

3. Эксергетический анализ основных стадий паровоздушной конверсии метана

Задача эксергетического анализа – оценка степени термодинамического совершенства технологической системы в целом, а также выявление тех стадий технологического процесса, где сосредоточены основные потери эксергии (потенциальной работоспособности системы). Ранжирование стадий по величине потерь эксергии позволяет целенаправленно проводить мероприятия по повышению эффективности использования энергоресурсов в данном процессе.

Как показано в разделе 1 пособия, потери эксергии напрямую связаны с генерацией энтропии в результате неравновесных процессов простым соотношением (1.34). С учетом уравнения баланса энтропии (1.26), имеем

$$-\sigma_E = T_0 \sigma_S = -T_0 \sum_j \dot{m}_j s_j - T_0 \sum_i \frac{\dot{Q}_i}{T_i}. \quad (3.1)$$

Это уравнение может быть положено в основу расчета потерь эксергии в каждом отдельном блоке технологической системы.

В качестве конкретного примера продолжим рассмотрение основных стадий паровоздушной конверсии метана в трубчатой печи и шахтном реакторе (рис. 3.1).

3.1. Потери эксергии в шахтном реакторе

Так как Ш.Р. - адиабатический аппарат, то потери эксергии в нем определяются по более простой, чем (3.1), формуле

$$-\sigma_E = T_0 \sigma_S = -T_0 \sum_{j=1}^l \dot{m}_j s_j, \quad (3.2)$$

где модуль каждого слагаемого в сумме по входам и выходам можно представить в виде:

$$|\dot{m}_j s_j| = \sum_{i=1}^k \dot{q}_{i,j} S_{i,j}, \quad (3.3)$$

здесь $S_{i,j}$, Дж К⁻¹ моль⁻¹ – парциальная энтропия i -го вещества на j -м входе (выходе); $\dot{q}_{i,j}$, моль с⁻¹ – абсолютная величина потока i -го вещества на j -м входе (выходе) системы; k – число химических компонентов в системе.

Парциальная энтропия i -го идеального газа в смеси при температуре T_j равна

$$S_{i,j} = S_i^0(T_j) - R \ln p_{i,j}, \quad p_{i,j} = x_{i,j} p, \quad (3.4)$$

где в приближении постоянной теплоемкости

$$S_i^0(T_j) = S_i^0(298) + C_{p,i} \ln(T_j/298). \quad (3.5)$$

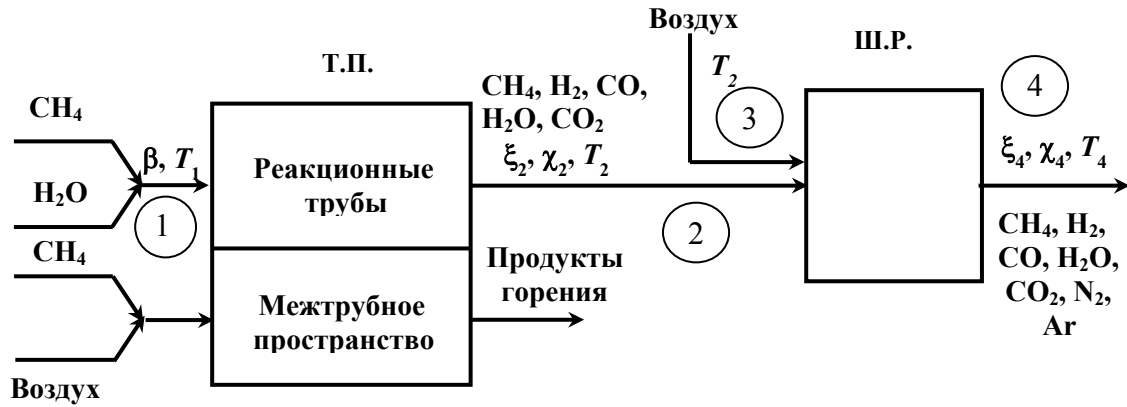


Рис.3.1 Схема потоков веществ в трубчатой печи (Т.П.) и шахтном реакторе (Ш.Р.).

3.1.1. Скорость производства энтропии в Ш.Р.

Производство энтропии в Ш.Р. согласно (3.2) - (3.3) и в соответствии с системой нумерации потоков, принятой на рис. 3.1, равно

$$\begin{aligned} \sigma_S = & \dot{q}_{\text{H}_2,4} S_{\text{H}_2,4} + \dot{q}_{\text{CH}_4,4} S_{\text{CH}_4,4} + \dot{q}_{\text{CO},4} S_{\text{H}_2,4} + \dot{q}_{\text{H}_2\text{O},4} S_{\text{H}_2\text{O},4} + \\ & + \dot{q}_{\text{CO}_2,4} S_{\text{CO}_2,4} + \dot{q}_{\text{N}_2,4} S_{\text{N}_2,4} + \dot{q}_{\text{Ar},4} S_{\text{Ar},4} - \dot{q}_{\text{H}_2,2} S_{\text{H}_2,2} - \dot{q}_{\text{CH}_4,2} S_{\text{CH}_4,2} - \\ & - \dot{q}_{\text{CO},2} S_{\text{CO},2} - \dot{q}_{\text{H}_2\text{O},2} S_{\text{H}_2\text{O},2} - \dot{q}_{\text{CO}_2,2} S_{\text{CO}_2,2} - \dot{q}_{\text{N}_2,3} S_{\text{N}_2,3} - \\ & - \dot{q}_{\text{Ar},3} S_{\text{Ar},3} - \dot{q}_{\text{O}_2,3} S_{\text{O}_2,3}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Парциальные давления газов на входах в Ш.Р. при расчете по уравнению (3.6) берутся до смешения входящих потоков, поэтому энтропия смешения газов включена в рассчитываемую величину производства энтропии.

3.1.2. Потери на смешение потоков в головной части Ш.Р.

Рассчитаем энтропию смешения (точнее говоря, скорость ее производства) двух потоков смесей идеальных газов при следующих условиях: 1) потоки до смешения имеют одни и те же температуры и давления; 2) смешиваемые потоки не содержат одинаковых компонентов. В этом случае, как следует из уравнений (3.2) - (3.4),

$$\begin{aligned} (\sigma_S)_{\text{mix}} = & \sum_{j=1}^2 \sum_i \dot{q}_{i,j} (S_i'' - S_{i,j}') = -R \sum_{j=1}^2 \sum_i \dot{q}_{i,j} \ln(p_i'' / p_{i,j}') = \\ & = R \sum_{j=1}^2 \sum_i \dot{q}_{i,j} \ln(x'_{i,j} / x_i''), \end{aligned} \quad (3.7)$$

где $j = 1$ соответствует первому смешиваемому потоку, $j = 2$ - второму, индекс «'» соответствует состоянию до смешения, а индекс «''» - после

смешения потоков. Обозначим $\sum_i \dot{q}_{i,1} = \Sigma_1$, $\sum_i \dot{q}_{i,2} = \Sigma_2$ (для каждого i

поток $\dot{q}_{i,j}$ отличен от нуля лишь для одного из значений j), тогда мольные доли в первом потоке равны $x'_{i,1} = \dot{q}_{i,1}/\Sigma_1$, во втором потоке $x'_{i,2} = \dot{q}_{i,2}/\Sigma_2$, и после смешения $x''_i = \dot{q}_i / \Sigma_1 + \Sigma_2$.

С учетом сделанных обозначений

$$\begin{aligned} (\sigma_s)_{\text{mix}} &= R \left[(\Sigma_1 \ln ((\Sigma_1 + \Sigma_2)/\Sigma_1) + \Sigma_2 \ln ((\Sigma_1 + \Sigma_2)/\Sigma_2)) \right] = \\ &= R \left[(\Sigma_1 + \Sigma_2) \ln (\Sigma_1 + \Sigma_2) - \Sigma_1 \ln \Sigma_1 - \Sigma_2 \ln \Sigma_2 \right]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Уравнение (3.8), описывающее смешение стационарных потоков идеальных газов, подобно выражению для энтропии смешения конечных количеств газов. Обозначим через x долю 1-го потока в суммарном потоке после смешения, $\Sigma_1/(\Sigma_1 + \Sigma_2) = x$, тогда доля 2-го потока $\Sigma_2/(\Sigma_1 + \Sigma_2) = 1 - x$; подставляя эти обозначения в первое равенство (3.8), получим:

$$(\sigma_s)_{\text{mix}} = R (\Sigma_1 + \Sigma_2) [x \ln(1/x) + (1-x) \ln(1/(1-x))] ,$$

или, возрастание энтропии в расчете на 1 моль веществ в образующемся после смешения потоке

$$(\sigma_s)_{\text{mix}}/(\Sigma_1 + \Sigma_2) = -R [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)].$$

Физическая интерпретация этой классической функции обсуждается, например, в [6]. Максимум этой функции достигается при $x = 0.5$.

Упражнение.

Рассчитайте полные потери эксергии в Ш.Р. по уравнению (3.6) и потери на смешение потоков конвертируемой смеси 2 и воздуха 3 по уравнению (3.8). Отсюда определите потери эксергии, обусловленные неравновесностью протекающих в Ш.Р. химических процессов. Все величины рассчитайте по отношению к единичному расходу метана, т. е. полагая $\dot{q}_{\text{CH}_4} = 1$ моль с^{-1} . При расчетах воспользуйтесь результатами, полученными на практическом занятии по уравнениям баланса вещества и энергии, и необходимыми данными из таблицы 2.2. Укажите основной источник потерь эксергии в Ш.Р.