентов. Такое взаимное влияние вытекает и из уравнений Онзагера, в которых поток каждого компонента является линейной комбинацией движущих сил для всех компонентов смеси. Однако наибольшее влияние на кинетику массопереноса и наибольший вклад в производство энтропии оказывает разница физических свойств наиболее трудно разделяемых компонентов с минимальной относительной летучестью. Эти компоненты в [5], [1] и др. названы *ключевыми*. Допущение о ключевых компонентах позволяет свести задачу разделения многокомпонентной смеси к задаче разделения бинарной, в которой роль легколетучего играет смесь тех компонентов, температуры кипения которых ниже или равны температуре кипения низкокипящего ключевого компонента, а роль высококипящего — смесь всех остальных.

Пусть компоненты смеси упорядочены так, что температура кипения для компонента с концентрацией x_2 самая высокая. Введем

обозначения для характеристических коэффициентов каждой из колонн при каждом из порядков разделения:

— Прямого, когда в первой колонне отделяют нулевой компонент, а во второй разделяют первый и второй. Соответствующие этому случаю характеристические коэффициенты в параметрическом представлении каждой колонны будем снабжать индексом 1. Например, b_{11} — обратимый КПД при прямом порядке разделения для первой колонны.

— Обратного, когда на первой ступени отделяют второй компонент, а оставшуюся смесь делят во второй колонне. Соответственно b_{21} — обратимый КПД при обратном порядке разделения для первой колонны.

На первом этапе нужно найти значения a_{ij} , b_{ij} , $i = 1, 2$; $j = 1, 2$ по формулам (4.92), (4.93). Конкретизируем эти выражения с учетом того, что для четкого разделения они несколько упрощаются.

Рассмотрим исходную смесь с концентрациями веществ x_0 , x_1 , x_2 , где x_0 — концентрация низкокипящего, а x_2 — высококипящего. Пусть известны относительные летучести α_{01} и α_{12} , а также мольные теплоты парообразования низкокипящего r_0 и среднекипящего r_1 . Мольная теплота парообразования смеси из низкокипящего и среднекипящего будет определяться как среднее взвешенное $r_{01} = (r_0 x_0 + r_1 x_1) / (x_0 + x_1)$. Соответствующие температуры кипения веществ смеси, выраженные в кельвинах, будем обозначать как T_0 , T_1 и T_2 .

В случае прямого порядка разделения, когда сначала отделяют низкокипящий компонент, каскад колонн характеризуется следующими параметрами:

- Коэффициент массопереноса для первой колонны k_{11} ;
- Коэффициент массопереноса для второй колонны k_{12} ;

— Коэффициенты теплопереноса для первой колонны, в кубе и дефлегматоре, соответственно β_{11}^B , β_{11}^D ;

— Коэффициенты теплопереноса для второй колонны β_{12}^B , β_{12}^D .

Выражения для характеристических параметров для первой колонны зависит от параметров смеси и кинетических коэффициентов как:

$$b_{11} = -\frac{T_1 - T_0}{RT_0T_1[x_0 \ln x_0 + (1-x_0) \ln(1-x_0)]}, \quad (4.97)$$

$$a_{11} = -\left[\frac{1}{\beta_{11}^B T_1^2} + \frac{1}{\beta_{11}^D T_0^2} + \frac{2}{k_{11} r_0^2}\right] \times \\ \times \frac{R[x_0 \ln x_0 + (1-x_0) \ln(1-x_0)]}{R[x_0 \ln x_0 + (1-x_0) \ln(1-x_0)]}. \quad (4.98)$$

Для второй колонны:

$$b_{12} = -\frac{T_2 - T_1}{RT_1T_2(\frac{x_1}{1-x_0} \ln \frac{x_1}{1-x_0} + \frac{x_2}{1-x_0} \ln \frac{x_2}{1-x_0})}, \quad (4.99)$$

$$a_{12} = -\left[\frac{1}{\beta_{12}^B T_2^2} + \frac{1}{\beta_{12}^D T_1^2} + \frac{2}{k_{12} r_1^2}\right] \times \\ \times \frac{R(\frac{x_1}{1-x_0} \ln \frac{x_1}{1-x_0} + \frac{x_2}{1-x_0} \ln \frac{x_2}{1-x_0})}{R(\frac{x_1}{1-x_0} \ln \frac{x_1}{1-x_0} + \frac{x_2}{1-x_0} \ln \frac{x_2}{1-x_0})}. \quad (4.100)$$

Для обратного порядка разделения, когда в первую очередь отделяется высококипящий компонент, колонны характеризуются параметрами:

— Коэффициент массопереноса для первой колонны k_{21} ;

— Коэффициент массопереноса для второй колонны k_{22} ;

— Коэффициенты теплопереноса для первой колонны, в кубе и дефлегматоре, соответственно β_{21}^B , β_{21}^D ;

— Коэффициенты теплопереноса для второй колонны β_{22}^B , β_{22}^D .

Выражение для характеристических коэффициентов b и a при этом для первой колонны:

$$b_{21} = -\frac{T_2 - T_1}{RT_2T_1[(x_0 + x_1) \ln(x_0 + x_1) + x_2 \ln x_2]}, \quad (4.101)$$

$$a_{21} = - \left[\frac{1}{\beta_{21}^B T_2^2} + \frac{1}{\beta_{21}^D T_1^2} + \frac{2}{k_{21} r_{01}^2} \right] \times \\ \times \frac{R [(x_0 + x_1) \ln (x_0 + x_1) + x_2 \ln x_2]}{R [(x_0 + x_1) \ln (x_0 + x_1) + x_2 \ln x_2]}. \quad (4.102)$$

Для второй колонны:

$$b_{22} = - \frac{T_1 - T_0}{RT_1 T_0 (\frac{x_0}{1-x_2} \ln \frac{x_0}{1-x_2} + \frac{x_1}{1-x_2} \ln \frac{x_1}{1-x_2})}, \quad (4.103)$$

$$a_{22} = - \left[\frac{1}{\beta_{22}^B T_1^2} + \frac{1}{\beta_{22}^D T_0^2} + \frac{2}{k_{22} r_0^2} \right] \times \\ \times \frac{R (\frac{x_0}{1-x_2} \ln \frac{x_0}{1-x_2} + \frac{x_1}{1-x_2} \ln \frac{x_1}{1-x_2})}{R (\frac{x_0}{1-x_2} \ln \frac{x_0}{1-x_2} + \frac{x_1}{1-x_2} \ln \frac{x_1}{1-x_2})}. \quad (4.104)$$

Проанализируем зависимость производительности каскада от суммарных затрат теплоты с использованием параметризованного представления для каждого порядка разделения.

Максимальная производительность каскада равна максимальной производительности первой колонны:

$$g_F^* = \frac{b_{i1}^2}{4a_{i1}}. \quad (4.105)$$

В качестве первой целесообразно выбрать колонну, для которой максимальная производительность больше, так как на нее поступает весь поток смеси.

Условия согласованности. Колонны должны быть согласованы таким образом, чтобы максимальной производительности первой колонны по исходной смеси, соответствовала допустимая производительность второй по поступающему на нее двухкомпонентному потоку. Это для прямого и обратного порядка разделения приводит к неравенствам (условиям согласованности каскада):

— для прямого порядка разделения

$$\frac{b_{12}^2}{(1-x_0)a_{12}} \geq \frac{b_{i1}^2}{a_{i1}}, \quad (4.106)$$

— для обратного порядка разделения

$$\frac{b_{22}^2}{(1-x_2)a_{22}} \geq \frac{b_{21}^2}{a_{21}}. \quad (4.107)$$

Так как рост максимальной производительности требует увеличения размеров колонны или поверхностей теплообмена, то в оптимальном случае максимальной производительности первой колонны по исходной смеси должна соответствовать максимальная производительность второй колонны по поступающему на нее потоку двухкомпонентной смеси. В этом случае неравенства (4.106), (4.107) превращаются в равенства, которые будем называть *условиями полной согласованности*.

Из условий полной согласованности следуют соотношения:

$$a_{12} = a_{11} \frac{b_{12}^2}{b_{11}^2(1-x_0)}, \quad a_{22} = a_{21} \frac{b_{21}^2}{b_{22}^2(1-x_2)}. \quad (4.108)$$

Расчет суммарных затрат теплоты и граница области реализуемости каскада. Запишем расчетные соотношения для прямого порядка разделения. Выражения для обратного порядка получаются аналогично.

Первоначально найдем обратимый КПД системы из двух колонн, для чего рассмотрим две обратимых колонны с производительностями:

$$g_F = b_{11}q_1 \quad (4.109)$$

и

$$g_F(1-x_0) = b_{12}q_2. \quad (4.110)$$

Из этих равенств получим обратимую оценку производительности каскада в зависимости от суммарного потока теплоты q

$$g_F = \frac{b_{11}b_{12}(q_1 + q_2)}{b_{12} + b_{11}(1-x_0)}. \quad (4.111)$$

Таким образом, обратимый КПД каскада:

$$b^I = \frac{b_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1 - x_0)} \quad (4.112)$$

для прямого и

$$b^{II} = \frac{b_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1 - x_2)} \quad (4.113)$$

для обратного порядка разделения.

Если потоки, поступающие на каждую колонну, значительно меньше, чем предельно возможные, то порядок разделения, соответствующий минимальным затратам теплоты, определяется сравнением обратимых КПД каскада. Так как значения b_{ij} зависят от составов поступающей смеси и температур кипения ключевых компонентов при каждом порядке разделения, то при малых нагрузках прямой порядок разделения предпочтительнее, если выполнено неравенство

$$\frac{b_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1 - x_0)} > \frac{b_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1 - x_2)}. \quad (4.114)$$

При выражении коэффициентов b_{ij} через характеристики исходной смеси и порядок разделения в соответствии с (4.97)–(4.104) неравенство (4.114) примет вид:

$$\frac{T_1}{T_0} + \frac{T_1}{T_2} > 2. \quad (4.115)$$

Так что в случае, когда температуры кипения нулевого и первого компонентов сильно отличаются друг от друга, а первого и второго — слабо, при малых нагрузках прямой порядок разделения предпочтительнее.

В общем случае необходимо учитывать коэффициенты необратимости. С использованием равенства (4.96) получим

$$q_{i1} = \frac{b_{i1} - \sqrt{b_{i1}^2 - 4a_{i1}g_F}}{2a_{i1}} \quad (4.116)$$

и

$$q_{i2} = \frac{b_{i2} - \sqrt{b_{i2}^2 - 4a_{i2}g_F(1-x^i)}}{2a_{i2}}. \quad (4.117)$$

Здесь i — порядок разделения (прямой — $i = 1$, $x^i = x_0$, обратный — $i = 2$, $x^i = x_2$).

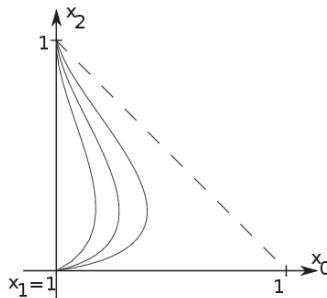


Рис. 4.5: Разбиение концентрационного симплекса на области, в которых предпочтителен прямой либо обратный порядок разделения.

Для заданной производительности и рассчитанных значений характеристических коэффициентов эти выражения позволяют найти расход теплоты на каждую колонну и выбрать порядок разделения, при котором суммарные затраты теплоты меньше. Очевидно, что оптимальный порядок разделения зависит от состава исходной смеси, температур кипения и теплот парообразования компонентов, от кинетики массопереноса по высоте и теплообмена в кубе и дефлегматоре (см. Пример).

На рис. 4.5 изображен концентрационный симплекс, каждой точке которого соответствует состав трехкомпонентной смеси. Концентрации x_0 и x_2 — координаты этой точки, а $x_1 = 1 - x_0 - x_2$. Каждая из трех показанных на рисунке кривых соответствует заданной производительности, с уменьшением которой кривые приближаются к

оси ординат. Правее выбранной кривой предпочтителен прямой порядок разделения.

Особенно простые выражения получаются для области реализуемости каскада в том случае, когда колонны полностью согласованы. В этом случае после подстановки в (4.117) вместо a_{12} выражения (4.108) оно примет форму

$$q_2(g_F) = \frac{b_{11}(1-x_0) \left(b_{11} - \sqrt{b_{11}^2 - 4a_{11}g_F} \right)}{2a_{11}b_{12}}, \quad (4.118)$$

откуда следует, что

$$q_2(g_F) = q_1(g_F)(1-x_0) \frac{b_{11}}{b_{12}}. \quad (4.119)$$

Зависимость суммарных затрат теплоты $q = q_1 + q_2$ от производительности каскада

$$q(g_F) = q_1(g_F) \left[1 + \frac{b_{11}}{b_{12}}(1-x_0) \right] = q_1(g_F) \frac{b_{12} + b_{11}(1-x_0)}{b_{12}}. \quad (4.120)$$

Учитывая (4.112) получим для полностью согласованных колонн

$$q_1 = q \frac{b^I}{b_{11}}. \quad (4.121)$$

Подставляя выражение (4.121) в (4.116), запишем искомую зависимость g_F от $q = q_1 + q_2$ для прямого порядка разделения в форме:

$$g_F = \frac{b_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1-x_0)}(q_1 + q_2) - \frac{a_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1-x_0)}(q_1 + q_2)^2, \quad (4.122)$$

Так что коэффициент необратимости каскада

$$a^I = \frac{a_{11}b_{12}}{b_{12} + b_{11}(1-x_0)}. \quad (4.123)$$

Для обратного порядка:

$$g_F = \frac{b_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1-x_2)}(q_1 + q_2) - \frac{a_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1-x_2)}(q_1 + q_2)^2. \quad (4.124)$$

$$a^{II} = \frac{a_{21}b_{22}}{b_{22} + b_{21}(1 - x_2)} \quad (4.125)$$

При выполнении условий полной согласованности производительность каскада максимальна в точке, соответствующей максимальной производительности каждой из колонн. Суммарный расход теплоты при этом равен

$$q^* = \frac{1}{2} \left(\frac{b_{i1}}{a_{i1}} + \frac{b_{i2}}{a_{i2}} \right), \quad i = 1, 2. \quad (4.126)$$

Значение максимальной производительность каскада равно максимальной производительности первой колонны

$$g_F^* = \frac{b_{i1}^2}{4a_{i1}}, \quad i = 1, 2. \quad (4.127)$$

КПД, соответствующий предельной производительности, как и в случае бинарной ректификации, равен половине обратимого КПД каскада.

Условия превалирования одного из порядков разделения.

В некоторых случаях можно обойтись без вычисления затрат теплоты по формулам (4.116), (4.117). Прямой порядок разделения заведомо выгоднее обратного при соблюдении неравенства

$$\frac{b_{11}^2 b_{12}}{a_{11} [b_{12} + b_{11}(1 - x_0)]} \geq \frac{b_{21}^2 b_{22}}{a_{21} [b_{22} + b_{21}(1 - x_2)]} \quad (4.128)$$

и неравенства (4.114). При этом одно из неравенств должно быть строгим.

Первое из неравенств означает, что обратимый КПД для прямого порядка не меньше, чем для обратного, а второе соответствует такому же соотношению для предельных производительностей. Границы множеств достижимости имеют вид, показанный на рис. 4.6.

Когда знаки неравенств противоположные, обратный порядок разделения заведомо лучше прямого.

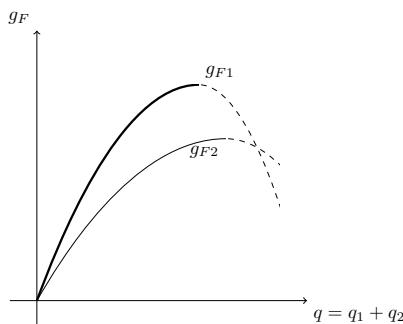


Рис. 4.6: Превалирование прямого порядка разделения над обратным.

Если неравенства (4.128) имеют различные знаки, то оптимальный порядок разделения зависит от производительности. Граница области реализуемости каскада представляет собой в этом случае максимум из границ, построенных для каждого порядка разделения:

$$g_F = \max(g_{F1}, g_{F2}), \quad (4.129)$$

где g_{Fi} — зависимость производительности каскада от затрат теплоты для i -го порядка разделения. Вид границ рабочей области множеств достижимости каскада для этого случая изображен на рис. 4.7

Порядок разделения для производительности, меньшей предельной для обратного порядка разделения, оказывается более экономным. Если же требуется производительность, большая g_{F2}^{\max} , то следует выбирать прямой порядок.

Расчет эффективных значений параметров, определяющих множество реализуемости колонны, по данным измерений. Процессы, протекающие в реальной колонне, очень сложны, они зависят от гидродинамических факторов, которые учтены

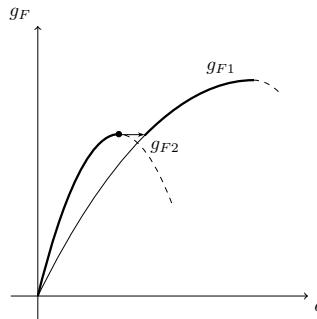


Рис. 4.7: Вид множества реализуемости, при котором оптимальный порядок разделения зависит от нагрузки.

вают по эмпирическим формулам, основанным на результатах измерений характеристик действующих колонн. Остановимся на некоторых возможностях расчета параметров, использованных выше для построения множества реализуемости.

Расчет эффективного коэффициента массопереноса. В приведенных выше формулах фигурирует эффективный коэффициент массопереноса. Ясно, что он зависит от конструкции колонны, типа контактных устройств, коэффициента относительной летучести компонентов. Для потока массопереноса в форме (4.84) и химических потенциалах вида (4.71) выражение (4.89) примет вид

$$Rk \left[\int_{x_B}^{x_F} \ln \frac{y^0}{y^B} dx + \int_{x_F}^{x_D} \ln \frac{y^0}{y^D} dx \right] = \frac{q}{r} [y^D(x_D) - y^B(x_B)], \quad (4.130)$$

где $y^0(x, \alpha)$, $y^D(x)$, $y^B(x)$ определяются выражениями (4.66), (4.82), (4.83) соответственно и зависят от составов входного и выходных потоков (x_F , x_B , x_D), потока пара $V = \frac{q}{r}$ и нагрузки g_F , R — универсальная газовая постоянная.

Сумму интегралов в левой части равенства (4.130) можно пере-

писать следующим образом:

$$\begin{aligned} & \int_{x_B}^{x_F} \ln \frac{y^0}{y^B} dx + \int_{x_F}^{x_D} \ln \frac{y^0}{y^D} dx = \\ & = \int_{x_B}^{x_D} \ln y^0 dx - \int_{x_B}^{x_F} \ln y^B dx - \int_{x_F}^{x_D} \ln y^D dx. \end{aligned} \quad (4.131)$$

Первый из интегралов, стоящих в правой части равенства, равен

$$\begin{aligned} I_1 = & x_D \ln \left(\frac{\alpha x_D}{1 + (\alpha - 1)x_D} \right) - x_B \ln \left(\frac{\alpha x_B}{1 + (\alpha - 1)x_B} \right) - \\ & - \ln \left(\frac{1 + (\alpha - 1)x_D}{1 + (\alpha - 1)x_B} \right), \end{aligned} \quad (4.132)$$

второй равен

$$\begin{aligned} I_2 = & \frac{V}{g_B + V} \left[x_B (1 - \ln x_B) - \right. \\ & \left. - \left(\frac{g_B}{V} (x_F - x_B) + x_F \right) \left(1 - \ln \left(\frac{g_B}{V} (x_F - x_B) + x_F \right) \right) \right], \end{aligned} \quad (4.133)$$

где $g_B = g_F(1 - \varepsilon)$.

Третий интеграл в (4.131)

$$\begin{aligned} I_3 = & \frac{V}{g_B + V} \left[x_D (1 - \ln x_D) - \right. \\ & \left. - \left(\frac{g_D}{V} (x_D - x_F) + x_F \right) \left(1 - \ln \left(\frac{g_D}{V} (x_D - x_F) + x_F \right) \right) \right], \end{aligned} \quad (4.134)$$

где $g_D = g_F\varepsilon$. Значение ε в этом и предыдущем выражении определяется в соответствии с (4.65), а $V = q/r$.

В том случае, когда можно принять $y^D(x_D) = x_D$, а $y^B(x_B) = x_B$, вычисление интегралов (4.131), приводит к равенству

$$k = \frac{q(x_D - x_B)}{Rr(I_1 - I_2 - I_3)}, \quad (4.135)$$

где I_1 , I_2 , I_3 определяются выражениями (4.132), (4.133) и (4.134) соответственно и зависят только от параметров x_B , x_F , x_D , α , q , r , g_F .

Все переменные, входящие в правую часть равенства (4.135), известны, так что оно может быть использовано для вычисления эффективного коэффициента массопереноса в действующей колонне.

Расчет коэффициента необратимости и обратимого КПД по результатам измерений

Тот факт, что для некоторых задач достаточно знания лишь двух характеристических параметров, дает возможности вычислять по результатам измерений эффективные значения непосредственно этих параметров, уточняя их при изменении свойств разделяемых смесей, требований к составу продуктов, «старении» тепло и массообменных устройств и пр.

Для двух режимов колонны с расходом теплоты q_1 и q_2 и производительностями, соответствующими этим расходам, g_{F1} и g_{F2} в рабочем диапазоне режимов ($q_1 > q_2 \Rightarrow g_{F1} > g_{F2}$) характеристические коэффициенты определяются соотношениями, вытекающими непосредственно из (4.91):

$$a = \frac{q_1 g_{F2} - q_2 g_{F1}}{q_1 q_2 (q_1 - q_2)}, \quad b = \frac{g_{F1}}{q_1} + a q_1. \quad (4.136)$$

Зависимость флегмового числа от нагрузки колонны

Флегмовое число R , равное отношению потока флегмы, возвращаемого в колонну, к отбору продукта из дефлегматора, является важным управляющим параметром. Выразим его через характеристические параметры.

Запишем уравнение материального баланса по потокам, поступающим и выходящим из дефлегматора $V = L + g_F \varepsilon$. Здесь L — поток флегмы, возвращающейся в колонну. После деления этого уравнения на поток продукта, покидающий дефлегматор, и замены рас-

хода пара через q и теплоту парообразования получим для рабочей области

$$\frac{q}{g_F x_{Fr}} = R + 1, \quad R = \frac{q(g_F)}{g_F x_{Fr}} - 1 = \frac{b - \sqrt{b^2 - 4ag_F}}{2ag_F x_{Fr}} - 1. \quad (4.137)$$

Пример выбора порядка разделения

Приведем пример расчета каскада колонн, пользуясь полученными выше соотношениями.

1. Исходные данные:

— Концентрации компонентов и их температуры кипения в градусах Кельвина:

$$x_0 = 0.5, \quad x_1 = 0.3, \quad x_2 = 0.2, \quad T_0 = 393, \quad T_1 = 438, \quad T_2 = 458.$$

— Теплоты парообразования для двух легколетучих компонентов, и их смеси [Дж/моль]:

$$r_0 = 50000, \quad r_1 = 70000, \quad r_{01} = 57500.$$

— Коэффициенты массопереноса $k \left[\frac{\text{моль}^2 K}{\text{Дж} \cdot \text{с}} \right]$ и теплопереноса $\beta \left[\frac{\text{Вт}}{K} \right]$ в колоннах для обоих вариантов разделения:

$$k_{11} = 13, \quad k_{12} = 11, \quad k_{21} = 15, \quad k_{22} = 13.$$

$$\beta_{i1}^B = 20000, \quad \beta_{i2}^B = 70000, \quad \beta_{i1}^D = 22000,$$

$$\beta_{i2}^D = 75000, \quad i = 1, 2.$$

Требуемая производительность $g_F = 1 \frac{\text{моль}}{\text{с}}$.

2. Рассчитаем характеристические параметры для каждой колонны:

— Обратимые КПД по формулам (4.97), (4.99), (4.101), (4.103)

$$b_{11} = 4.54 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{Дж}}, \quad b_{12} = 1.78 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{Дж}},$$

$$b_{21} = 2.40 \cdot 10^{-5} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Дж}^2}, \quad b_{22} = 4.75 \cdot 10^{-5} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Дж}^2},$$

– Коэффициенты необратимости для прямого и для обратного порядка разделения по формулам (4.98), (4.100), (4.102), (4.104):

$$a_{11} = 1.07 \cdot 10^{-10} \frac{\text{МОЛЬ} \cdot \text{с}}{\text{Дж}^2}, \quad a_{12} = 3.12 \cdot 10^{-11} \frac{\text{МОЛЬ} \cdot \text{с}}{\text{Дж}^2},$$

$$a_{21} = 1.23 \cdot 10^{-10} \frac{\text{МОЛЬ} \cdot \text{с}}{\text{Дж}^2}, \quad a_{22} = 4.04 \cdot 10^{-11} \frac{\text{МОЛЬ} \cdot \text{с}}{\text{Дж}^2}.$$

3. Проверим условия согласованности (4.106), (4.107):

Для прямого порядка и обратного порядков, соответственно, получим из (4.106)

$$20.35 \geq 19.25, \quad 60.89 \geq 4.64,$$

то есть, условия согласованности выполнены.

4. Максимальная производительность каскада для прямого и обратного порядка разделения по формуле (4.105):

$$g_F^{*I} = 4.81 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{с}}, \quad g_F^{*II} = 1.15 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{с}}.$$

Заданная производительность меньше максимальной для обоих вариантов разделения.

5. Для каждого из вариантов суммарные затраты теплоты по формулам (4.116), (4.117).

Суммарные затраты теплоты для разделения исходной смеси с заданной производительностью $g_F = 1 \text{ моль/с}$ для прямого и обратного порядков разделения равны, соответственно

$$\bar{q}^I = 52897 \text{ Вт}, \quad \bar{q}^{II} = 77945 \text{ Вт}.$$

Таким образом, целесообразно выбрать прямой порядок разделения, поскольку ему соответствуют меньшие затраты энергии.

4.5. Предельные возможности диффузионных машин

Задача об извлечении работы из неравновесной термодинамической системы и обратная ей задача о поддержании в системе неравновесного состояния посредством затраты энергии являются центральными в термодинамике. Для систем неравновесных по температуре первую из упомянутых задач (прямую) решают тепловые машины, а вторую (обратную) — тепловые насосы. Для систем, неравновесных по составу, вторую задачу решают системы разделения, первую же — диффузионные машины. В системах разделения и в диффузионных машинах часто используют мембранны.

Рассмотрим эти системы с позиций оптимизационной термодинамики, которая исследует предельные возможности неравновесных термодинамических систем в условиях конечной продолжительности процессов и заданной средней интенсивности потоков [25, 21].

Применительно к системам неоднородным по концентрации наиболее важным является исследование предельных возможностей систем разделения, однако определенный интерес представляет и обратная задача выявления возможностей диффузионных машин. Эта задача сформулирована в [25], где весьма бегло рассмотрена только простейшая ее постановка.

Ниже получены оценки для предельных возможностей мембранных систем в процессах фиксированной интенсивности:

- минимальные затраты энергии на разделение при фиксированной средней производительности, составе исходной смеси и продуктов разделения;
- максимальные мощность и КПД диффузионных машин.

Для газов, близких по своим свойствам к идеальным, химиче-

ский потенциал i -го компонента в смеси [23] равен

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_0(T) + RT \ln P_i, \quad i = 1, 2, \dots$$

где P_i — парциальное давление i -го компонента, $\mu_0(T)$ — химический потенциал чистого компонента. Предполагая, что отношение парциального давления к общему равно x_i ,

$$P_i = Px_i = P \frac{N_i}{N}, \quad i = 1, 2, \dots,$$

перепишем выражение для химического потенциала в форме:

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_1(T, P) + RT \ln x_i, \quad i = 1, 2, \dots \quad (4.138)$$

где $\mu_1(T, P) = \mu_0(T) + RT \ln P$.

Для жидкостей химический потенциал имеет вид уравнения (4.138), однако зависимость $\mu_1(T, P)$ принимает другую форму. Это связано с тем, что химический потенциал $\mu_i(T, P, x_i)$, представляет собой [23] молярную энергию Гиббса i -го компонента, а его производная по давлению — молярный бъем этого компонента v_i . В отличие от газа молярный бъем жидкости практически не зависит от давления и незначительно изменяется с температурой. Так как $\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial \mu_{i1}}{\partial P} = v_i$, то для жидкостей

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_1(T) + v_i P + RT \ln x_i, \quad i = 1, 2, \dots \quad (4.139)$$

Далее принято, что процессы изотермические и температуры всех подсистем равны T . Перечисленные выше задачи рассмотрены для газовых смесей, а затем для растворов.

Газообразные смеси. Оценка для максимальной работы в мембранным процессе. Рассмотрим систему, состоящую из термодинамического резервуара, его интенсивные переменные фиксированы и не зависят от потоков обмена, и рабочего тела, интенсивные переменные которого можно изменять во времени тем или иным

способом. Система может потреблять извне или генерировать работу. В первом случае работу будем считать отрицательной, во втором — положительной.

Резервуар и рабочее тело взаимодействуют друг с другом через мембрану, проводящую один (активный) компонент смеси. Поток обмена g зависит от химических потенциалов активного компонента в резервуаре μ_0 и в рабочем теле $\mu(t)$ и при равенстве этих химических потенциалов равен нулю. В частном случае

$$g(\mu_0, \mu) = \alpha(\mu_0 - \mu), \quad (4.140)$$

где α — коэффициент массопереноса. Температура рабочего тела T неизменна и равна температуре резервуара.

Когда общее количество вещества G_0 , переданного от резервуара к рабочему телу или обратно, и продолжительность процесса τ фиксированы, то при конечном коэффициенте массопереноса химические потенциалы μ_0 и $\mu(t)$ должны отличаться друг от друга в каждый момент времени, а процесс массопереноса необратим. Для определенности будем предполагать, что $\mu_0 > \mu(0)$ и вещество передается от резервуара к рабочему телу.

Энтропия системы изменяется за счет уменьшения энтропии резервуара, прироста энтропии рабочего тела и производства энтропии, связанного с необратимым массопереносом σ . При фиксированных составах смесей в начальный момент времени, общем количестве вещества рабочего тела и при фиксированном интегральном потоке

$$G_0 = \int_0^\tau g[\mu_0, \mu(t)]dt \quad (4.141)$$

изменения энтропии резервуара и рабочего тела за время τ полностью определены и минимуму прироста энтропии системы соответ-

ствует минимум

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{T} \int_0^{\tau} [\mu_0 - \mu(t)] g[\mu_0, \mu(t)] dt \Rightarrow \min. \quad (4.142)$$

При этом выбору подлежит функция $\mu(t)$.

Найдем количественную связь работы A , которую можно извлечь (затратить) в таком процессе с величиной $\bar{\sigma}$. Для простоты будем предполагать, что смесь в резервуаре и в рабочем теле состоит из двух компонент (более общий случай может быть рассмотрен аналогично с введением эквивалентного компонента). Если концентрации активного компонента в резервуаре и рабочем теле x_0 и $x(t)$, то для второго компонента они равны $1 - x_0$ и $1 - x(t)$. Изменение количества вещества G и концентрации $x(t)$ активного компонента в рабочем теле определены дифференциальными уравнениями

$$\frac{d}{dt}(Gx) = \frac{dG}{dt} = g(\mu_0, \mu), \quad G(0) \rightarrow \text{fix}, \quad x(0) \rightarrow \text{fix}. \quad (4.143)$$

Количество второго компонента неизменно, поэтому

$$G(0)[1 - x(0)] = [G(0) + G_0][1 - x(\tau)]. \quad (4.144)$$

Из условий (4.143), (4.144) следует, что

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{G(0)[1 - x(0)]}(1 - x)^2 g(\mu_0, \mu), \quad x(0) \rightarrow \text{fix}. \quad (4.145)$$

Уравнения термодинамических балансов системы по веществу, энергии и энтропии имеют форму

$$G_0 x_0 = G(\tau)x(\tau) - G(0)x(0), \quad (4.146)$$

$$G_0 h_0 - [G(\tau)h(\tau) - G(0)h(0)] = A, \quad (4.147)$$

$$G_0 s_0 - [G(\tau)s(\tau) - G(0)s(0)] + \bar{\sigma} = 0, \quad (4.148)$$

где h_0 и h , s_0 и s — молярные энталпии и энтропии смеси в рабочем теле и резервуаре, связанные друг с другом соотношениями [23]

$$s = \frac{1}{T} \left(h - \sum_{i=1}^2 \mu_i x_i \right), \quad (4.149)$$

$$s_0 = \frac{1}{T} \left(h_0 - \sum_{i=1}^2 \mu_{i0} x_{i0} \right). \quad (4.150)$$

Давление рабочего тела может быть неизменным или изменяться во времени так, что $P(0) = P(\tau)$.

Для химических потенциалов, в виде (4.138), уравнение энтропийного баланса (4.148) с учетом (4.147), (4.149), (4.150) можно переписать в форме

$$\begin{aligned} \frac{A}{T} = & -\bar{\sigma} + R \{ G_0 [x_0 \ln x_0 + (1-x_0) \ln(1-x_0)] + \\ & + G(0) [x(0) \ln x(0) + (1-x(0)) \ln(1-x(0))] - \\ & - G(\tau) [x(\tau) \ln x(\tau) + (1-x(\tau)) \ln(1-x(\tau))] \}. \end{aligned} \quad (4.151)$$

Второе слагаемое в правой части этого равенства можно рассчитать, зная G_0 , x_0 , $G(0)$, $x(0)$. Последние связаны через условия (4.144) и (4.146) с величинами $G(\tau)$ и $x(\tau)$. Обозначим второе слагаемое через $B[G_0, x_0, G(0), x(0)]$. Оно может быть как положительным так и отрицательным. Из равенства (4.151) следует, что

$$A_{\max} = T(B - \bar{\sigma}_{\min}). \quad (4.152)$$

Максимуму полученной (минимуму затраченной) работы соответствует минимум производства энтропии в процессе массопереноса.

Задача о минимуме $\bar{\sigma}$ при условии (4.141) (или эквивалентная ей задача о максимуме G при фиксированном значении $\bar{\sigma}$) является усредненной задачей нелинейного программирования (см. гл. 5). В отличие от задач условного максимума функции, ее оптимальное

решение может изменяться во времени. Причем является кусочно-постоянной функцией, принимающей не более двух значений. Мы не будем останавливаться на вычислении этих значений и доли от общей продолжительности процесса, в течение которой $\mu^*(t)$ принимает каждое из них, так как в том наиболее распространном случае, когда функция Лагранжа неусредненной задачи $L = g[\mu_0, \mu(t)][\mu_0 - \mu(t) - \lambda]$ выпукла вниз по μ (вторая производная L по μ положительна), решение сформулированной задачи постоянно. Так что условием постоянства является выполнение неравенства

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \mu^2}(\mu_0 - \mu(t) - \lambda) - 2 \frac{\partial g}{\partial \mu} \geq 0. \quad (4.153)$$

Множитель λ , равный производной минимального значения $\bar{\sigma}$ по G , по физическому смыслу задачи положителен. Вторая производная L по μ , для кинетики массообмена в форме (4.140) равна $2\lambda\alpha$ и заведомо положительна. Во всех случаях, когда неравенство (4.153) выполнено, оптимальное значение химического потенциала активного компонента для рабочего тела постоянно и определено условием

$$g(\mu_0, \mu^*) = \frac{G}{\tau}. \quad (4.154)$$

Таким образом, управлять химическим потенциалом активного компонента рабочего тела для любой кинетики, удовлетворяющей (4.153), следует так, чтобы поток массопереноса был постоянен. Соответствующий этому решению закон изменения управляющей переменной, например давления рабочего тела, не постоянен во времени, так как в ходе процесса состав смеси изменяется в соответствии с уравнением (4.145), в котором поток определен условием (4.154). В конце процесса давление мгновенно восстанавливается до начального значения.

Для закона массопереноса (4.140) минимальное производство энтропии $\bar{\sigma}_{\min} = G_0^2/(\alpha\tau)$. Из равенства (4.152) следует, что положи-

тельную работу можно извлечь из рассмотренной системы только при $\tau > \tau_{\min} = G_0^2 / (\alpha B)$.

Нетрудно убедиться, что продолжительность процесса τ^* , для которой средняя интенсивность извлечения работы $A^*(\tau)/\tau$ максимальна, вдвое больше, чем τ_{\min} .

В том случае, когда вместо резервуара система содержит источник конечной емкости с постоянными температурой и давлением, доля активного компонента изменяется в соответствии с уравнением, аналогичным (4.145), а как следствие изменяется и химический потенциал μ_0 . Однако и в этом случае минимуму производства энтропии для закона массопереноса (4.140) соответствует такое изменение $\mu(t)$, при котором поток массопереноса постоянен.

Вместо календарного времени, в задаче может фигурировать время контакта, когда рабочее тело движется, а параметры его в каждом сечении контура циркуляции постоянны. Таким образом можно получить оптимальные законы изменения давления по зонам контакта рабочего тела с источником.

Диффузионно–механический цикл максимальной мощности.

Рассмотрим прямой цикл извлечения работы в системе, состоящей из рабочего тела и двух резервуаров с разными химическими потенциалами, в одном из которых химический потенциал ключевого компонента равен μ_+ , а в другом μ_- (для определенности $\mu_+ > \mu_-$). Процесс циклический, так что прирост энтропии, внутренней энергии и массы ключевого компонента рабочего тела за цикл равен нулю. Температуры всех подсистем одинаковы.

Поочередный контакт с источниками. Рассмотрим случай, когда рабочее тело поочередно контактирует с первым и вторым резервуарами, циклически изменяя свои параметры во времени. Через

τ обозначим продолжительность цикла, через $\mu_0(t)$ — химический потенциал источника, принимающий значения μ_+ и μ_- . Постановка задачи, связанная с получением максимальной работы A за заданное время τ , примет вид

$$A = \int_0^\tau \mu g(\mu_0, \mu) dt \rightarrow \max_{\mu_0, \mu} \quad (4.155)$$

при условиях цикличности

$$\Delta G = \int_0^\tau g(\mu_0, \mu) dt = 0. \quad (4.156)$$

Для расчета базовых значений μ и μ_0 в задаче (4.155), (4.156) запишем функцию Лагранжа и найдем ее максимум по μ_0 , μ и минимум по λ :

$$L = \{g(\mu_0, \mu)(\mu - \lambda)\} \rightarrow \max_{\mu_0, \mu} \min_\lambda.$$

Число базовых значений μ_0 равно двум, одно из них соответствует $\mu_0 = \mu_+$, другое $\mu_0 = \mu_-$. Для строго выпуклой по μ функции Лагранжа L базовые значения μ удовлетворяют условиям

$$\frac{\partial L}{\partial \mu} = \frac{\partial g}{\partial \mu}(\mu - \lambda) + g(\mu_0, \mu) = 0$$

или

$$\frac{g(\mu_0, \mu)}{\mu - \lambda} = -\frac{\partial g(\mu_0, \mu)}{\partial \mu}.$$

Корень этого уравнения для $\mu_0 = \mu_-$ обозначим через μ_1 , для $\mu_0 = \mu_+$ — через μ_2 . Так как в базовых точках L максимальна, то

$$L(\mu_+, \mu_1, \lambda) = L(\mu_-, \mu_2, \lambda), \quad (4.157)$$

что и определяет величину λ .

Конкретизируем полученные зависимости для $g(\mu_0, \mu) = \alpha(\mu_0)$ ($\mu_0 - \mu$). Из условия (4.157) имеем

$$\mu_1 = \frac{\mu_+ + \lambda}{2}, \quad \mu_2 = \frac{\mu_- + \lambda}{2}. \quad (4.158)$$

Подставляя μ_1 и μ_2 в функцию L , найдем ее зависимость от λ для каждого из базовых решений

$$L_+ = L(\mu_+, \mu_1) = \frac{\alpha_+}{4}(\mu_+ - \lambda)^2,$$

$$L_- = L(\mu_-, \mu_2) = \frac{\alpha_-}{4}(\mu_- - \lambda)^2.$$

Минимум по λ из максимума L по μ_0, μ достигается, когда

$$L_+(\lambda) = L_-(\lambda) \Rightarrow \lambda^* = \frac{\sqrt{\alpha_+}\mu_+ + \sqrt{\alpha_-}\mu_-}{\sqrt{\alpha_+} + \sqrt{\alpha_-}}. \quad (4.159)$$

Доли от времени τ контакта с резервуарами определяются требованием (4.156) и равны

$$\gamma_+ = \frac{\alpha_- \sqrt{\alpha_+}}{\alpha_- \sqrt{\alpha_+} + \alpha_+ \sqrt{\alpha_-}}, \quad \gamma_- = \frac{\alpha_+ \sqrt{\alpha_-}}{\alpha_- \sqrt{\alpha_+} + \alpha_+ \sqrt{\alpha_-}}.$$

Максимальная работа за время τ составляет:

$$A^*(\tau) = \tau[\gamma_+\mu_1\alpha_+(\mu_+ - \mu_1) + \gamma_-\mu_2\alpha_-(\mu_2 - \mu_-)],$$

где μ_1 и μ_2 находят из (4.158) после подстановки в это выражение значения λ из (4.159). Максимальная мощность равна

$$\frac{A^*(\tau)}{\tau} = [\gamma_+\mu_1\alpha_+(\mu_+ - \mu_1) + \gamma_-\mu_2\alpha_-(\mu_2 - \mu_-)].$$

Непрерывный контакт с источниками. В тепловых машинах возможен как поочередный так и постоянный контакт рабочего тела с источниками. В последнем случае параметры рабочего тела распределены, процесс в нем можно считать близким к обратимому,

если распределенность параметров осуществляется за счет кондуктивного потока. Аналогично в системах неоднородных по концентрации, таких как система разделения и диффузионная машина, возможен непрерывный контакт с источниками.

Задача о максимальной мощности в этом случае примет форму задачи нелинейного программирования вида

$$p = [g_1(\mu_+, \mu_1)\mu_1 - g_2(\mu_2, \mu_-)\mu_2] \rightarrow \max_{\mu_1, \mu_2}$$

при условии

$$g_1(\mu_+, \mu_1) - g_2(\mu_2, \mu_-) = 0. \quad (4.160)$$

Условие оптимальности этой задачи приводит к соотношению

$$\mu_1 - \mu_2 = \frac{g_2(\mu_2, \mu_-)}{\partial g_2 / \partial \mu_2} - \frac{g_1(\mu_+, \mu_1)}{\partial g_1 / \partial \mu_1}, \quad (4.161)$$

которое вместе с равенством (4.160) определяет искомые переменные.

Пусть g_1 и g_2 пропорциональны разности химических потенциалов

$$g_1 = \alpha_1(\mu_+ - \mu_1), \quad g_2 = \alpha_2(\mu_2 - \mu_-).$$

Равенство (4.161) перепишется в форме

$$\mu_1 - \mu_2 = \frac{\mu_+ - \mu_-}{2}. \quad (4.162)$$

Из условия $g_1 = g_2$ имеем

$$\alpha_1\mu_1 + \alpha_2\mu_2 = \alpha_1\mu_+ + \alpha_2\mu_-. \quad (4.163)$$

Решение уравнений (4.162), (4.163) имеет вид

$$\mu_2^* = \frac{1}{2(\alpha_1 + \alpha_2)}[\mu_+ \alpha_1 + \mu_- (\alpha_1 + 2\alpha_2)],$$

$$\mu_1^* = \frac{1}{2(\alpha_1 + \alpha_2)}[\mu_+ (\alpha_2 + 2\alpha_1) + \mu_- \alpha_2].$$

Соответствующее такому выбору значение максимальной мощности $p_{\max} = \frac{\bar{\alpha}}{4}(\mu_+ - \mu_-)^2$, где эквивалентный коэффициент массопереноса $\bar{\alpha} = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}$.

Предельные возможности диффузионных систем для жидких смесей. Результат, полученный выше для мембранных систем, состоящих из рабочего тела и источника конечной либо бесконечной емкости, и газообразных смесей, без изменений переносится на растворы с учетом изменения вида химического потенциала. Диффузионные машины чаще всего проектируют для растворов поваренной соли в воде. Рассмотрим две схемы жидкостных диффузионных машин.

Диффузионная машина с непрерывным контактом рабочего тела с источниками. Пусть система состоит из двух жидкостей одинаковой температуры, разделенных полупроводящей мембраной. Одна из жидкостей представляет собой чистый растворитель, а во второй жидкости растворено некоторое вещество объемной концентрации C . Мембрана пропускает только растворитель. Равновесие наступает, когда химические потенциалы, вычисленные по формуле (4.139), одинаковы:

$$v_0 P_0 - v_r P_r = -RT \ln x_r.$$

Здесь x_r — молярная доля растворителя в растворе.

Обозначим разность давлений по обе стороны мембраны через π и учтем, что при сравнительно небольших концентрациях молярные объемы v_0 и v_r равны друг другу. Кроме того обозначим через x_1 молярную долю растворенного вещества. Если эта величина небольшая, то $\ln x_r = \ln(1 - x_1) \approx -x_1$. Тогда

$$\pi = RT \frac{x_1}{v_0} = RTC. \quad (4.164)$$

Уравнение (4.164) называют уравнением Вант-Гоффа для осмотического давления.

Рассмотрим систему, изображенную на рисунке. В камере, расположенной по левую сторону мембранны, находится чистый растворитель с давлением окружающей среды, равным P_0 . По правую сторону мембранны в камере объемом V имеется обновляемый раствор, концентрация растворенного вещества в котором C . Давление в этой камере обозначим через P_2 ; раствор будем считать идеальным. В состоянии равновесия, когда поток через правую камеру равен нулю, в ней устанавливается давление, превосходящее P_0 на величину осмотического давления π . Величина осмотического давления связана с концентрацией в камере и температурой уравнением Вант-Гоффа. В условиях, когда раствор в камере обновляется, давление $P_2 < P_0 + \pi$, что вызывает поток растворителя g через полупроводящую мембрану. Обычно принимают диффузионный поток пропорциональным разности фактического и равновесного давлений

$$g = \alpha(P_0 + \pi - P_2) = \alpha(\pi - \Delta P), \quad (4.165)$$

где $\Delta P = P_2 - P_0$. Для упрощения записи здесь и далее будем использовать объемные расходы веществ.

Обозначим через p_1 мощность насоса, подающего концентрированный раствор, g_1 — расход этого раствора, C_1 — концентрация раствора. Пренебрегая КПД насоса, получим $p_1 = \Delta P g_1$.

За счет подпитки через мембрану объем раствора увеличивается и, пройдя через турбину, он отдает мощность p_2 , равную $p_2 = (g_1 + g)\Delta P$. Таким образом мощность и коэффициент полезного действия солевой диффузионной машины

$$p = p_2 - p_1 = g\Delta P = \alpha(\pi - \Delta P)\Delta P,$$

$$\eta = \frac{p}{g_1} = \frac{\alpha(\pi - \Delta P)\Delta P}{g_1}.$$

Где КПД диффузионной машины — работа извлекаемая из 1 м³ концентрированного раствора. При принятой системе единиц мощность, отнесенная к единице площади мембранны, и КПД здесь и ниже, имеют размерность Дж/(м²·с) и Дж/м³ соответственно. Если не учитывать связь между π и ΔP , то мощность достигает максимума при $\Delta P = \pi/2$, и ее верхний предел равен

$$\bar{p} = \alpha\pi^2/4 = \alpha/4(CRT)^2.$$

Так как $C < C_1$, то величина мощности заведомо меньше, чем

$$\bar{p}^* = \alpha/4(C_1RT)^2, \quad (4.166)$$

что дает оценку сверху для максимальной мощности. Оценку в уравнении (4.166) можно уточнить, если учесть, что g , ΔP и C связаны друг с другом условием (4.165) и уравнением материального баланса по растворенному компоненту

$$(g_1 + g)C = g_1C_1. \quad (4.167)$$

Выразим C и ΔP через g из условий (4.165), (4.167), и подставим в p и η

$$C = \frac{g_1C_1}{g_1 + g}, \quad \Delta P = CRT - \frac{g}{\alpha}, \quad (4.168)$$

$$p = g\Delta P = \frac{RTC_1g_1g}{g_1 + g} - \frac{g^2}{\alpha}, \quad (4.169)$$

$$\eta = \frac{\alpha(\pi - \Delta P)\Delta P}{g_1} = \frac{RTC_1g}{g_1 + g} - \frac{g^2}{\alpha g_1}. \quad (4.170)$$

Точки максимума по g для двух выпуклых вверх функций (4.169) и (4.170) совпадают. Поэтому для нахождения оптимального значения g^* воспользуемся одной из функций, а именно выражением для p . Условие максимума по g приводит к равенству

$$g(g_1 + g)^2 = \frac{\alpha RTg_1^2C_1}{2}. \quad (4.171)$$

Перепишем уравнение (4.171) в форме

$$\frac{g^3}{g_1^2} + 2\frac{g^2}{g_1} + g = \frac{\alpha RTC_1}{2} \quad (4.172)$$

и обозначим для краткости правую часть этого уравнения через M , а его решение через g^* . Очевидно, что оно удовлетворяет неравенствам $0 < g < M$. Численное решение уравнения (4.172) позволяет уточнить предельную мощность диффузационной машины и найти соответствующий ей режим. Уравнение (4.171) определяет g^* для выбранных значений g_1 и C_1 , а уравнение (4.168) – C^* и ΔP^* .

Отметим, что условие идеальности раствора ограничивает значение концентрации рабочего раствора

$$C = C_1 \frac{g_1}{g_1 + g}.$$

Она не должна быть слишком большой, иначе молекулы растворенного вещества взаимодействуют друг с другом и зависимость (4.164) нарушается.

Диффузационная машина с поочередным контактом рабочего тела с источниками

В рассмотренной в предыдущем разделе схеме диффузационной машины рабочее тело представляло собой открытую систему,ющую в стационарном режиме при постоянном контакте с двумя источниками. От одного из них поступал концентрированный раствор, от другого растворитель.

Пусть в диффузационной машине рабочее тело поочередно контактирует с каждым из источников, получая растворитель через одну мембрану и отдавая его концентрированному раствору через другую. При этом давление и расход рабочего тела периодически изменяются, давление повышается при меньшем расходе (тратится мощность p_1) и снижается при большем расходе (вырабатывается мощность p_2).

Запишем балансовые соотношения для этой схемы и исследуем ее предельные возможности, пренебрегая затратами энергии на создание потока концентрата через нижнюю камеру и считая концентрацию растворенного вещества в потоке g_2 равной единице, а давление окружающей среды равным P_0 .

Мощность машины

$$p = p_2 - p_1 = (g_1 + g)\Delta P_{21} - g_1\Delta P_{21} = g\Delta P_{21},$$

где

$$\Delta P_{21} = P_2 - P_1.$$

В качестве коэффициента полезного действия примем отношение мощности p к расходу g_2 растворяющего вещества

$$\eta = \frac{p}{g_2} = \frac{g}{g_2}\Delta P_{21}.$$

Кинетика массопереноса определяет соотношения

$$\begin{aligned} g &= \alpha_1(P_0 + \pi - P_2) = \alpha_1(\pi - \Delta P_{20}) = \\ &= \alpha_2[(P_1 + \pi_2) - (P_0 + \pi_1)] = \alpha_2(\Delta\pi_{21} + \Delta P_{10}). \end{aligned} \quad (4.173)$$

Здесь $\Delta P_{20} = P_2 - P_0$, $\Delta\pi_{21} = \pi_2 - \pi_1$, $\Delta P_{10} = P_1 - P_0$. Равенство (4.173) соответствует условию постоянства массы рабочего тела в среднем за цикл.

Найдем предельную мощность диффузионной машины без учета связи между осмотическими давлениями в камерах и расходами. Для этого решим задачу условной оптимизации

$$p = (P_2 - P_1)g \rightarrow \max_{P_1, P_2}$$

при условиях

$$\alpha_1(P_0 + \pi - P_2) = \alpha_2(P_1 - P_0 + \pi_2 - \pi_1) = g. \quad (4.174)$$

Из (4.174)

$$P_1 = \frac{g}{\alpha_2} + P_0 + \pi_1 - \pi_2, \quad P_2 = P_0 + \pi - \frac{g}{\alpha_1}.$$

Введем эквивалентный коэффициент проводимости

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}$$

и запишем

$$P_2 - P_1 = \pi - \pi_1 + \pi_2 - \frac{g}{\bar{\alpha}}.$$

Тогда

$$p = g \left(\pi - \pi_1 + \pi_2 - \frac{g}{\bar{\alpha}} \right) = g \left(\pi + \Delta\pi_{21} - \frac{g}{\bar{\alpha}} \right) \rightarrow \max_g. \quad (4.175)$$

Максимум этого выражения, равный

$$p^* = \frac{\bar{\alpha}(\pi - \pi_1 + \pi_2)^2}{4} = \frac{\bar{\alpha}(\pi + \Delta\pi_{21})^2}{4}$$

достигается при

$$g^* = \frac{\bar{\alpha}(\pi - \pi_1 + \pi_2)}{2} = \frac{\bar{\alpha}(\pi + \Delta\pi_{21})}{2}.$$

Учтем, что осмотические давления в камерах связаны с концентрациями законом Вант-Гоффа (4.164), а последние, в свою очередь, связаны с расходами g_1, g_2 и g , так что

$$\pi = CRT = C_1 \frac{g_1 RT}{g_1 + g},$$

$$\Delta\pi_{21} = (C_2 - C_1)RT = \left(\frac{g_2 C_{20} + g C_1}{g_2 + g} - C_1 \right) RT.$$

С учетом этих соотношений выражение (4.175) для мощности машины примет форму

$$\begin{aligned} p &= g \left[RT \left(\frac{C_1 g_1}{g_1 + g} + \frac{g_2 C_{20} + g C_1}{g_2 + g} - C_1 \right) - \frac{g}{\bar{\alpha}} \right] = \\ &= g \left[RT \left(\frac{g_2 C_{20} + g C_1}{g_2 + g} - \frac{C_1 g}{g_1 + g} \right) - \frac{g}{\bar{\alpha}} \right] \rightarrow \max_g. \end{aligned} \quad (4.176)$$

А выражение для КПД

$$\eta = \frac{g}{g_2} \left[RT \left(\frac{g_2 C_{20} + g C_1}{g_2 + g} - \frac{C_1 g}{g_1 + g} \right) - \frac{g}{\bar{\alpha}} \right] \rightarrow \max_g. \quad (4.177)$$

Точки максимума по g для двух критериев (4.176) и (4.177) совпадают. Поэтому для нахождения оптимального значения g^* воспользуемся одной из двух функций. Условия стационарности p по g приводят к уравнению для оптимального значения потока

$$g = \frac{\bar{\alpha}RT}{2} \left[\left(\frac{g_2^2 C_{20} + 2g g_2 C_1 + g^2 C_1}{(g_2 + g)^2} \right) - C_1 \frac{g(g + 2g_1)}{(g_1 + g)^2} \right]. \quad (4.178)$$

Решением уравнения (4.178) будет g^* , оно является оптимальным значением потока g при котором КПД η и мощность p принимают свои максимальные значения. Поток g^* зависит от значений g_1 , g_2 и C_1 . Его подстановка в уравнения для p и для η определяет максимальную мощность $p^*(g_1, g_2, C_1)$ и КПД $\eta^*(g_1, g_2, C_1)$. Условие неотрицательности p^* и η^* накладывает ограничения на возможные значения g_1, g_2, C_1 . Так, увеличение g_1, g_2 и снижение C_1 увеличивает p^* .

Полученные оценки предельных возможностей диффузионных машин позволяют уточнить обратимые оценки, учесть кинетические факторы (законы массопереноса, коэффициенты проводимости мембран), влияние производительности. Эти оценки позволяют перейти к оптимизации более сложных мембранных систем. Возможности мембранных систем растут пропорционально коэффициенту проводимости мембраны, а этот коэффициент снижается за счет неоднородности концентраций в растворе, эффекта поляризации и других факторов, не учитывавшихся при получении приведенных выше оценок.

Литература

1. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. — М.: Химия. 1978.
2. Амелькин С.А., Бурцлер Й.М., Хоффман К.Х., Цирлин А.М. Оценка предельных возможностей процессов разделения. // Теорет.осн. хим. технологии. Т. 35, № 3. 2001 г.
3. Бошнякович Ф. Техническая термодинамика. — М.: Госэнергоиздат, т.2. 1956.
4. Бродянский В.М., Фратшке В., Михалек К. Эксергетический метод и его приложения. — М.: Энергоатомиздат, 1988.
5. Гельперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.: Химия, 1981.
6. Гленсдорф П. Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флюктуаций. — М.: Мир, – 1973.
7. Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. — М.: Мир, 1964.
8. Гухман А.А. Об основаниях термодинамики. — М.: Энергоатомиздат, 1986.
9. Зубов Д.А., Амелькин С.А., Цирлин А.М. К расчету числа теоретических тарелок и высоты колонны ректификации. // Химическая промышленность №12, 2002.

10. Карно С. Размышления о движущей силе огня и о машинах, развивающих эту силу. // В кн. Второе начало термодинамики. — М.-Л.: Гостехиздат, 1934.
11. Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Перов В.Л. Математические основы автоматизированного проектирования химических производств. — М.: Химия, 1979.
12. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников. — М.: Наука, 1973.
13. Кузнецов А.Г., Руденко А.В., Цирлин А.М. Оптимальное управление в термодинамических системах с конечной емкостью источников. // Автоматика и телемеханика, №6, с.56–62. 1985.
14. Линецкий С.Б., Роднянский Л.Е., Цирлин А.М. Оптимальные циклы холодильных машин и тепловых насосов // Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт, № 6, с.42–49. 1985.
15. Мартыновский В.С. Циклы, схемы и характеристики тепло-трансформаторов. — М.: Энергия, 1979.
16. Миронова В.А., Амелькин С.А., Цирлин А.М. Математические методы термодинамики при конечном времени. — М.: Химия, 2000.
17. Миронова В.А., Цирлин А.М. Предельные возможности и оптимальная организация регенеративного теплообмена. // Теплоэнергетика, №2, с.32–36. 1987.
18. Миронова В.А., Цирлин А.М., Самарин Ю.Б. Термодинамический анализ процессов разделения газовых смесей // Химическая промышленность, №8, с.486-490. 1988.

19. Молочников Б.Э., Цирлин А.М. Термодинамически–оптимальные профили концентраций в задачах изотермического необратимого массопереноса // Теор. основы хим. технологии, №2, с.191–197. 1990 .
20. Орлов В.А., Розонэр Л.И. Оценки эффективности управляемых термодинамических процессов на основе уравнений баланса энергии вещества и энтропии // X Всесоюзное совещание по проблемам управления. — М.: Наука, 1986.
21. Орлов В.А., Руденко А.В. Оптимальное управление в задачах о предельных возможностях необратимых термодинамических процессов (обзор) // Автоматика и Телемеханика, № 5, с.7-41.1985.
22. Плановский А.Н., Николаев П.И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии. Учебник для вузов. — М.: Химия, 1987.
23. Пригоэсин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. — М.: Наука, 1966.
24. Розонэр Л.И., Малишевский А.В. Модель хаотического обмена ресурсами и аналогии между термодинамикой и экономикой. // Всесоюзное совещание по проблемам управления. Рефераты докладов. 1971, сс. 207-209.
25. Розонэр Л.И., Руденко А.В., Цирлин А.М. Использование методов оптимизации для оценки предельных возможностей абсорбционно-десорбционных циклов // Теорет. основы хим. технологии, №3, с.362–370. 1984.

26. *Розонэр Л.И., Цирлин А.М.* Об оптимальных термодинамических процессах // VIII Всес. совещ. по проблемам управления. Тез. докл. — М.: 1980. с.75–77.
27. *Розонэр Л.И., Цирлин А.М.* Оптимальное управление термодинамическими системами // Автоматика и телемеханика, №1, с.70–79; №2, с.88–101; №3, с.50–64. 1983 .
28. *Руденко А.В., Орлов В.Н.* Предельные возможности необратимых термодинамических процессов: Обзор // Теплоэнергетика, №9, с.68-70. 1984.
29. *Хейвуд Р.* Термодинамика равновесных процессов. — М.: Мир, 1983.
30. *Цирлин А.М.* Оптимальные процессы в необратимой термодинамике и экономике. — М.: Физматлит, 2002.
31. *Цирлин А.М.* Необратимые оценки предельных возможностей термодинамических и микроэкономических систем. — М.: Наука, 2003.
32. *Цирлин А.М.* Оптимальное управление процессами необратимого тепло и массопереноса. // Изв. АН СССР. Серия Техническая кибернетика. №2. с.81-86. 1991.
33. *Цирлин А.М.* Математические модели и оптимальные процессы в макросистемах. — М.: Наука, 2003.
34. *Цирлин А.М.* Второй закон термодинамики и предельные возможности тепловых машин. // Журнал технической физики, т.69, №1, с.140–142. 1999.

35. Цирлин А.М. Оптимальные процессы в необратимой термодинамике и микроэкономике. — М.: Физматлит. 2003, 416с.
36. Цирлин А.М., Саламон П., Хоффман К-Х. Замена переменных состояния в задачах параметрического управления осцилляторами. // Автоматика и телемеханика. №8. 2011.
37. Цирлин А.М., Зубов Д.А., Барбот А. Учет фактора необратимости в процессе бинарной ректификации.// Теорет.осн. химической технологии. Т.40, №2, 2006.
38. Цирлин А.М., Беляева Н.А. Предельные возможности процессов теплообмена. // Теплоэнергетика, №9, с.53-55. 1998.
39. Цирлин А.М., Казаков В.А. Область реализуемости термодинамических систем заданной производительности. //Известия РАН, Энергетика, № 5, с.44-51. 2001.
40. Цирлин А.М., Миронова В.А., Амелькин С.А. Процессы минимальной диссиpации // Теоретические основы химической технологии, т.31, №6, – с.649–658. 1997.
41. Цирлин А.М., Титова И.В. Необратимые оценки минимальной работы для процессов разделения. // Теоретические основы химической технологии. № 3, 2004.
42. Шамбодаль П. Развитие и приложение понятия энтропии. — М.: Наука, 1967.
43. Amelkin S.A., Tsirlin A.M. Optimal Choice of Prices and Flows in a Complex Open Industrial System // Open Sys. & Information Dyn. 8: 169–181, 2001.

44. *Andresen B., Berry R.S., Nitzan A., Salamon P.* Thermodynamics in finite time: I. The step-Carnot cycle // Phys.Rev.A. V.15. №5, P.2086–2093. 1977.
45. *Andresen B., Berry R.S., Ondrechen M.J., Salamon P.* Thermodynamics for processes in finite time // Acc. Chem. Res. V.17. №8, P.266-271. 1984.
46. *Andresen B., Gordon J.M.* Optimal heating and cooling strategies for heat exchanges design. // J.Appl. Phys. N1, p.71-78. 1992.
47. *Andresen B., Rubin M.H., Berry R.S.* Availability for finite-time processes. General theory and a model. // The J. of Phys. Chem. V.87, №15. 1983.
48. *Andresen B., Salamon P., Berry R.S.* Thermodynamics in finite time. // Phys. Today, September, 1984, №62.
49. *Andresen B., Salamon P., Berry R.S.* Thermodynamics in finite time: extremals for imperfect heat engines // J. Chem. Phys. V. 66, №4, P.1571–1577. 1977.
50. *Andresen B.* Finite-time thermodynamics. — Copenhagen, 1983.
51. *Barrere M.* Le role du temps dans l'optimisation des cycles thermodynamiques // Revue generale de thermique, №228. P.995–1006. 1980.
52. *Bejan A.* Entropy generation minimization: the new thermodynamics of finite size devices and finite time process // J. Appl. Phys. 79, 1191-1218 (1996).

53. *Berry R.S., Kazakov V.A., Sieniutycz S., Szwast Z. and Tsirlin A.M.* Thermodynamic Optimization of Finite Time Processes // Wiley, Chichester, 1999.
54. *Chen J., Yan Z., Lin G. and Andresen B.* On the Curzon-Ahlborn efficiency and its connection with the efficiencies of real heat engines // Energy Convers. Mgmt. 42, 173-181 (2001).
55. *Chen L., Wu C. and Sun F.* Finite time thermodynamic optimization or entropy generation minimization of energy systems // J. Non-Equilib. Thermodyn. 24, 327-359 (1999).
56. *Curzon F.L., Ahlburn B.* Efficiency of a Carnot engine at maximum power output. Amer.J. Physics. V.43. p.22-24. 1975.
57. *Hoffman K.H., Watowich S.J. and Berry R.S.* // J. Appl. Phys. №58. P. 2125. 1985.
58. *Mironova V., Tsirlin A., Kazakov V., Berry R.S.* Finite-time thermodynamics: Exergy and optimization of time-constrained processes. // J. Appl. Phys. №76, P. 629. 1994.
59. *Naka Y., Terashita M.* An intermediate heating and cooling method for a distillation column. // J. of Chem. Eng. of Japan. V.11, N 2, 1980.
60. *Nicolis G, Prigogine I.* Self-organization in nonequilibrium systems. // Jon Wiley&Sons, 1977.
61. *Novikov I.I.* The efficiency of atomic power stations // At. Energ. 3 (11), 409 (1957); English translation in J. Nuclear Energy II 7, 25-128 (1958). № 2, 2002.

62. *Ondrechen M.J., Andresen B., Mozurkewich M., Berry R.S.* Maximum work from a finite reservoir by sequential Carnot cycles.// Am.J. Phys. 49, 681 (1981).
63. *Ondrechen M.J., Berry R.S., Andresen B.* Thermodynamics in finite time: A chemically driven engine // J.Chem. Phys.V. 72, №9. P. 5118–5124. 1980.
64. *Ondrechen M.J., Berry R.S., Andresen B.* Thermodynamics in finite time: Processes with temperature-dependent chemical reactions // J.Chem. Phys. V. 73, №11, P. 5838–5843. 1980.
65. *Salamon P. and Nitzan A.* Finite time optimizations of a Newton's law Carnot cycle // J.Chem. Phys. V. 74, №6. P. 3546–3560. 1981.
66. *Salamon P., Band Y.B., Kafri O.* Maximum power from a cycling working fluid. // J. Appl. Phys. 53 (1), January 1982.
67. *Salamon P., Hoffman K.H., Schubert S., Berry R.S. and Andresen B.* What conditions make minimum entropy production equivalent to maximum power production? // J. Non-Equibri. Thermodyn. 26, (2001).
68. *Salamon P., Nitzan A., Andresen B. and Berry R.S.* Minimum entropy production and the optimization of heat engines // Phys. Rev. A 21, 2115-2129 (1980).
69. *Salamon P., Nulton J.D., Siragusa G., Andresen T.R. and Limon A.* Principles of control thermodynamics // Energy, The Int. J, 26, 2001.
70. *Salamon P.* Physics versus engineering of finite-time thermodynamic models and optimizations // In: Thermodynamic

- Optimization of Complex Energy Systems, Eds: A. Bejan and E. Mamut, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 421-424, 1999.
71. Salamon P., Hoffman K-H, Tsirlin A.M. Optimal control in a quantum cooling problem, Applied Mathematics Letters, No 12, 2011.
 72. Salamon P., K-H. Hoffman K-H., Yair Rezek ... Maximum work in minimum time from a conservative quantum system. // Chem.Phys. N 11. p.1027–1032. 2009.
 73. Shambadal P. Les Centrales Nuclearis, Armand Colin, Paris, 1957.
 74. Spirkl W., Ries H. Optimal finite-time endoreversible processes // Physical rev. E. V.52, N4. P.3455–3459.1995.
 75. Tsirlin A.M., Kazakov V., Kolinko N.A. Irreversibility and Limiting Possibilities of Macrocontrolled Systems: I. Thermodynamics // Open Sys. & Information Dyn. 8: 315–328, 2001.
 76. Tsirlin A.M., Kazakov V. Maximal work problem in finite-time thermodynamics // Phys. Rev. E. № 1. 2000.
 77. Tsirlin A.M., Kazakov V.A., Berry R.S. Finite-time thermodynamics: limiting performance of rectification and minimal entropy production in mass transfer // J. of Ph.Chem. №98. P. 3330–3336. 1994.
 78. Tsirlin A.M., Kazakov V.A. Extremal principles and limiting possibilities of open thermodynamic and economic systems. // Variational and extremum principles in macroscopic systems, S. Sieniutycz, H. Farkas (eds.), Kluwer Academic Publishers. 2004.

79. *Tsirlin A.M., Kazakov V.A.* Irreversible work of separation and heat-driven separation. // J.Phys. Chem. B108. 6035-6042. 2004.
80. *Tsirlin A.M., Kazakov V.A.* Realizability Areas for Thermodynamic Systems with Given Productivity. J. Non-Equilib. Thermodyn. vol.27, pp 91-103. 2002.
81. *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 E.V. 58. №1. 1998.
82. *Tsirlin A.M., Grigorevsky I.N.* Thermodynamical estimation of the limit capacity of irreversible binary distillation - J. Non-Equilibrium Thermodynamics, V.35 p.213-233. 2010.