

Б.М. Каганович, А.В. Кейко, В.А. Шаманский

**Равновесное термодинамическое моделирование
диссипативных макроскопических систем**

УДК 536.7: 541.1: 519.8

Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А. Равновесное термодинамическое моделирование диссипативных макроскопических систем. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2007. – 76с.

ISBN 978-5-93908-057-6.

Обосновывается допустимость равновесных термодинамических описаний необратимых процессов. Излагаются новые модификации созданной в ИСЭМ СО РАН модели экстремальных промежуточных состояний (МЭПС), содержащие записанные в термодинамической форме (без использования переменной времени) ограничения на необратимую макроскопическую кинетику. Сопоставляются возможности МЭПС и моделей кинетики и неравновесной термодинамики. Эффективность равновесного моделирования иллюстрируется на примерах анализа химических технологий (в том числе образования оксидов азота при сжигании угля) и потокораспределения в гидравлических системах.

Книга предназначена для научных сотрудников, инженеров и студентов, интересующихся термодинамикой, кинетикой и математическим моделированием.

ISBN 978-5-93908-057-6

Табл. 1. Ил. 13. Библиогр. : 57 назв.

Издание осуществлено при финансовой поддержке РФФИ (проект 05-02-16626) и СО РАН в соответствии с программой ОЭММПУ РАН «Фундаментальные теплофизические исследования, связанные со схемами, параметрами и особенностями использования новых газотурбинных технологий в малой энергетике».

© Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН, 2007

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	ОШИБКА! ЗАКЛАДКА НЕ ОПРЕДЕЛЕНА.
ГЛАВА 1. ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ РАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ В ОПИСАНИИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ	7
1.1. <i>Опыт классиков.....</i>	<i>7</i>
1.2. <i>Новые трактовки равновесности и обратимости.....</i>	<i>10</i>
1.3. <i>Равновесные интерпретации основных положений неравновесной термодинамики.....</i>	<i>13</i>
1.4. <i>Равновесные аппроксимации.....</i>	<i>18</i>
ГЛАВА 2. МОДЕЛИ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СОСТОЯНИЙ (МЭПС).....	19
2.1. <i>МЭПС с переменными параметрами.....</i>	<i>19</i>
2.2. <i>МЭПС с переменными потоками.....</i>	<i>21</i>
2.3. <i>МЭПС пространственно неоднородных систем.....</i>	<i>27</i>
2.4. <i>Варианты формализации кинетических ограничений.....</i>	<i>30</i>
2.5. <i>Геометрические интерпретации.....</i>	<i>34</i>
ГЛАВА 3. СОПОСТАВЛЕНИЕ МЭПС С МОДЕЛЯМИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.	39
3.1. <i>Вводные замечания.....</i>	<i>39</i>
3.2. <i>Об областях эффективных приложений равновесной и неравновесной термодинамик.....</i>	<i>39</i>
3.3. <i>Сопоставление вычислительных эффективностей равновесного и неравновесного подходов.....</i>	<i>46</i>
ГЛАВА 4. ПРИМЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЭПС	50
4.1. <i>Вводные замечания.....</i>	<i>50</i>
4.2. <i>Изомеризация.....</i>	<i>50</i>
4.3. <i>Образование оксидов азота при горении угля.....</i>	<i>53</i>
4.4. <i>Стационарное потокораспределение в гидравлических цепях....</i>	<i>65</i>
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ЧТО СЕГОДНЯ И ЧТО ДАЛЬШЕ?.....	67
ЛИТЕРАТУРА.....	72

Введение

Предмет обсуждаемых исследований составляет моделирование макроскопических диссипативных систем на основе положений классической равновесной термодинамики. Инструментом такого моделирования стала предложенная в середине восьмидесятых гг. в Институте систем энергетики им. Л.А. Мелентьева (ИСЭМ) СО РАН (Иркутск) модель экстремальных промежуточных состояний (МЭПС) [2, 11, 15, 22, 23, 57], которая в отличие от традиционных термодинамических моделей, предназначенных для поиска точки конечного равновесия, позволяет исследовать всю область достижимости из заданного исходного состояния изучаемой системы и отыскивать в ней точку частичного или полного равновесия, соответствующую экстремальному значению интересующего вычислителя свойства (например, концентрации вредных продуктов протекающих в системе процессов). В последние годы создаются модификации МЭПС, включающие записанные в термодинамической форме (без использования переменной времени) ограничения на необратимую макроскопическую кинетику [14, 17-21, 24, 26, 57].

Равновесное моделирование обратимых и необратимых процессов – это традиционное направление исследований в естествознании (а с середины девятнадцатого века и в социально-экономических науках), теоретические основы которого были заложены Галилеем, из чьих принципов равновесия, относительности и инерции выяснилось, что движение можно представлять в виде последовательности состояний покоя (равновесия). Формализованный анализ равновесных моделей в значительной мере был выполнен в XVIII-м веке, прежде всего в работах Эйлера и Лагранжа. Лагранж на основе своего уравнения равновесия дал единое математическое описание всего здания ньютоновской механики [32]. Раскрытие взаимосвязей между моделями движения и покоя привело к созданию связанных с решением вариационных и экстремальных задач математических дисциплин и методов: метода множителей, теории оптимальных равновесных траекторий – вариационного исчисления и в дальнейшем современной математической теории экстремальных равновесных состояний – математического программирования.

В XIX-м веке вариационные принципы механики были распространены на анализ неконсервативных, неголономных и несклерономных систем. Однако наибольшее продвижение в равновесном моделировании в позапрошлом столетии связано, конечно, с созданием Клаузиусом, Гельмгольцем, Максвеллом, Больцманом и Гиббсом науки о равновесиях – термодинамики. С термодинамикой в физику вошел более общий по сравнению со сформулированными в рамках механики принципами виртуальных перемещений и наименьшего действия экстремальный принцип – принцип возрастания энтропии (второй закон термодинамики). Обоснование Больцманом этого закона двумя способами [6, 36]: 1) из анализа траектории

движения (кинетическим), сформулированным в виде H -теоремы, и 2) из непосредственного рассмотрения возможных состояний системы и определения наиболее вероятного среди них, - способствовало дальнейшему анализу взаимосвязей между моделями движения и покоя как взаимосвязей между кинетикой и термодинамикой. Фактически принятые Больцманом в своих исследованиях еще до работ Маркова и Ляпунова предпосылки о марковости случайных процессов движения к максимуму энтропии и существовании термодинамических функций Ляпунова (конечно, без использования соответствующих терминов) стали фундаментом развития равновесного моделирования разнообразных, в том числе и необратимых природных процессов.

Однако при успешном проникновении равновесных моделей в физику, химию, биологию и общественные науки в XX-м веке в значительной мере в связи с потребностью изучения всевозможных нелинейных эффектов (автоколебаний, самоорганизации и др.) получили развитие специальные науки: теория динамических систем [3, 28], неравновесная термодинамика [10, 38, 39], синергетика [42, 43] и др., – полностью или частично предназначенные для анализа неравновесных необратимых процессов. "Захват" существенной части области приложений равновесной термодинамики другими науками способствовали имеющееся в больцмановском обосновании второго закона противоречие между предположениями об обратимости отдельных взаимодействий микрочастиц и необратимости конечного результата совокупности этих взаимодействий (парадокс Больцмана) и развернувшаяся на рубеже XIX и XX веков широкая дискуссия по поводу этого противоречия. Сейчас распространенным стало мнение, что "Классическая термодинамика дает полное количественное описание равновесных (обратимых) процессов, ... Для неравновесных процессов она устанавливает лишь неравенства, которые указывают направление этих процессов (например, неравенство Клаузиуса)" [13].

Создатели МЭПС, опираясь на возможности современных компьютеров и вычислительной математики, начали работы, связанные со значительным расширением области приложений "старой, доброй", классической термодинамики, исследованиями с ее помощью любых состояний на всех возможных траекториях движения неравновесных систем. Другими словами, ими была намечена цель на основе моделей равновесий не только определять направления необратимых процессов, но и оценивать достижимость на этих направлениях желаемых и не желаемых состояний.

Работы по равновесному моделированию диссипативных систем включают четыре естественных составляющих:

1) обоснование возможности равновесных описаний необратимых процессов;

2) создание достаточно представительного набора моделей (модификаций общей модели равновесий), позволяющего анализировать широкий круг интересных в теоретическом и прикладном отношении проблем;

3) сопоставление достоинств и недостатков равновесных и неравновесных моделей и разграничение областей эффективного применения тех и других;

4) решение по возможности большего числа конкретных задач и анализ накапливаемого опыта моделирования.

Отмеченные четыре темы исследований последовательно обсуждаются ниже. При этом в своем анализе авторы опираются не только на результаты, полученные непосредственно при разработке и применении МЭПС, но и в наиболее близком к обсуждаемому научном направлении, которое с конца семидесятых годов прошлого века развивается А.Н. Горбанем с соавторами. Предметом его исследований первоначально стал термодинамический анализ уравнений химической кинетики [12], а затем редуцирование моделей физической и химической кинетик [54, 55] и «Технология моделирования» («Model Engineering») в целом – новая научная дисциплина, сформулированная в [55] и получившая дальнейшее развитие в [53, 56]. Если математики часто используют предложенные в других науках формализованные постановки задач и на основе исследования математических особенностей разрабатывают методы их решения, то «Технологией моделирования» предусматривается выбор самих исходных исследуемых моделей, наиболее удобных как с точки зрения содержательного анализа, так и с вычислительной точки зрения. Излагаемое ниже научное направление естественно вписывается в эту новую дисциплину и представляет предельный случай редуцирования – сведение моделей движения к моделям покоя (равновесия).

Глава 1. Обоснование возможностей равновесной термодинамики в описании необратимых процессов

1.1. Опыт классиков

Богатый опыт равновесного моделирования необратимых процессов был накоплен еще в рамках классической механики. Лагранж, анализируя особенности задач поиска равновесий [32], отметил, что если левая часть его уравнения равновесия механической системы представляет полный дифференциал какой либо функции, то решению задачи определения равновесия соответствует решение задачи нахождения экстремума этой функции. Таким образом, он предположил, что возможны случаи, когда равновесия достигаются между недифференцируемыми величинами. Принятая им при формализованном описании ньютоновской механики предпосылка о равновесности механических систем оказалась более общей, чем фактически используемое Ньютоном и Лейбницем при создании дифференциального исчисления предположение о консервативности этих систем. Если консервативность является достаточным, но не необходимым условием для возможности описания поведения системы дифференциальными уравнениями, то равновесность представляет необходимое условие допустимости такого описания. Ведь неравновесные системы не могут быть описаны интенсивными макроскопическими параметрами, являющимися функциями состояний, и понятие дифференциала функции для таких систем теряет смысл.

В XIX-м в. вариационные принципы механики, позволяющие определять экстремальные равновесные (проходящие через непрерывную последовательность равновесных состояний) траектории, как уже отмечалось во введении, были распространены на описание неконсервативных систем [37], т.е. систем в которых имеет место необратимость протекающих процессов. Однако анализ взаимосвязей между понятиями "равновесие" и "обратимость", "равновесные процессы" и "обратимые процессы" начался только с периода создания Клаузиусом, Гельмгольцем, Максвеллом, Больцманом и Гиббсом классической равновесной термодинамики. Больцман [6] и Гиббс [8, 9] стали описывать на языке равновесий процессы, удовлетворяющие принципу возрастания энтропии и следующие "стреле времени".

Сам принцип возрастания энтропии Больцман обосновал двумя способами: 1) путем анализа допустимых траекторий (H-теорема) и 2) в результате рассмотрения возможных достижимых состояний термодинамической системы и поиска среди них наиболее вероятного. В обоих обоснованиях им делались предпосылки о независимости рассматриваемых состояний от предыстории достижения и возможности их полного описания на основе функций, определяемых исключительно вероятностью осуществления, и о существовании функций, монотонно изменяющихся в процессе переходов от состояния к состоянию. Используя современную терминологию, можно сказать, что Больцман предполагал марковость происходящих процессов и

существование функций Ляпунова. Из представимости состояний набором связанных только с вероятностью достижения величин в свою очередь следует вывод, что такие состояния можно трактовать как частичные или полные равновесия. Ведь фиксирование какой-либо величины (функции) легко объяснить равновесием стремящихся изменить ее сил. Отсюда становятся ясными и равновесность больцмановских траекторий достижения максимума энтропии, и "равновесность" больцмановских описаний необратимых процессов. Из обоснований Больцмана в значительной мере выявляются и взаимосвязи между термодинамикой и кинетикой и возможности термодинамического, равновесного анализа кинетических уравнений – уравнений движения.

Гиббс в своем системном изложении макроскопической термодинамики [8], выполненном еще до построения им и Больцманом здания статистической механики, непосредственно опирался на равновесное лагранжево описание механических систем. Однако вместо одного общего уравнения равновесия Лагранжа, включившего в себя, по словам А.Н. Крылова, всю механику Ньютона, Гиббс для вывода всех термодинамических соотношений использовал четыре фундаментальных уравнения, записанные для различных сочетаний независимых параметров. Соответственно математическим аппаратом термодинамики в отличие от механики стали не обыкновенные дифференциальные уравнения, а уравнения в частных производных. С термодинамикой в науку вошел и более общий по сравнению с механическими экстремальный принцип – второй закон термодинамики, для траекторий вместо минимизации действия (в соответствии с принципом наименьшего действия ПНД) определяющий неубывание энтропии, а для состояний вместо принципа виртуальных перемещений – ее максимум: глобальный для полного равновесия и условный (при условии торможения всех могущих продолжаться после достижения данного состояния процессов) для частичных равновесий.

Предметом конкретных исследований Гиббса на основе полученных математических соотношений стали сложные системы, подверженные действию самых разнообразных сил: химических, электрических, тяготения, поверхностного натяжения, упругости, – и в которых наряду с превращениями энергии могут иметь место превращения вещества и фазовые переходы. Эти исследования проводились Гиббсом с помощью метода потенциалов, что предполагало равновесность траекторий достижения искомого равновесных состояний. При этом Гиббс различал быстро устанавливающееся приближительное и медленно достигаемое окончательное равновесие, не используя при этом переменной времени. Не рассматривая специально вычислительные проблемы, он предугадал связи между физической устойчивостью и единственностью точки конечного равновесия. С точки зрения искусства равновесного моделирования необратимых процессов в [8] особенно поражает анализ процесса горения водорода в кислороде. Не имея ни информации о термодинамических свойствах веществ, ни компьютеров, Гиббс сумел нарисовать полную качественную картину этого процесса. Обсуждая

возможные решения составленной системы уравнений, он объяснил и снижение температуры реакции из-за диссоциации воды, и наличие ограниченных областей взрываемости и горения. Конечно, им еще не мог быть обнаружен цепной механизм рассматриваемой реакции, но вероятные последствия исследуемых явлений для различных условий их реализации Гиббс указал совершенно верно.

Обсуждая начальный период термодинамических равновесных описаний различных необратимостей, нельзя не отметить написанные еще до, сделавших второй закон достоянием науки, работ Клаузиуса и Больцмана, но имеющие явно термодинамический характер статьи Кирхгофа [29, 30] по теории электрических цепей. В [30] (1848 г.!) Кирхгоф доказал теорему о минимуме производства теплоты в открытой пассивной (без источников электродвижущих сил) электрической цепи для случая изотермического движения зарядов. Легко убедиться, что эта теорема представляет частный случай доказанной Онсагером и Пригожиным примерно через сто лет после Кирхгофа теоремы неравновесной термодинамики о минимуме производства энтропии.

Вслед за основоположниками термодинамики яркие иллюстрации возможностей равновесного анализа необратимых процессов привели Планк и Эйнштейн. Из условий равновесия между веществом и излучением и равновесного переноса энергии ими были выведены законы излучения, распространения и поглощения света. Как известно, их работы явились развитием и прекрасным завершением работ по термодинамике излучения Кирхгофа и Больцмана. В статьях, посвященных броуновскому движению, Эйнштейн, исходя из уравнений равновесия между броуновской частицей и несущей жидкостью, вывел закон Фика для принципиально необратимого процесса – диффузии. В теориях флуктуаций и опалесценции Эйнштейн непосредственно вторгся в области приложений современной неравновесной термодинамики. В анализе явления опалесценции он ввел понятие частичных равновесий (в его терминологии "не полностью определенных в феноменологическом смысле слова"), которое использовал для объяснения необратимого процесса рассеяния света, рассматривая фактически множество достижимых состояний.

Во второй половине XX-го в. именно на основе классической равновесной термодинамики стали создаваться многочисленные вычислительные системы для анализа необратимых процессов в сложных открытых технических и природных системах применительно к решению теоретических и прикладных задач в космонавтике, энергетике, металлургии, химической технологии, экологии, геологии и других областях науки и техники. Одним из основных вычислительных инструментов соответствующих исследований явились методы математического программирования – математической дисциплины, возникшей из лагранжевой трактовки состояния равновесия.

1.2. Новые трактовки равновесности и обратимости

Чтобы четко объяснить возможности равновесных описаний неравновесных необратимых процессов, конечно, нужно предварительно достаточно точно определить понятия равновесности и обратимости, неравновесности и необратимости. Понятно, что их трактовка, как и трактовка других научных понятий, меняются с развитием соответствующих теорий, моделей и методов. Поскольку в данной статье затрагиваются вопросы взаимосвязей между конкурирующими моделями в историческом разрезе, желательно в этом разрезе оценить и пригодность различных трактовок отмеченных понятий. Не претендуя на систематическое изложение вопроса, мы затронем лишь отдельные моменты, важные для понимания дальнейшего текста.¹

Механика зародилась как наука, изучающая симметричные относительно времени, обратимые процессы. Эйлер в своей "диссертации" о принципе наименьшего действия писал, что на системы с трением этот принцип не распространяется. Лагранж, взяв за основу для формализации механики уравнение равновесия, одновременно и важнейшим свойством механических систем сделал равновесность. Это свойство оказалось существенно более общим чем консервативность, которая и в настоящее время считается основным признаком, определяющим подчиненность изучаемой системы законам классической механики. Опираясь на лагранжеву идею равновесия, механики (Гамильтон, Гаусс, Остроградский и др.) стали постепенно распространять область приложений своей науки, допуская, очевидно, некоторые погрешности анализа, на неконсервативные системы.

Непосредственно возможности равновесных описаний с возможностями описания необратимых процессов были связаны Больцманом. Больцмановские траектории движения к максимуму энтропии, удовлетворяющие марковости отображаемых процессов и существования функций Ляпунова, как и траектории Эйлера–Лагранжа–Гамильтона могут быть представлены в виде непрерывных последовательностей равновесных состояний. Эти состояния (точки на траекториях) удобно характеризовать с помощью локальных потенциалов, а сами траектории описывать автономными уравнениями вида

$$\dot{x} = f(x).$$

Однако, к сожалению, из фактического описания Больцманом необратимых процессов равновесными траекториями не возникли определения равновесных процессов, связывающие их с понятием необратимости. Это, возможно, в какой-то мере явилось следствием упомянутой во введении дискуссии по поводу парадокса Больцмана. Наоборот, в XX в. укоренилось

¹ Богатый материал для осмысления эволюции основных понятий в ходе развития вариационных принципов и принципов равновесия и экстремальности в физике можно найти в замечательных книгах Л.С. Полака (см., например, [36, 37]).

представление о тождественности понятий равновесного и обратимого процессов. Равновесные процессы в учебниках макроскопической термодинамики стали трактоваться как бесконечно медленные, в ходе которых в каждый момент успевают установиться равновесие внутри системы и между системой и окружающей средой. Если такой процесс после достижения конечного состояния провести в обратном направлении до исходного состояния ни в системе, ни в окружающей среде никаких изменений не произойдет, т.е. результаты прямого процесса окажутся обратимыми. Такая трактовка равновесных процессов органично вписывается в теории и модели, связанные с анализом эффективности различных технических систем. Действительно, любое отклонение параметров системы от равновесных значений приводит к возникновению дополнительных разностей потенциалов между системой и окружением и дополнительной работе или потере теплоты, т.е. к снижению коэффициента полезного действия рабочего (целевого) процесса.

Однако приведенная трактовка равновесных процессов оказывается неудовлетворительной в анализе возможностей равновесных описаний необратимостей. Более содержательным для нашего обсуждения представляется толкование взаимосвязей между равновесностью и обратимостью, приведенное в работах А.Н. Горбаня с соавторами [53, 54, 57], в которых была развита идея супругов Эренфест [50] о стремлении изолированной системы к равновесной бальмановской траектории в результате "встряхиваний".

На рис. 1, заимствованном с небольшими изменениями из [55], иллюстрируются процессы, происходящие в изолированных системах, в которых число частиц столь велико, что имеют место статистические закономерности. Замкнутые кривые представляют уровни энтропии S . Пунктирные прямые линии отображают множества состояний с постоянными значениями макроскопических параметров. Точки касания кривых с прямыми являются точками равновесий, удовлетворяющих равновесным распределениям. В них энтропия имеет максимальное значение на соответствующей касательной. Множество этих точек образует равновесную траекторию S^* , вдоль которой система движется к точке глобального максимума энтропии S^{\max} . Кривые стрелки обозначают изоэнтропные (обратимые) процессы, происходящие вследствие обратимых (упругих) взаимодействий частиц. Прямые стрелки изображают "встряхивания" системы, объясняемые отклонениями части взаимодействий от обратимости и толкающие систему к равновесной траектории.

Согласно приведенному толкованию равновесных процессов они принципиально отличаются от обратимых и представляют в пределе (при стремлении промежутков между встряхиваниями и соответственно расстояний $S_1^* - S_2^*$, $S_2^* - S_3^*$ и т.д. к нулю) непрерывную последовательность локальных максимумов энтропии.

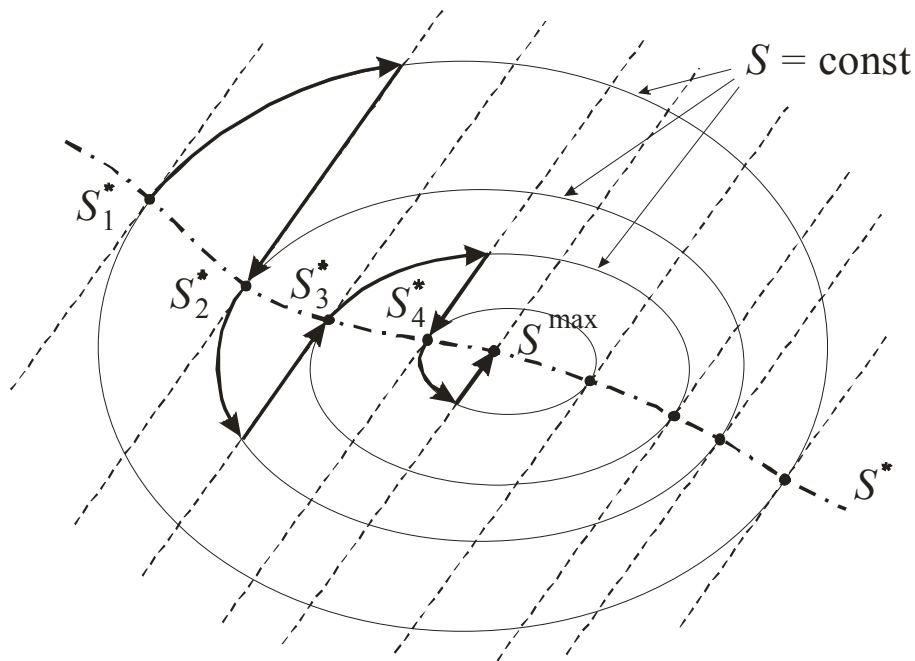


Рис. 1. Динамика системы с периодическим встряхиванием.

Приведенное выше утверждение об идентичности равновесных и обратимых процессов в некоторой степени можно согласовать с трактовкой А.Н. Горбаня также только при предположении о предельном совпадении неравновесных состояний, расположенных на траекториях $S = \text{const}$, с равновесными на больцмановской траектории. В этом случае все множество возможных состояний на рис. 1 сводится к кривой $S_1^* - S_2^*$.

Увязать возможности равновесных моделей в 1) анализе совершенства процессов преобразования энергии и вещества и 2) анализе различных необратимостей, видимо, удастся на основе двойственной трактовки равновесных процессов как одновременно и обратимых, и необратимых. В первом случае их удобно трактовать как обратимые с точки зрения взаимодействия системы с окружающей средой, а во втором случае – как необратимые с точки зрения их внутреннего содержания по Горбаню. Понятно, что для обоснования двойственной трактовки анализ А.Н. Горбаня надо распространить на неизолированные термодинамические системы, используя наряду с энтропией другие характеристические функции.

Одновременно с совместным анализом понятий равновесие и обратимость обязательным в нашем обсуждении является и определение смысла и влияния на требования к используемым моделям понятия "неравновесность" и словосочетания "вдали от равновесия". В [12] отмечены три смысла, которые придаются указанному словосочетанию в различных контекстах. Во-первых, его относят к системам, для которых распределение ряда микроскопических переменных (например, энергии поступательного движения частиц) сильно отличается от равновесного – так, что эволюция макроскопических переменных не может быть описана дифференциальными уравнениями первого порядка (автономными, если окружение стационарно).

Во-вторых, полагают, что закрытая система с равновесным окружением (или изолированная) находится вдали от равновесия, если ее релаксация из данного состояния к малой окрестности равновесия будет продолжаться значительное время, в течение которого могут наблюдаться различные нелинейные эффекты: автоколебания, пространственное упорядочение и др. Третье употребление словосочетания "вдали от равновесия" относится к открытым системам, обменивающимся веществом и энергией с окружением, не находящимся в состоянии термодинамического равновесия.

При удаленностях во втором и третьем смыслах и соответствующем выборе пространства переменных аппарат равновесной термодинамики, как правило, можно использовать, хотя в каждом конкретном случае это требует дополнительной проверки. Ведь для пространств, не содержащих функций состояния, (в описаниях неравновесных систем таковыми являются пространства работа-время или теплота-время) теряет смысл понятие дифференциала, а переход в пространства с дифференцируемыми переменными требует доказательства голономности соответствующих пфаффовых форм. Принципиальные трудности применения равновесных моделей возникают в случае удаленности от равновесия в первом смысле, когда появляется потребность во введении дополнительных переменных и увеличении размерности решаемой задачи.

В ряде случаев при невозможности строгого обоснования допустимости равновесных описаний приходится довольствоваться равновесными аппроксимациями. Такие аппроксимации рассматриваются ниже в разделе 1.4.

1.3. Равновесные интерпретации основных положений неравновесной термодинамики

Соблюдение при равновесном моделировании на основе МЭПС основных положений неравновесной термодинамики (соотношений Онсагера, теоремы Пригожина, принципа симметрии) и других теорий движения (например, теории динамических систем, синергетики, термодинамического анализа уравнений химической кинетики) можно дополнительно подтвердить выводом этих положений из принципов равновесной термодинамики.

Сначала, основываясь непосредственно на втором законе, постараемся дать трактовку теоремы Пригожина. Учитывая, что традиционными переменными равновесной термодинамики являются параметры состояния, и, желая раскрыть формализованные связи между обеими термодинамиками, рассмотрим последовательно две ситуации: 1) когда заданы какие-либо параметры взаимодействия, препятствующего достижению конечного равновесия между открытой подсистемой и другими частями включающей ее изолированной системы, и 2) когда зафиксированы какие-либо потоки, которыми открытая подсистема обменивается с окружением. Очевидно, что обе эти ситуации можно свести к рассматриваемому обычно в неравновесной термодинамике случаю фиксирования отдельных сил.

Исследуя первую ситуацию, предположим например, что заданы температура T и давление P . Состоянию конечного равновесия изолированной системы соответствует

$$\max \left[S_{is} = S_{os} + \frac{H_{os}^{in} - H_{os}}{T} + \text{const} \right] = S^{eq}, \quad (1)$$

где H – энтальпия; индексы "is", "os", "in", и "eq" относятся соответственно к изолированной системе, открытой подсистеме, начальному и конечному равновесному состояниям. Второй член в правой части равенства, заключенного в квадратные скобки, обозначает энтропию, переданную из открытой подсистемы в окружение.

Учитывая, что

$$S_{os} = \frac{H_{os} - G_{os}}{T},$$

где G – энергия Гиббса, и умножив (1) на T , получим преобразованный критерий равновесия

$$\max \left[TS_{is} = -G_{os} + H_{os}^{in} \right].$$

Поскольку H_{os}^{in} – постоянная, найдем, что $\max S_{is}$ соответствует $\max(-G_{os})$ и следовательно, $\min G_{os}$. В свою очередь, достижение минимального возможного значения энергии Гиббса означает наибольшее допустимое полезное преобразование и минимальную диссипацию полной энергии, т.е. минимальное (в данном случае нулевое) производство энтропии в открытой подсистеме.

Если благодаря внешним условиям точка конечного равновесия в этой подсистеме не достигается, и она переходит в одно из возможных частичных равновесий, изменение энергии Гиббса по сравнению с $(G^{in} - G^{eq})$ сокращается, но остается максимальным для вновь установленных условий, что объясняется с помощью рассуждений, аналогичных приведенным выше. Соответственно, минимальным оказывается производство энтропии.

Вывод минимума производства S в системах с постоянными T и V (объемом) отличается от приведенного выше лишь заменой в формулах энтальпии на внутреннюю энергию (U) и энергии Гиббса на энергию Гельмгольца. При задании S и P или S и V диссипация оказывается нулевой по условиям задачи. В случае фиксирования U и V или H и P , взаимодействие с окружением не препятствует релаксации открытой подсистемы к состоянию $\max S_{os}$.

Вторую ситуацию обсудим на примере изолированной системы, изображенной на рис. 2. Открытая подсистема (OS) обменивается потоками J с

окружением через границы 1 и 2. Постоянная величина потока поддерживается благодаря расположенному слева от 1 источнику термодинамического потенциала μ_1 . С увеличением диссипации энергии при постоянстве μ_1 снижается значение термодинамического потенциала на границе 2 (для совершения той же полезной работы (полезного эффекта) требуется большая разность потенциалов).

Производство энтропии в изолированной системе (IS) можно выразить формулой

$$\Delta S_{IS} = \int_{T(\mu_1)}^{T(\mu_2)} \frac{\varphi(\mu)}{T(\mu)} dT + \int_{T(\mu_2)}^{T^{eq}} \frac{f(\mu)}{T(\mu)} dT, \quad (2)$$

где первый и второй интегралы в правой части обозначают соответственно производства S в OS и части ее окружения, расположенной справа от границы 2 (производство S слева от границы 1 можно принять постоянным). С уменьшением разности $(\mu_1 - \mu_2)$ второй интеграл возрастает быстрее, чем убывает первый. Действительно, справа от границы 2 энтропия производится при меньших значениях термодинамического потенциала чем в OS. Но определенное количество вещества потоком с большим значением μ нагревается до более высокой температуры чем потоком с меньшим μ . Поэтому, если происходит бесконечно малое изменение потенциалов этих потоков, то диссипация энергии и соответственно производство энтропии

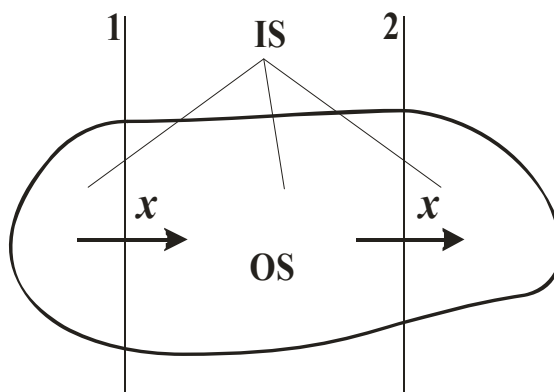
$$Jd\mu/T = dq/T$$

оказывается меньшим для большего μ , т.е.

$$\partial(\Delta S)/\partial\mu \leq 0. \quad (3)$$

Отсюда следует стремление изолированной системы к такому распределению диссипации энергии между ее частями, чтобы в OS с фиксированными потоками доля общей диссипации оказалась предельно малой.

Рис. 2. Изолированная система (IS) и открытая подсистема (OS) с минимальным производством энтропии.



Наиболее простым и наглядным примером такого распределения производства энтропии является случай

фиксированного потока теплоты из открытой подсистемы в окружение. Для этого случая равенство (2) принимает вид:

$$\Delta S_{\text{IS}} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq}{T} + \int_{T_2}^{T^{\text{eq}}} \frac{dq}{T}.$$

Ясно, что хотя бы при частичном превращении в OS теплоты в работу максимум энтропии изолированной системы будет достигнут при наибольшем значении T_2 .

Наверно, приведенную равновесную трактовку теоремы Пригожина нельзя считать ее строгим или общим доказательством. В то же время эта трактовка раскрывает возможности автоматического соблюдения принципа наименьшего производства энтропии при равновесном моделировании широкого круга физико-химических процессов.

От удовлетворительного в определенной мере объяснения на основе второго закона теоремы Пригожина можно перейти к чисто макроскопическому объяснению соотношений взаимности Онсагера, поменяв принятую в неравновесной термодинамике очередность доказательств (теорема Пригожина в ней выводится из соотношений Онсагера).

Рассмотрим простейшую систему с двумя действующими силами F_1 и F_2 и двумя вызываемыми ими потоками J_1 и J_2 . Если силы не фиксируются, то в состоянии равновесия, очевидно, и потоки и онсагеровские кинетические коэффициенты: L_{11} , L_{12} , L_{21} , L_{22} – оказываются равными нулю. Равенство нулю коэффициентов следует из отсутствия потоков в начальный момент приложения к системе сил, отклоняющих ее от равновесия. Если одна из сил (например, F_2) фиксирована, то из уравнений

$$(\Delta S)^{\text{eq}} = L_{11}F_1^2 + (L_{12} + L_{21})F_1F_2 + L_{22}F_2^2 = 0 \quad (4)$$

и

$$\frac{\partial(\Delta S)^{\text{eq}}}{\partial F_1} = 2L_{11}F_1 + L_{12}F_2 + L_{21}F_2 = 0$$

но

$$L_{11}F_1 + L_{12}F_2 = J_1 = 0,$$

так как J_1 вызывается нефиксированной силой и при равновесии отсутствует. Следовательно, и

$$L_{11}F_1 + L_{21}F_2 = 0,$$

и

$$L_{12} = L_{21}. \quad (5)$$

Очевидно, что, используя свойства однородности и аддитивности термодинамических функций, легко получить соотношения Онсагера в общем виде

$$L_{jk} = L_{kj}.$$

Трактовка непосредственно на основе второго закона теоремы о минимуме производства энтропии и соотношений Онсагера позволяют дать и дополнительное, равновесное объяснение принципа равновесия Кюри. Предположим, что вдали от равновесия между потоками и силами имеют место нелинейные зависимости

$$J_{jk} = L_{jk} F_{jk}^{\alpha(j)} \quad (6)$$

(изменение вида этой зависимости не сказывается на результате приводимого ниже рассуждения). Тогда для случая двух сил и двух потоков

$$\Delta S = L_{11} F_1^{\alpha+1} + L_{12} F_2^\alpha F_1 + L_{21} F_1^\alpha F_2 + L_{22} F_2^{\alpha+1},$$

$$\frac{\partial(\Delta S)}{\partial L_{12}} = F_2^\alpha F_1 \quad \text{и} \quad \frac{\partial(\Delta S)}{\partial L_{21}} = F_1^\alpha F_2.$$

Ясно, что равенство (5) при наличии зависимости (6) будет достигаться только в пределе при стремлении α к единице вблизи точки "eq". Следовательно, в ходе релаксации к равновесию число элементов симметрии системы должно возрасти (или, по крайней мере, не уменьшаться).

Для раскрытия всеобщности равновесных термодинамических моделей полезной, видимо, является и трактовка ПНД как следствия второго закона. Каждый имеющий место в изолированной системе между состояниями (или моментами времени) 1 и 2 равновесный поток можно рассматривать как открытую подсистему. В любой бесконечно малый промежуток времени диссипация энергии в ней принимает минимально возможное значение (поток проходит через непрерывную последовательность состояний равновесия). Соответственно, интегрирование по времени от начального до конечного состояния определяет минимум величины с размерностью произведения энергии на время, т.е. действия. Исторические взаимосвязи между ПНД и вторым законом термодинамики и неудачные попытки вывода последнего из первого детально рассмотрены в [37].

Отметим еще автоматическое соблюдение (разумеется, при корректном задании исходных данных) и, следовательно, ненужность формализованных описаний при равновесном моделировании таких важных закономерностей поведения макроскопических систем как правило фаз Гиббса, принцип Ле Шателье-Брауна, законы действия масс, Генри, Рауля и др.

1.4. Равновесные аппроксимации

В разделе 1.2. уже упоминалось о невозможности строгого обоснования равновесных описаний для всех случаев жизни и необходимости применения в ряде ситуаций равновесных аппроксимаций. Яркими примерами положений, когда в изучаемой системе устанавливаются "сильно" неравновесные распределения микроскопических переменных и возникают принципиальные трудности ее описания интенсивными макроскопическими параметрами, являются: быстрые изменения состояний при взрывах, гидравлических ударах, коротких замыканиях в электрических цепях; поддержание в отдельных пространственных областях или компонентах физико-химического состава различных потенциалов (химических, электрических, гравитационных, температуры, давления и др.); взаимодействие с неравновесным и резко нестационарным окружением.

Известным способом преодоления этих трудностей и перехода на язык равновесий служит введение в описание моделируемого явления дополнительных переменных сил, уравнивающих возникающие разности потенциалов. Прекрасный пример использования подобного способа дан в статье Эйнштейна по квантовой теории излучения [49], в которой он химически однородный газ представил в виде смеси различных компонентов, характеризующихся своими значениями мольной энергии, из условия химического равновесия нашел закон распределения энергии между ними и, основываясь на этом распределении, вывел формулу Планка для монохроматического излучателя. Вывод Эйнштейна, демонстрируя эффективность равновесных описаний, показывает и нетривиальность способа их конструирования. Действительно, ограничения на достижимость конечного полного равновесия могут обуславливаться и различными процессами переноса или химических превращений внутри системы и особенностями ее взаимодействия с окружающей средой. Многообразие условий возникновения неравновесностей делает труднообразимой разработку единого алгоритма перехода от неравновесного к равновесному моделированию.

Наряду с трудностями поиска принципиальной идеи этого алгоритма возникают и сложности, связанные с "проклятием размерности". Стремительный рост размерности решаемой задачи сказывается конечно, и на времени и устойчивости сходимости вычислительного процесса, но в еще большей степени – на объеме подготовки исходных данных и трудности формализации задаваемых многочисленных ограничений. К сожалению, пока авторам удалось преодолеть возникающие проблемы равновесных аппроксимаций лишь при решении нескольких конкретных примеров, часть из которых обсуждается в разделе 3.3.

Глава 2. Модели экстремальных промежуточных состояний (МЭПС)

2.1. МЭПС с переменными параметрами

К настоящему времени авторами разрабатываются три класса МЭПС: 1) с переменными параметрами; 2) с переменными потоками и 3) описывающих пространственно неоднородные системы. Все эти классы моделей формулируются и анализируются на языке математического программирования, которое, по мнению авторов, можно определить как математическую теорию равновесных состояний. Анализ создаваемых модификаций естественно начать с наиболее близкой по характеру традиционным моделям равновесной термодинамики МЭПС с переменными параметрами.

При фиксированных T , P и исходном составе веществ y физико-химической системы эта модель примет вид:

найти

$$\max \left[F(x) = \sum_{j \in J^{\text{ext}}} c_j x_j \right] = F(x^{\text{ext}}) \quad (7)$$

при условиях

$$Ax = b, \quad (8)$$

$$D_i(y) = \{x : x \leq y\}, \quad (9)$$

$$\varphi_r(x_r, z_r) \leq \Psi_r, \quad r \in R^{\text{lim}}, \quad (10)$$

$$G(x) = \sum_j G_j(x) x_j, \quad (11)$$

$$x_j \geq 0, \quad (12)$$

где $x = (x_1, \dots, x_n)^T$ – вектор количеств молей компонентов системы; вектор исходного состава $y \subset x$; c_j – коэффициент, ранжирующий интересующее исследователя свойство j -го компонента x (например, полезность или вредность); J^{ext} – множество индексов компонентов, экстремальную концентрацию смеси которых требуется определить; A – $(m \times n)$ – матрица содержаний элементов в компонентах системы; b – вектор количеств молей элементов; $D_i(y)$ – область (множество) термодинамической достижимости из

y ; Φ_r и Ψ_r – лимитируемая кинетическая функция r -го компонента x или (и) какого-либо другого параметра z_r и ее предельное значение соответственно; R^{lim} – набор индексов ограничений на макроскопическую кинетику; G и G_j – энергии Гиббса системы и ее j -го компонента; x^{ext} – точка с экстремальным значением интересующего исследователя свойства системы. Знак \leq внутри фигурных скобок в выражении (9) понимается в предложенном А.Н. Горбанем термодинамическом смысле: $x \leq y$, если из y можно перейти в x по непрерывной траектории, вдоль которой $G(x)$ монотонно не возрастает.

Целевая функция (7) в соответствии с отмеченным во введении общим назначением МЭПС – отысканием состояния с экстремальным значением интересующего исследователя свойства системы в данном случае определяет экстремальную концентрацию заданного набора веществ. Равенство (8) представляет материальный баланс. Выражение (9) отображает область термодинамической достижимости из точки y . Очевидно, что в $D_i(y)$ соблюдаются неравенства: $G(x^{\text{eq}}) \leq G(x) \leq G(y)$, где x^{eq} – точка конечного равновесия. С помощью неравенств (10) задаются ограничения на макроскопическую, в том числе необратимую, кинетику. Выбор формул для вычисления отдельных слагаемых под знаком суммы в правой части равенства (11) зависит от свойств рассматриваемой системы.

При записи модели (7)–(12) используются следующие из предшествующего текста две основные предпосылки:

- 1) все точки множества $D_i(y)$ являются точками частичных равновесий, обладающих всеми свойствами полного конечного равновесия при условии торможения любых могущих возникнуть в них процессов;
- 2) каждая из этих точек может быть достигнута из y по равновесной, в общем случае необратимой траектории, вдоль которой соблюдается условие монотонного изменения характеристической термодинамической функции (применительно к описанному случаю энергии Гиббса).

Важная особенность модели (7)–(12) заключается в том, что в ней в отличие от моделей химической кинетики, неравновесной термодинамики или равновесной термодинамики в случае применения закона действия масс не используется полная запись механизма (перечня стадий) изучаемого процесса: химических реакций и переносов энергии, импульсов, вещества, зарядов, – а задаются списки компонентов физико-химического состава x и параметров z . Потребность в указании некоторых стадий может возникнуть только при описании ограничений (10) на скорости изменения отдельных компонентов векторов x и z . Исключение или значительное сокращение в описании модели списка стадий и сохранение в нем лишь списка искомых переменных значительно облегчает подготовку исходной информации, что особенно важно при решении прикладных задач большой размерности.

Отметим, что при задании списка x_j , $j = 1, \dots, n$, авторы отходят от классического определения Гиббса, понимая под компонентами системы не отдельные индивидуальные вещества, а их количества, содержащиеся в какой-

либо одной фазе. Например, если вода в реакционной смеси присутствует в газообразной и конденсированной фазах, то ее соответствующие фазовые концентрации представляют различные параметры изучаемой системы. Такое расширение пространства переменных решаемой задачи облегчает ее сведение к задачам выпуклого программирования (ВП).

В систему (7)–(12) не включено формализованное условие выполнения правила фаз Гиббса. Это связано с тем, что это правило может оказаться несправедливым, например при нахождении части компонентов изучаемой системы в состояниях близких к критическому, а при его справедливости оно должно соблюдаться автоматически (с точностью, зависящей от погрешностей вычислений) вследствие соблюдения принципов равновесия и сохранения. Не задается также в приведенном варианте МЭПС из-за очевидной автоматической выполнимости требование равенства потенциалов фаз. Отмеченные "пропуски" в описании моделируемых явлений отражают известные в физике общие преимущества экстремального подхода и выявляют дополнительные достоинства обсуждаемых равновесных моделей.

Наряду с моделью с фиксированными T и P авторами были также предложены модификации МЭПС для других классических условий взаимодействия систем с окружающей средой, т.е. для фиксированных: T и V , S и V , S и P , U и V , H и P . Создана модель, позволяющая одновременно с поиском x^{ext} оптимизировать исходный состав реагентов y .

Запись МЭПС в виде (7)–(12) не определяет однозначно характер решаемой математической задачи, ее отнесение к выпуклому (ВП) или вогнутому программированию. Однако до сих пор при конкретизации этой модели применительно к решению многочисленных теоретических и прикладных задач она неизменно сводилась к задаче ВП, что значительно облегчало разработку соответствующих вычислительных алгоритмов и проведение расчетных экспериментов.

Примеры конкретизации записи отдельных выражений системы (7)–(12) и применения МЭПС с переменными параметрами в целом приводятся в разделе 2.5 и четвертой главе.

2.2. МЭПС с переменными потоками

Развитие "поточковых" МЭПС, напоминающих по форме модели неравновесной термодинамики, представляется многообещающим направлением в равновесном моделировании физико-химических систем. Применение этих моделей открывает перспективы облегчения анализа и решения многих сложных задач, связанных с расчетами считающихся принципиально необратимыми процессов. Конечно, потоки в МЭПС трактуются статически как координаты состояний. Термодинамические интерпретации естественно распространяются и на связывающие эти потоки с силами кинетические коэффициенты. Правильность таких интерпретаций подтверждается применением в качестве языка описания МЭПС математического программирования – теории равновесных состояний.

Создаваемые потоковые модификации можно разделить на две группы: 1) модели систем с реальными потоками, распределяющимися на схемах в виде графов, и 2) модели систем с условными потоками, подвергающимися определенным химическим превращениям или процессам переноса. Модификации первой группы, в свою очередь, делятся на части, относящиеся соответственно к стационарному и нестационарному распределению потоков. Основным объектом моделирования на основе первой группы потоковых МЭПС являются гидравлические (тепло-, водо-, нефте- и газоснабжения и др.) [11, 27, 57] и электрические сети. Однако возможны и другие применения таких моделей. Например, в [27] показаны возможности описания с их помощью распределения вредных веществ в вертикальном столбе атмосферного воздуха.

МЭПС стационарного изотермического потокораспределения в закрытой (без притоков и стоков) многоконтурной гидравлической цепи имеет вид:

найти

$$\max \sum_{i=1}^n |P_i^{\text{br}} x_i| \quad (13)$$

при условиях

$$Ax = 0, \quad (14)$$

$$\sum_{i=1}^n P_i^{\text{mov}} |x_i| - \sum_{i=1}^n |P_i^{\text{br}} x_i| = 0, \quad (15)$$

$$\varphi_r(x) \leq \Psi_r, \quad r \in R^{\text{lim}}, \quad (16)$$

$$P_i^{\text{br}} = f_i(x_i), \quad i = 1, \dots, n. \quad (17)$$

В (13)–(17) P_i^{br} и P_i^{mov} – соответственно потеря давления на трение и действующее давление (создаваемое нагнетателем или гравитационное) на i -ой ветви цепи; $x = (x_1, \dots, x_n)^T$ – вектор объемных потоков на ветвях; $A = [a_{ij}]$ – $(m-1) \times n$ -матрица соединений независимых узлов и ветвей; $a_{ij} = 1$, если поток на i -ой ветви в соответствии с заранее заданным направлением подходит к j -му узлу; $a_{ij} = -1$, если i -й поток отходит от j -го узла, и $a_{ij} = 0$, когда узел j – не принадлежит ветви i ; $j = 1, \dots, m$; функции φ_r и их предельные значения Ψ_r в данном случае могут определяться заданием значений регулируемых давлений в отдельных узлах или расходов на отдельных ветвях цепи.

Целевая функция (13), представляющая суммарную диссипацию кинетической энергии потоков, при изотермическом движении жидкости пропорциональна производству энтропии в цепи и ее передаче в окружающую

среду, т.е. пропорциональна накоплению энтропии изолированной системой (объединением цепи и окружения). Матричное уравнение (14) описывает первый закон Кирхгофа, который применительно к гидравлическим цепям выражает требование сохранения массы. Равенство (15) представляет баланс производимой и потребляемой в цепи энергий.

С помощью системы (13)–(17) могут быть описаны гидравлические цепи и с сосредоточенными, и с регулируемыми, и с распределенными параметрами [11, 57]. Разумеется, в зависимости от типа цепей будут меняться виды функций $f_i(x_i)$ в равенствах (17) (замыкающих соотношениях). В [11, 27, 57] система (13)–(17) была видоизменена применительно к описанию потокораспределения в гетерогенных цепях, в которых потоки на ветвях подвергаются химическим превращениям и фазовым переходам. В анализе таких цепей экстремальный термодинамический подход в наибольшей мере выявляет свои преимущества относительно использования замкнутых систем уравнений. В частности, он оказывается наипростейшим в практической реализации.

Используя модель (13)–(17), можно определить критерии экстремальности для различных случаев взаимодействия цепи с окружением и выявить сводимость задачи расчета стационарного потокораспределения к задаче ВП. Предположим, что для цепи с сосредоточенными параметрами замыкающие соотношения имеют вид:

$$P_i^{\text{br}} = \gamma_i x_i^\beta, \quad (18)$$

где γ_i – постоянный коэффициент и показатель степени $\beta \geq 1$. В этом случае функция Лагранжа цепи

$$L = \sum_{i=1}^n \gamma_i x_i^{\beta+1} - \sum_{j=1}^{m-1} \lambda_j \sum_{i \in I_j} a_{ij} x_i + \lambda_m \left(\sum_{i=1}^n P^{\text{mov}} x_i - \sum_{i=1}^n \gamma_i x_i^{\beta+1} \right), \quad (19)$$

где λ_j и λ_m – множители Лагранжа; I_j – подмножество ветвей, инцидентных узлу j .

Можно показать [11, 57], что вторые частные производные от L по x_i

$$\frac{\partial^2 L}{\partial x_i^2} = -(\beta + 1) \gamma_i x_i^{\beta-1} \leq 0. \quad (20)$$

Следовательно, решение задачи (13)–(17) в данном случае соответствует максимуму $L = f(x)$ и максимуму целевой функции (13). Возможность существования точки максимума при выпуклости функции и нелинейности системы ограничений иллюстрируется на рис. 3, а.

Экстремальная термодинамическая модель пассивной цепи (без источников действующих давлений) получается в результате преобразования модели (13)–(17). Для этого мысленно выделим из активной цепи пассивный фрагмент с n_p ветвями и m_p узлами. Переменные x_i ($i = n_{p+1}, \dots, n$) на ветвях отброшенной части схемы включают потоки, определяющие направления и величины притоков и стоков Q_j ($j = 1, \dots, m_p$) в выделенном фрагменте. Тогда условие (15) исключается и модель (13)–(17) заменяется моделью, соответствующей тепловой теореме Кирхгофа [30]:

найти

$$\min \sum_i |P_i^{\text{br}} x_i| \quad (21)$$

при условиях

$$Ax = Q, \quad P_i^{\text{br}} = \gamma_i x_i^\beta, \quad i = 1, \dots, n_p.$$

В этом случае вторые производные функции Лагранжа

$$L = \sum_{i=1}^{n_p} \gamma_i x_i^{\beta+1} - \sum_{j=1}^{m-1} \lambda_j \left(\sum_{i \in I_j} a_{ij} x_i \right)$$

при сделанном выше предположении о виде замыкающих соотношений

$$\frac{\partial^2 L}{\partial x_i^2} = \beta(\beta + 1) \gamma_i x_i^{\beta-1} \geq 0.$$

Следовательно, экстремум $L(x)$ есть точка минимума. Таким образом, задача максимизации энтропии трансформируется в задачу минимизации теплоты; и теоремы Кирхгофа и Пригожина получаются как результаты распространения второго закона на пассивные изотермические цепи. Графическая интерпретация задачи (22) приведена на рис. 3, в.

В [11, 57] критерии экстремальности и соответствующие модификации МЭПС были приведены для различных случаев взаимодействия гидравлических цепей с окружающей средой.

Модель нестационарного потокораспределения запишем применительно к задаче поиска максимального повышения давления в заданном узле гидравлической цепи при быстром перекрытии потока на одной из ее ветвей (или наибольшего падения при разрыве трубы) при условиях, что имеет место изотермическое движение вязкой несжимаемой жидкости, подверженной действию сил давления, трения и инерции [57].

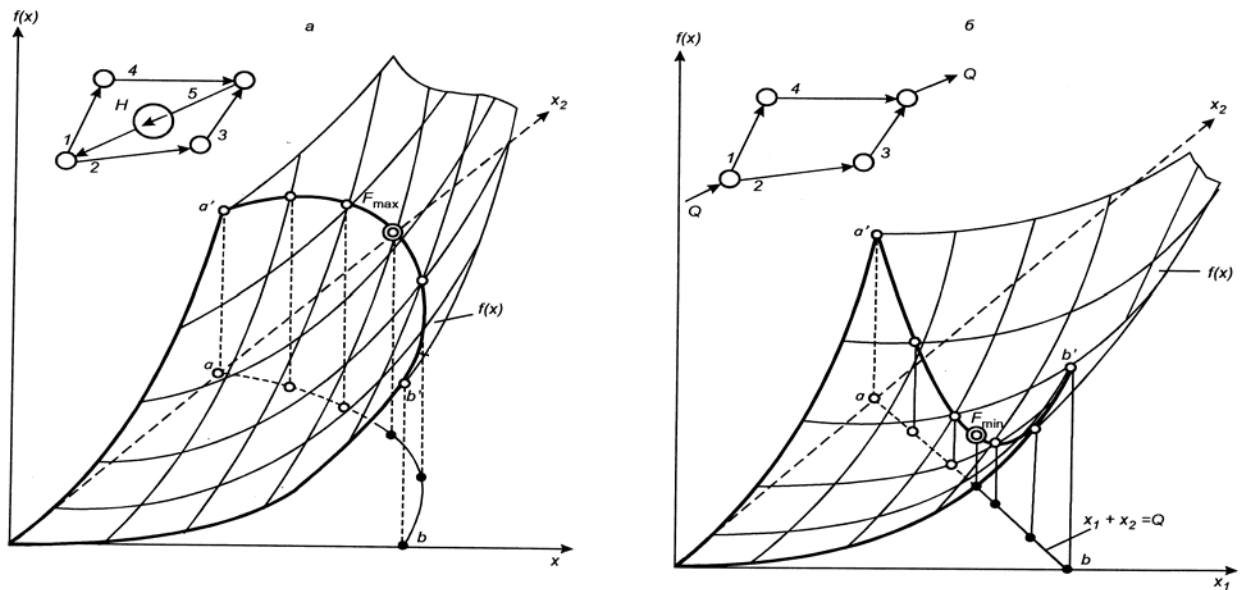


Рис. 3. Целевая функция и точки экстремума на нелинейном (а) и линейном (б) множестве ограничений.

Найти

$$\text{ext}(P_s = eP_m + P_q^{\text{br}} - P_q^{\text{mov}}) \quad (23)$$

при условиях

$$Ax^k = 0, \quad (24)$$

$$\sum_{i=1}^n P_i^{\text{mov}} |x_i^k| - \sum_{i=1}^n |P_i^{\text{s.br},k} x_i^k| l_i = 0, \quad (25)$$

$$D_i(y) = \left\{ x^k : \sum_{i=1}^n |P_i^{\text{br},k}| \left(\gamma_i^{\text{br}} P_i^{\text{s.br},k} - \gamma_i^{\text{fr}} (x_i^k)^2 \right) \geq 0 \right\} \quad (26)$$

$$\varphi_r(x_r^k) \leq \Psi_r, \quad r \in R^{\text{lim}}, \quad (27)$$

$$P = eP_m - \bar{A}_q^{-1} (P_q^{\text{br}} - P_q^{\text{mov}}), \quad (28)$$

где P – вектор давлений в узлах; P_m – фиксированное давление в узле $j = m$; $P^{\text{s.br}}$ – удельная (на единицу длины) потеря давления; P_q^{br} и P_q^{mov} – векторы потерь давления и действующих давлений на ветвях "дерева цепи" q , включающего пути от узлов $j = 1, \dots, m-1$ до узла m , A – соответствующая этому дереву матрица "путей", получаемая обращением подматрицы матрицы A

для ветвей, которые входят в данное дерево; γ_i^{br} и γ_i^{fr} – коэффициенты; e – единичный вектор; s – индекс узла, для которого отыскивается экстремальное давление.

Дальнейшее развитие МЭПС нестационарного потокораспределения связано с возможностью и привлекательностью многих новых постановок задач. Очевидными объектами будущего изучения являются изменения и отклонения от требуемых значений притоков и стоков в узлах и расходов на ветвях цепей в нормальных и аварийных условиях эксплуатации. Важнейшей представляется проблема расчета аварийных режимов, возникающих в результате столь быстрых возмущений, что силы трения не успевают проявиться и приходится рассматривать распространение ударных волн в идеальной жидкости. Отправными точками для термодинамического описания этой проблемы могут стать "равновесный" вывод формулы гидравлического удара в отдельной трубе [11, 57] и работы ряда авторов по моделированию гидравлических ударов в трубопроводных сетях на основе традиционных (нетермодинамических) методов теории гидравлических цепей (см. например [4, 5]).

Опыт, накопленный при построении потоковых моделей гидравлических систем, был использован для создания моделей, которые основываются на отображении на графах механизмов (совокупностей стадий) изучаемых химических реакций и процессов переноса. В [15, 22, 23] обсуждались преимущества задания в исходной информации списков веществ (компонентов системы) по сравнению с заданием механизмов. Неизмеримо проще задание веществ оказывается, например, при анализе процессов горения угля, когда список реакций включает тысячи единиц. Однако во многих случаях использование понятия механизма может стать полезным либо для достаточно полного раскрытия особенностей исследуемого процесса, либо для самого выбора анализируемого механизма, который можно реализовать подбором катализаторов или специальной организацией хода составляющих процесс стадий.

Построение потоковых моделей второй группы (с условными потоками) проиллюстрируем на примере МЭПС химической системы с фиксированными T , P и y имеющей вид:

найти

$$\max \left[F(x(\xi)) = \sum_{j \in J^{\text{ext}}} c_j x_j(\xi) \right] = F(x(\xi^{\text{ext}})) \quad (29)$$

при условиях

$$x_j = y_j + \sum_i v_{ij} \xi_i, \quad j = 1, \dots, n, \quad i = 1, \dots, m, \quad (30)$$

$$D_i(y) = \{\xi : x(\xi) \leq y\}, \quad (31)$$

$$\varphi_r(x_r(\xi), z_r) \leq \Psi_r, \quad r \in R^{\text{lim}}, \quad (32)$$

$$G(x(\xi)) = \sum_j G_j(x(\xi))x_j, \quad (33)$$

$$x_j \geq 0, \quad 0 \leq \xi_i \leq 1, \quad (34)$$

где $\xi = (\xi_1, \dots, \xi_m)^T$; ξ_i – степень полноты (координата) i -й реакции; ν – стехиометрический коэффициент.

Уравнение (30) описывает материальный баланс превращений i -го компонента системы. Кинетическое ограничение (32) аналогично (10), но включает зависимости между лимитируемыми функциями (скоростями реакций, максимально достижимыми концентрациями реагентов и др.) и степенями полноты реакций.

Модель (29)–(34) определяет механизм химического процесса, оптимальный с точки зрения образования искомой экстремальной концентрации заданного набора ранжируемых по важности веществ ($\sum c_j x_j$). При этом конкретная формулировка ограничения (32) представляется даже более простой, чем условия (10), поскольку "кинетика" определяет скорости уже содержащихся в "докинетической" системе (29)–(31), (33), (34) реакций и требует для своего описания сравнительно небольшого количества дополнительной информации.

На сегодня потоковые МЭПС находятся на более ранней стадии своего развития и применения чем МЭПС с переменными параметрами. Отдельные примеры их использования приводились в [11, 27, 57]. Проблемы дальнейшей эволюции равновесного моделирования на основе потоковых моделей обсуждаются ниже.

2.3. МЭПС пространственно неоднородных систем

Обобщенное описание пространственно неоднородных систем представляется весьма затруднительным. Действительно, различные природные и технические системы могут обладать самой разнообразной специфической неоднородностью. В одних случаях неоднородная система может быть разделена на части с фиксированными пространственными координатами, отличающихся друг от друга значениями интенсивных параметров, фазовым и компонентным составом. В других случаях части системы с макроскопически ненулевыми объемами, обладающими различными термодинамическими свойствами, непрерывно перемешиваются между собой, меняя пространственные координаты. Первоначальные модификации МЭПС с пространственной неоднородностью были построены применительно к первым случаям, а, конкретно, – для описания распределения вредных веществ в

атмосферном воздухе [11, 27, 57] и сжигания топлив в слоевых, с кипящим слоем и в факельных топках; печах и камерах сгорания [14, 19-21].

Моделирование обменных процессов между отдельными зонами основывалось на построении графа распределения потоков (рис. 4). При описании самих зон не учитывались действующие на конденсированные частицы силы тяжести и сопротивления газовой фазы, поскольку предполагалось, что равновесие между этими силами не сказывается на общем равновесии зоны.

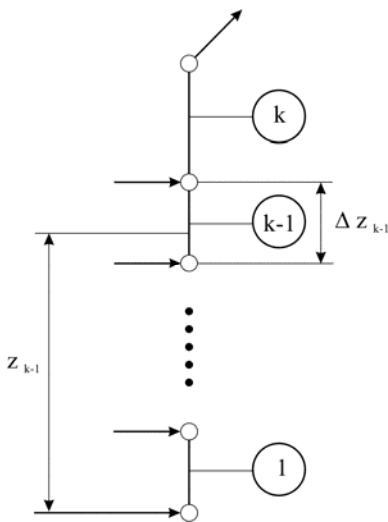


Рис. 4. Граф пространственно неоднородной системы.

При отмеченных предпосылках МЭПС пространственно неоднородной системы с изменяющимися только вдоль вертикальной оси интенсивными параметрами и фиксированными u и v в каждой k -ой зоне T и P принимает вид:

найти

$$\max \left[F(x) = \sum_{j,k \in J^{\text{ext}}} c_{jk} x_{jk} \right] = F(x^{\text{ext}}) \quad (35)$$

при условиях

$$Ax = b, \quad (36)$$

$$A^{\text{in}} \sigma^m = Q, \quad (37)$$

$$\Delta h_1 P_1 \sigma_k T_k - \Delta h_k P_k \sigma_1 T_1 = 0, \quad k = 1, \dots, K, \quad (38)$$

$$D_t(y) = \{x : x \leq y\}, \quad (39)$$

$$\varphi_r(x_{rk}, z_{rk}) \leq \Psi_r, \quad r \in R^{\text{lim}}, \quad (40)$$

$$E(x) = \sum_{j,k} E_{jk}(x) x_{jk}, \quad (41)$$

$$E_{j(g)k} = G_{jk}^0(T_k) + RT \ln \left(P_k \frac{x_{jk}}{\sigma_k} \right) + M_j g h_k, \quad (42)$$

$$E_{j(c)k} = G_{j(c)k}^0(T_k) + \frac{2\alpha_j \nu_j}{r_{jk}}, \quad (43)$$

$$x_{jk} \geq 0, \quad z_{rk} \geq 0, \quad (44)$$

где A^{in} – матрица соединений независимых узлов и ветвей (дуг) графа, отображающего структуру системы; $\sigma^m = (\sigma_1^m, \dots, \sigma_k^m)^T$, $\sigma_k^m = \sum_j x_{jk} \mu_j$; μ_j – молярная масса j -го компонента системы; Q – вектор внешних притоков и стоков; h_k и Δh_k – соответственно средний уровень и толщина k -й зоны; σ_k – количество молей газообразных компонентов k -й зоны; E и E_{jk} – энергетические функции системы и ее jk -го компонента; g – ускорение свободного падения; α – поверхностное натяжение; ν – молярный объем; r – радиус конденсированной частицы; индекс 1 относится к зоне с минимальным h ; индексы g и c – к газообразной и конденсированной фазам соответственно.

В модель (35)-(44) включены два материальных баланса: первый из них (36) представляет условие сохранения количества элементов в химических реакциях и фазовых переходах; второй баланс (37) является выражением первого закона Кирхгофа (в данном случае закона сохранения массы при движении вещества по ветвям графа системы). Уравнение (38) основывается на предпосылке, что газовая фаза в каждой из зон является идеальной, и описывает энергетический баланс системы. Ограничение на макроскопическую кинетику отображается выражением (40). Энергетические функции представляют суммы химической (энергии Гиббса), гравитационной и поверхностной (связанной с образованием поверхностей раздела фаз) составляющих. Вывод формул (42, 43) приведен в [27]. Здесь только отметим, что в уравнение (43), в отличие от (42) в соответствии с отмеченной выше предпосылкой, не включен член $M_j g h_k$, отражающий действие сил тяжести, уравновешиваемых силами сопротивления, поле которых не является потенциальным. Поэтому решению задачи равновесия этих двух типов сил трудно поставить в соответствие решение экстремальной задачи. В то же время их равновесие не влияет на остальные имеющие место в гетерогенной системе равновесия и может быть исключено из рассмотрения.

В целом модель (35)-(44) включает черты как параметрических (основными искомыми переменными являются параметры системы), так и потоковых (используется граф распределения потоков) МЭПС и в некоторых отношениях может рассматриваться как их комбинация.

Пока МЭПС пространственно-неоднородных систем (без кинетического ограничения (40)) нашла применение только при решении задачи распределения вредных веществ в вертикальном воздушном столбе

изотермической атмосферы [11, 27, 57]. Распространение области приложений этой модели на каждую новую задачу даже при условии делимости системы на зоны с различными пространственными координатами связано с существенными трудностями, определяемыми спецификой объекта исследований. Естественно, что эти трудности дополнительно возрастают при включении в модель ограничений на макроскопическую кинетику. Конкретно к основным трудностям относятся: разбивка моделируемой системы на зоны, определение состава лимитируемых процессов, выбор математических формулировок соответствующих ограничений с учетом разумной точности вычислений.

2.4. Варианты формализации кинетических ограничений

В данном разделе обсуждаются проблемы конкретизации ограничений (10), (16), (27), (32), (40) на макроскопическую кинетику применительно к различным задачам. Формализация этих ограничений как и построения МЭПС в целом основывается на больцмановской предпосылке о равновесности «кинетических» траекторий движения к точке x^{eq} и возможности их описания автономными уравнениями вида $\dot{x} = f(x)$.

Сами задачи включения в термодинамические модели кинетических блоков имеют разные значимости и, соответственно, отличаются уровнем сложности для рассмотренных выше типов МЭПС. В потоковых и «пространственных» моделях уже исходные, базовые соотношения в определенной мере отображают кинетику, и дополнительное описание специальных кинетических ограничений может несущественно повлиять на вычислительный процесс. Учет кинетики в МЭПС с переменными параметрами, как показали уже накопленный опыт применения моделей вида (7)-(12) и предварительный анализ намеченных для будущих исследований задач, во многих случаях приводит к резкому изменению математического характера изучаемых проблем и, следовательно, к потребности в модификации используемых вычислительных алгоритмов. Поэтому приведенное ниже обсуждение относится, в основном, к параметрическим МЭПС.

Требуемый для органичного включения в МЭПС ограничения (10) «перевод» кинетики на язык термодинамики, связанный с исключением из этого ограничения переменной времени, представляет, конечно, нетривиальную проблему. Оптимальное решение последней, которое определяет формализованную постановку задачи, обеспечивающую сравнительные простоту и точность вычислительных экспериментов, относится к формируемой в настоящее время новой научной дисциплине – «Технологии моделирования» [53, 54, 56].

Для выбора формализованного термодинамического описания кинетического блока модели (7)-(12) можно наметить три подхода: 1) термодинамический, заключающийся в записи дополнительных термодинамических соотношений, которые лимитируют отдельные стадии механизма изучаемого процесса; 2) связанный с преобразованием правых

частей кинетических уравнений и переходом из пространства искомым переменных решаемой задачи в пространство термодинамических потенциалов и 3) основанный на непосредственном использовании этих частей.

Допустимость первого подхода, предложенного А.В. Кейко и М.С. Зароднюком, обуславливается единством термодинамики и кинетики, по-разному описывающих одни и те же физические закономерности. Как уже упоминалось выше, это единство было замечательно раскрыто Больцманом, его «кинетическим» и «термодинамическим» обоснованиями второго закона. В нашем случае, задавая, например, ограничение на значение константы равновесия отдельной реакции сложного химического процесса и записывая его в одной из возможных форм:

$$K_P = \prod_j p_j^{\nu_j} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \prod_j x_j^{\nu_j} / \prod_j y_j^{\nu_j}, - \quad (45)$$

мы косвенно накладываем ограничения и на скорость этой реакции, определяющую достижимые концентрации ее конечных продуктов. (В (45) ΔG^0 – разность суммарных энергий Гиббса продуктов и исходных веществ; R – универсальная газовая постоянная). Ограничения подобные (45) позволяют учитывать в термодинамических исследованиях механизм процессов, не требуя его полного знания и соответствующего формализованного описания. Вместо задания равенств типа (45) возможно и включение в МЭПС условий экстремума характеристической функции при «разрешении» превращений только для части компонентов вектора x . Термодинамические ограничения на отдельные стадии механизма, очевидно, наиболее целесообразно задавать применительно к быстрым переменным, образование которых в значительной мере определяет дальнейший ход исследуемого процесса. Например, быстрое образование вредных веществ может затруднить получение полезных продуктов. Вывод формул дополнительных термодинамических ограничений без учета допустимого времени протекания химических реакций и процессов переноса сужает область эффективного использования данного подхода. Тем не менее, несмотря на отсутствие пока еще достаточных данных для оценки плодотворности идеи косвенного термодинамического описания влияния кинетики на осуществимость искомым равновесий, эта идея, бесспорно, заслуживает тщательных дальнейших исследований.

Второй способ исключения из (10) переменной времени, детально разработанный А.Н. Горбанем [12], заключается в преобразовании правых частей уравнений кинетики – замене в них координат потенциалами и последующей подстановке преобразованных частей в выражение для производной по τ суммарной характеристической функции рассматриваемой системы. В [12] в согласии с Больцманом предполагалось, что эта функция обладает свойствами функций Ляпунова.

Поясним этот способ на примере задания ограничения на скорость i -ой химической реакции. Пусть уравнение этой реакции имеет вид:

$$w_i = \frac{dx_i}{d\tau} = k_i \prod_j x_j^{v_j}, \quad (46)$$

где k – константа скорости. Независимость правой части уравнения (46) от τ позволяет осуществить преобразование:

$$k_i \prod_j x_j^{v_j} \rightarrow \phi_i \exp\left(\sum_j v_j \mu_j\right), \quad (47)$$

где μ – химический потенциал, и представить производную по времени от характеристической функции

$$G = \sum_i \int \mu dx, \quad (48)$$

в виде

$$\dot{G} = \sum_i \sum_j \phi_i \mu_j \exp\left(\sum_j v_j \mu_j\right). \quad (49)$$

Для описания в МЭПС множества термодинамической достижимости $D_i(y)$ можно использовать либо условие неположительности правой части уравнения (49), либо записать ограничение на знак производной от (48) по x . Реализация обеих возможностей применительно к МЭПС связана с преодолением больших трудностей, которые объясняются тем, что ограничения на скорости задаются только для части стадий механизма исследуемого процесса. Поэтому в формулировке условия монотонности характеристической функции системы (в описании $D_i(y)$) нужно согласовать представления компонентов вектора x , участвующих в лимитируемых реакциях, и влияющих на изменение значения этой функции только через свои концентрации в последовательных состояниях. Из-за этих трудностей авторы, несмотря на теоретическую плодотворность второго подхода, при конкретизации кинетических ограничений до настоящего времени использовали, в основном, только третий из отмеченных выше способов исключения времени из МЭПС.

При использовании третьего способа простейшей является ситуация, когда ограничение на скорость процесса определяется только одной реакцией, например вида (46). В этом случае для поиска предельной концентрации (или другого параметра r -го компонента) можно записать неравенство:

$$dx_r \leq k_r \prod_j x_j^{v_j} d\tau. \quad (50)$$

Когда механизм образования x_r включает несколько реакций, (50) заменяется более сложным выражением

$$dx_r \leq \sum_i \left(k_{ir} \prod_j x_j^{v_{ij}} \right) d\tau. \quad (51)$$

При интегрировании (50) или (51) рассматриваемый отрезок времени принимается равным либо суммарной продолжительности пребывания компонентов в реакторе, либо – пребывания в зоне, где непосредственно осуществляется лимитирующая стадия процесса. Значения x_j при этом часто удается задавать постоянными. В зависимости от содержания решаемой задачи иногда они могут приниматься равными значениям соответствующих компонентов вектора y , иногда вычисляться на основе поиска экстремума целевой функции вспомогательных МЭПС. Понятно, что при замене всех переменных в интегралах вида

$$\int_0^{\tau} \sum_i \left(k_{ir} \prod_j x_j^{v_{ij}} \right) d\tau$$

постоянными ограничения (10) сводятся к линейным неравенствам

$$x_r \leq \sum_i \left(k_{ir} \prod_j x_j^{v_{ij}} \right) \tau_b, \quad (52)$$

и их включение в МЭПС не отражается на сводимости последних к задачам ВП.

К сожалению, ограничиться линейными неравенствами удается не во всех случаях. В дальнейших исследованиях придется, конечно, включать в кинетические ограничения и уравнения нелинейной химической кинетики, и нелинейные уравнения процессов переноса. Невыпуклость решаемой задачи и возможность многозначности ее решений при включении в МЭПС ограничений на лучистый теплообмен были показаны в [20].

Модификации МЭПС, включающие ограничения на макроскопическую кинетику, уже обнаружили свою высокую эффективность на примерах анализа экологических характеристик процессов сжигания топлива [14, 17-21, 48]. Их применение обогатило наглядными примерами уже имеющиеся обоснования возможностей равновесных моделей в изучении необратимостей разной природы. Одновременно было показано, что учет макрокинетических

ограничений резко сокращает исследуемую с помощью МЭПС область термодинамической достижимости и соответственно повышает точность термодинамических оценок предельных показателей процессов. Конкретные примеры формулировки и использования кинетических блоков МЭПС рассматриваются в четвертой главе. Наряду с достоинствами новых модификаций равновесных моделей выявились и серьезные трудности их построения и применения. В первую очередь эти трудности связаны с отмеченным выше изменением математического характера решаемых задач: нарушением выпуклости системы ограничений или целевой функции, возникновением многозначности решений и т.д.

Возникающие трудности, конечно, преодолимы. Но их преодоление требует дальнейших обширных и глубоких исследований. Обсуждение перспектив применения МЭПС включает и вопрос об оптимальной полноте описания ограничений на макроскопическую кинетику. Естественным является желание включить в единую модель ограничения на возможно большее число стадий, лимитирующих результаты суммарного процесса. «Объединительная» тенденция, бесспорно, должна проявляться в термодинамическом моделировании. В то же время, создавая многогранные описания химической кинетики и процессов переноса, надо помнить, что чрезмерное усложнение термодинамических моделей приводит к утрате их сравнительных преимуществ относительно кинетических; потере сравнительных легкости задания исходной информации (прежде всего о механизме процесса) и простоты используемого математического аппарата.

2.5. Геометрические интерпретации

Графическую интерпретацию МЭПС дадим сначала для параметрической модели простейшей реакции изомеризации. Предположим, что реакция протекает при постоянных T и P , $y = (1,0,0)$, отыскивается максимальное значение третьего изомера и МЭПС имеет вид:

найти

$$\max x_3 \quad (53)$$

при условиях

$$x_1 + x_2 + x_3 = y, \quad (54)$$

$$D_i(y) = \{x : x \leq y\}, \quad (55)$$

$$G(x) = \sum_1^3 \left(G_j^0 + RT \ln \left(P \frac{x_j}{\sigma} \right) \right) x_j, \quad (56)$$

$$x_j \geq 0.$$

$$(57)$$

В модель (53)-(57) не включено кинетическое ограничение, соответствующее ограничению (10) в общей модели (7)-(12). Графические иллюстрации эффективности включения в МЭПС ограничений на макроскопическую кинетику приводятся в четвертой главе. В данном разделе основное внимание уделяется геометрическому объяснению сравнительных достоинств использования в физико-химическом моделировании традиционного пространства кинетических переменных (скоростей, потоков, времени) и термодинамического пространства характеристических функций и параметров.

Особенности модели (53)-(57) объясним с помощью рис. 5, а и б. Равносторонний треугольник $A_1A_2A_3$ на рис. 5, а – это многогранник материального баланса $D(y)$, определяемый равенством (54) и неравенством (57). Вершины соответствуют состояниям, в которых мольное содержание одного из компонентов равняется модулю y , который для простоты и без потери общности можно принять равным единице, а двух остальных – нулю. Индекс при символе вершины A совпадает с индексом соответствующего компонента.

Внутренние точки ребер представляют составы реакционной смеси, в которых нулевой является концентрация только одного из реагентов, а суммарное количество молей двух других составляет единицу (в случае принятия отмеченного выше возможного предположения). На площади треугольника нанесены точки x^{eq} и x^{ext} , линии $G = const$ а также выделены штриховкой зоны термодинамической недостижимости из y по условию (55) вблизи вершин A_2 и A_3 . Соответственно незаштрихованная часть треугольника представляет $D_i(y)$. Показаны также две траектории движения от y к x^{ext} : удовлетворяющая (сплошная линия) и не удовлетворяющая требованию монотонности энергии Гиббса.

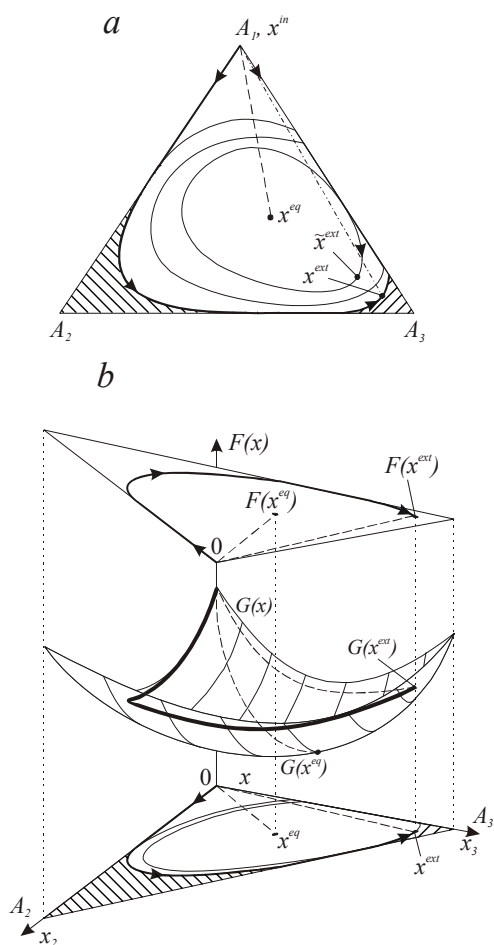


Рис. 5. Графическая интерпретация модели экстремальных промежуточных состояний.

На рис. 5, б представлены поверхность (в данном случае плоскость) целевой функции $F(x) = x_3$ и два замкнутых множества, отображающих

допустимое множество решений на поверхности $G(x)$ и в пространстве переменных x . Множество x представлено в виде проекции треугольника $A_1A_2A_3$ (рис. 5, а) на горизонтальную плоскость x_2Ox_3 . Начало координат – точка O совпадает с проекцией на эту плоскость вершины A , соответствующей начальному составу реагентов y . Точки x^{eq} и x^{ext} , линии $G = const$, допустимая и недопустимая траектории перехода из y в x^{ext} показаны на плоскости составов x_2Ox_3 , и на поверхности $G(x)$, и на плоскости целевой функции.

Уже рис. 5 подсказывает некоторые соображения об удобстве использования термодинамических переменных. Сама форма (топология) поверхности $G(x)$ помогает отыскивать допустимые направления движения к точке $G(x^{ext})$, которая отображает в термодинамическом пространстве точку $F(x^{ext})$. Эти направления инвариантны относительно второго закона термодинамики и ведут к экстремуму характеристической термодинамической функции системы (в случае, отраженном на рис. 5, к минимуму G , т.е. к $G(x^{eq})$).

Проектирование траекторий движения на многообразия инвариантные относительно второго закона, представляют одну из составляющих развиваемого А.Н. Горбанем и И.В. Карлиным метода редуцирования моделей физической и химической кинетик [54]. Особенность подхода, основанного на применении МЭПС, заключается в том, что им предусматривается проектирование (отображение) не траекторий, а множеств возможных состояний.

Замечательное достоинство оптимизационных моделей, основанных на использовании термодинамического пространства, заключается в возможности в случае сведения этих моделей к задачам ВП преобразование области допустимых решений в одномерное множество – граф в виде дерева – и исследование особенностей поведения изучаемой системы уже на этом графе – «термодинамическом дереве».

Понятие термодинамического дерева – графа, каждая точка которого отображает множество термодинамически эквивалентных состояний, введено А.Н. Горбанем в [12], где также были раскрыты возможности применения этого понятия в анализе уравнений химической кинетики. В [11, 57] рассмотрены проблемы использования термодинамического дерева при изучении физико-химических систем с помощью МЭПС.

Плодотворность идеи дерева в равновесном термодинамическом моделировании проиллюстрируем опять на примере изомеризации, используя результаты расчетов превращений трех изомеров гексана: *n*-гексана (x_1), 2-метилпентана (x_2) и 3-метилпентана (x_3) при $T = 600$ К и $P = 0.1$ МПа. Графическая интерпретация выполненного анализа представлена на рис. 6, а, б.

На рис. 6, а представлен тот же треугольник материального баланса, что и на рис. 5, а, но включены и некоторые дополнительные детали. Показаны

допустимые траектории движения к точкам экстремальных значений как x_3 , так и x_2 . Различной штриховкой обозначены пять компонентов линейной связности [12], т.е. областей, в каждой из которых любые две точки могут быть соединены термодинамически допустимыми траекториями. На рис. 6, б изображено термодинамическое дерево, ветви которого связаны с выделенными на рис. 6, а областями взаимно однозначным соответствием. Каждая точка на дереве отображает отрезок кривой $G = \text{const}$, принадлежащей соответствующему компоненту связности (множество термодинамически эквивалентных состояний). Точки этого отрезка подчиняются линейному балансу: $\sum G_j x_j = G = \text{const}$.

Построенное дерево, заменяющее термодинамически достижимое множество $D(y)$, позволяет изучать поведение как характеристической термодинамической функции (в данном случае энергии Гиббса), так и целевой функции $F(x)$. Представленные на рис. 5,а и рис. 6, а допустимые траектории движения из точки $y = (1,0,0)$ в точки x_3^{ext} и x_2^{ext} на дереве отображаются соответственно путями 1-4 и 1-4-5. Движение от точки 4 к точке 3 (максимально допустимому значению x_3 по условию материального баланса x_3^{mat}) и от точки 5 к точке 2 (x_2^{mat}) оказывается невозможным из-за возрастания энергии Гиббса. Точки 4 и 5 – уровни G (изопотенциальные поверхности: $G = -424.118$ кДж/моль и $G = -425.672$ кДж/моль), на которых должны располагаться экстремальные составы x_3^{ext} и x_2^{ext} .

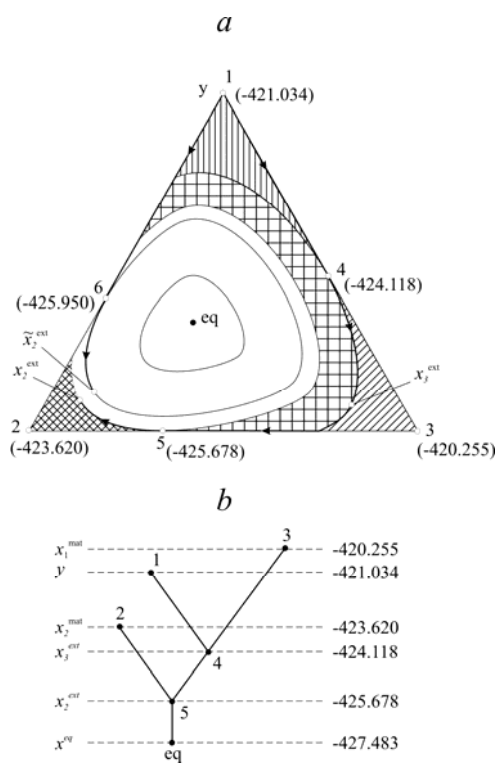


Рис. 6. Многогранник материального баланса (а) и термодинамическое дерево (б) реакции изомеризации гексана. $T = 600$ К, $P = 0.1$ МПа.

Хотя в формулировках МЭПС типа (7)-(12) или частной формы (53)-(57) возможность проектирования пространства термодинамических переменных на дерево не отражена, знание о сводимости $D_i(y)$ к дереву значительно облегчает и делает более ясным и убедительным анализ возможностей и сравнительных достоинств модели экстремальных промежуточных состояний.

С помощью дерева можно анализировать ситуации, когда решение поставленной задачи оказывается вырожденным. Применительно к рассматриваемому примеру изомеризации такая ситуация возникает при поиске

$\max(x_2 + x_3)$. В этом случае все точки ребра 2-3 треугольника материального баланса, принадлежащие $D_t(y)$, являются точками максимума целевой функции. Сделаем естественное предположение, что в равной мере удовлетворительны два крайних случая: 1) $x_2 = 1, x_3 = 0$ и 2) $x_2 = 0, x_3 = 1$, – и, следовательно, мы можем стремиться к достижению как вершины 2, так и вершины 3. В первом случае искомым уровнем энергии Гиббса будет $G = G_5$, а во втором – $G = G_4$. На рис. 6, а найденному диапазону уровней G_4 - G_5 соответствует часть ребра 2-3, расположенная между точкой его пересечения с кривой $G = G_4$ и точкой касания с кривой $G = G_5$. На рис. 6, б диапазон возможных решений отображается ветвью дерева 4-5.

Весьма плодотворна идея дерева для решения и анализа задачи определения $G(x^{\text{ext}})$ и в случаях ее однозначности. Трудность разработки соответствующих вычислительных алгоритмов в значительной мере связана с неявной формой задания в МЭПС ограничений на значения энергии Гиббса (выражения (9), (26), (39)) [11, 15, 22, 23, 57]. Применяемые до сих пор способы преодоления этой трудности часто приводят к алгоритмической (не связанной с точностью выполнения вычислений на компьютере) погрешности вычислений. Использование понятия дерева позволяет либо непосредственно на его основе разрабатывать точные алгоритмы расчета $G(x^{\text{ext}})$, либо обосновывать применимость и оценивать точность альтернативных алгоритмов. Вопросы построения алгоритмов, предназначенных для решения задачи поиска $G(x^{\text{ext}})$ и связанных с непосредственным применением термодинамического дерева, рассматривались в [11, 57].

При задании в МЭПС ограничений на макроскопическую кинетику идея дерева полезна хотя бы с точки зрения интерпретации применяемого способа формализации этих ограничений. Она (идея) может помочь представить и деформацию в термодинамическом пространстве области допустимых решений, и – деформацию предельно простого изображения этой области – термодинамического дерева, и проекции на дерево лимитируемых кинетических траекторий. Другими словами, использование понятия дерева способствует раскрытию взаимосвязей между кинетикой и кинетическими ограничениями, с одной стороны, и термодинамикой, с другой.

Геометрические иллюстрации эффективности термодинамического описания задач потокораспределения применительно к анализу стационарных режимов закрытой активной и открытой пассивной гидравлических цепей уже приводились в разделе 2.2. Геометрическую интерпретацию общих моделей нестационарного распределения потоков в гидравлической цепи ((23)-(28)) и химической системы с заданным избыточным механизмом реакции ((29)-(34)) еще предстоит выполнить, что, видимо, потребует решения ряда нетривиальных проблем.

Глава 3. Сопоставление МЭПС с моделями неравновесной термодинамики

3.1. Вводные замечания

Принципиальные возможности, и допустимость применения моделей равновесной термодинамики в анализе неравновесных необратимых процессов были раскрыты в первой главе данной брошюры. В этой главе обсуждается сравнительная эффективность такого применения при решении разнообразных теоретических и прикладных задач. В качестве основного объекта сопоставления выбрана неравновесная термодинамика, хотя значительная часть выводимых ниже заключений может использоваться и при сравнении МЭПС с моделями химической кинетики, синергетики, теории динамических систем и другими моделями, технологиями моделирования и теориями движений. Сопоставление проводится с двух точек зрения: 1) спектра областей эффективных применений и 2) простоты и плодотворности проведения вычислительных экспериментов.

3.2. Об областях эффективных приложений равновесной и неравновесной термодинамик

Прежде всего, коснемся широко распространенного недоразумения о неприменимости второго закона термодинамики в анализе открытых систем. Конечно, к открытым системам неприменим следующий из второго закона вывод о неизбежной деградации изолированных систем. Тем более, необоснованно предположение о тепловой смерти вселенной, связанное с суждением об изолированности последней. Однако производство энтропии, обусловленное необратимой диссипацией энергии, положительно в любой системе. Здесь имеет место полная аналогия с первым законом термодинамики. Энергия полностью сохраняется только в изолированных системах. Для открытых систем в балансные равенства включаются обменные составляющие. Такие составляющие могут приводить и к уменьшению энтропии этих систем при ее приращении вследствие внутренних процессов.

Курсы химической и технической термодинамик, как и вся прикладная термодинамика, в своей подавляющей части посвящены анализу эффективности открытых систем (тепловых двигателей, химических реакторов, металлургических печей и др.) и в этом анализе основываются, прежде всего, на втором законе. Из второго закона выводятся фундаментальные уравнения Гиббса, описывающие поведение открытых и закрытых систем для различных случаев взаимодействия с окружающей средой. И, соответственно, ему удовлетворяют использующие эти уравнения многочисленные вычислительные алгоритмы и системы, разработанные во второй половине XX-го в. применительно к решению разнообразных задач энергетики, химической технологии, металлургии, космонавтики, геологии, экологии и других областей науки и техники. С точки зрения нашего обсуждения, следует подчеркнуть, что

все эти вычислительные системы основываются на положениях именно равновесной термодинамики. Поэтому вызывает удивление утверждение, что «теоретическую основу для исследования открытых систем» дает неравновесная термодинамика [13].

Следующей сферой конкуренции между равновесной и неравновесной термодинамиками является анализ необратимых траекторий. Во введении уже отмечалось распространенное мнение, что для неравновесных процессов равновесная термодинамика может лишь определять допустимые направления движения. Более чем двадцатилетний опыт применения МЭПС выявляет возможность анализа любых вероятных состояний на допустимых направлениях. Эта возможность следует и непосредственно из двух способов обоснования Больцманом второго закона (см. введение): 1) из анализа траекторий и 2) из анализа состояний. Естественно предположить, что, поменяв аксиомы и теоремы местами, из второго закона удастся вывести методы поиска и анализа любых достижимых состояний термодинамической системы. Редукция моделей движения к моделям покоя, анализа траекторий к анализу состояний и есть та особенность развиваемого авторами подхода, которая определяет его место в «Технологии моделирования» [53, 54, 56]. Эта же особенность в значительной мере обуславливает и его сравнительные вычислительные простоту и эффективность.

Третьей и, возможно, наиболее сложной в отношении сопоставительного анализа равновесных и неравновесных подходов является область моделирования механизмов изучаемых процессов. Как уже было изложено выше, при построении и параметрических, и потоковых МЭПС химических систем использовались в основном не списки (механизмы) реакций, а списки веществ (компонентов системы). Однако уже накоплен существенный опыт учета и выбора как отдельных стадий с помощью параметрических моделей, так и полных механизмов на основе потоковых моделей гидравлических и химических систем. При этом для гидравлических систем раскрыта возможность выбора не только физического механизма (распределения потоков по ветвям заданной избыточной схемы, обеспечивающей наименьший расход энергии на транспортировку жидкости), но и «технического» (распределения сопротивлений ветвей, зависящих от их технических характеристик) и «экономического» (распределения экономических затрат по ветвям, минимизирующего производство «экономической» энтропии – меры бесполезного необратимого расходования денежных средств) механизмов.

Частичный учет механизмов (их отдельных стадий) с помощью уравнений (10), (16), (27), (32), (40), очевидно, в какой-то мере ясен из вышеизложенного, а его эффективность на примерах иллюстрируется в пятой главе. Здесь мы разъясним возможности выбора с помощью равновесных моделей полных механизмов.

Прежде чем перейти к обсуждению моделирования полных механизмов химических систем на основе МЭПС (29)-(34) отметим возможности приближенного анализа эффективности таких механизмов с помощью МЭПС

(7)-(12) с переменными параметрами. Эта возможность уже исследовалась в [15, 22]. Рассмотрим процесс, в ходе которого из какого-то исходного состава a требуется получить максимальное количество продуктов b . Пусть точка y на рис. 7 обозначает начальное состояние реагирующей системы. Точка m соответствует максимальной термодинамически допустимой концентрации b . Точки l и k изображают состояния, проходимые химической системой при использовании катализаторов, которые обеспечивают соответствующие механизмы процессов. Из рис. 7 видно, что механизм, связанный с движением через точку l , является более эффективным, так как на кривой ylm энергия Гиббса монотонно уменьшается. Из точки k , проходимой при конкурирующем механизме процесса состояние m оказывается недостижимым.

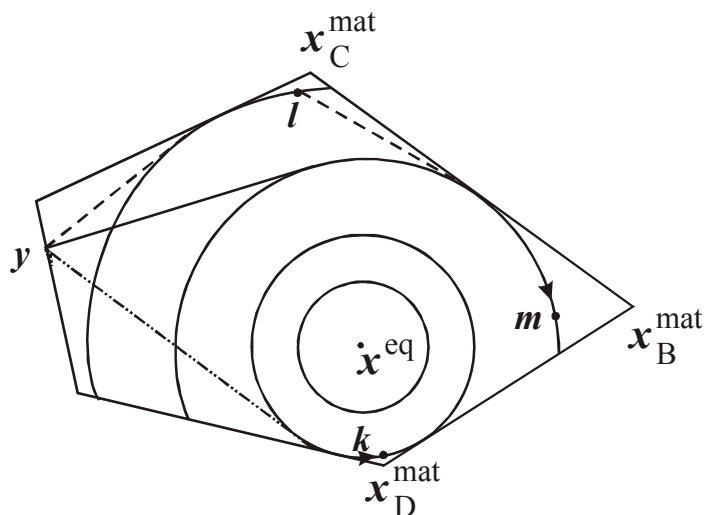


Рис. 7. Влияние катализатора на достижимое состояние.

Сравнительная оценка указанных механизмов может быть получена в результате многовариантных расчетов с помощью модели (7)-(12). Для этого надо сначала решить задачи максимизации наборов веществ c и d , которые соответствуют основным компонентам составов реакционных смесей l и k . Затем, приняв найденные экстремальные состояния за исходные, следует решить задачи максимизации b .

При использовании МЭПС (29)-(34) сопоставление механизмов может быть проведено на основе одновариантного расчета. Для этого составляется избыточный граф процесса (полного механизма) и в ходе оптимизации «лишние» ветви автоматически исключаются из схемы. При этом учитываются ограничения и на скорости реакций (неравенство (32)). Пример избыточного графа применительно к изомеризации гексана (см. раздел 2.5) приведен на рис. 8. Предварительный анализ эффективности применения потоковой МЭПС в изучении механизмов химических реакций (с использованием только блока конечного равновесия и без учета кинетических ограничений) содержится в [11, 15, 22].

Возможность равновесного термодинамического моделирования механизмов транспорта жидкости обсудим на примере задачи оптимального синтеза многоконтурных гидравлических систем, которая была поставлена основоположником теории гидравлических цепей [34, 44, 46] В.Я. Хасилевым и исследовалась во многих работах (см., например, [16, 25, 33, 41]). Мы эту задачу сформулируем как модификацию МЭПС, представляющую развитие и

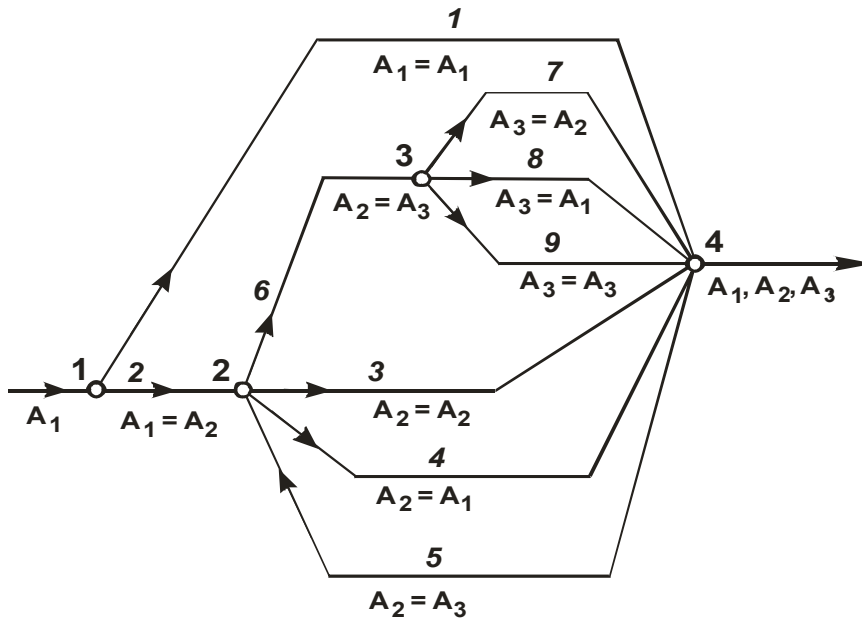


Рис. 8. Граф реакции изомеризации гексана.

обобщение модели стационарного изотермического потокораспределения (13)-(17):

найти

$$\min \left[F(x, P^{br}) = \sum_i F_i(x_i(x), P_i^{br}) \right] = F(x^{ext}) \quad (58)$$

при условиях

$$Ax = Q, \quad (59)$$

$$\sum_{i=1}^n P_i^{mov} |x_i| - \sum_{i=1}^n |P_i^{br} x_i| = 0, \quad (60)$$

$$D_i(y) = \{x : x \leq y\}, \quad (61)$$

$$\varphi_r(x) \leq \Psi_r, \quad r \in R^{lim}, \quad (62)$$

$$P_i^{br} = z_i x_i^2, \quad i = 1, \dots, n. \quad (63)$$

$$z_i = \frac{8\lambda\rho l_0}{\pi^2 d^5}, \quad (64)$$

$$F_i = ax_i(x)P_i^{br} + bx_i^\theta(x) / (P_i^{br})^\xi + c, \quad (65)$$

где F и F_i – стоимостные (экономические) характеристики всей сети и ее i -й ветви; z_i – коэффициент сопротивления i -й ветви; λ – коэффициент трения; ρ – плотность жидкости; l_i и d_i – соответственно длина и диаметр трубопровода i -й ветви; a , b и c – коэффициенты; θ и ζ – показатели степени, зависящие от значения показателя степени при x_i в (63). Первое слагаемое в правой части (65) пропорционально расходу энергии на перемещение жидкости, второе – капиталовложениям (для трубопроводной сети – диаметрам труб), третье представляет постоянную часть затрат.

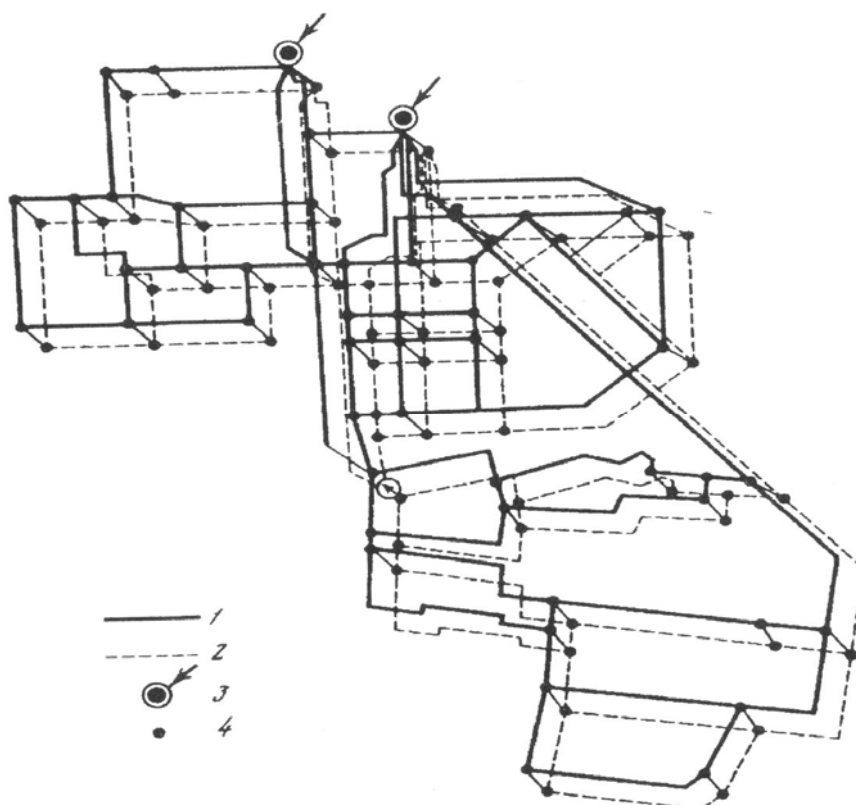


Рис. 9. Схема теплоснабжающей системы в "двухлинейном" изображении 1, 2 – участки подающих и обратных трубопроводов, 3 – ТЭЦ, 4 – узлы подключения потребителей, \odot – насосная станция.

Представление о возможных объектах исследований с помощью модели (58)-(65) дает рис. 9, на котором изображена схема магистральной двухтрубной водяной тепловой сети системы теплоснабжения крупного городского района. Задача оптимального синтеза этой сети заключается в определении потокораспределения по ветвям схемы (ветви с нулевыми потоками из схемы удаляются) и диаметров трубопроводов. Следовательно, она включает гидродинамическую (физическую) и технико-экономическую составляющие. При этом дополнительно могут учитываться требования и надежности теплоснабжения (например, заданием условия двустороннего питания отдельных потребителей), и экологии (например, заданием ограничения на нагрузку менее экологичного теплоисточника).

Для раскрытия взаимосвязей между совместно решаемыми задачами гидродинамической (расчетам x_i) и технико-экономической (выбором диаметров d_i) оптимизаций сети исходным является уравнение Дарси-Вейсбаха

$$P^{br} = \frac{\lambda \rho w^2}{2d} l = \frac{8\lambda x^2}{\pi^2 d^5} l, \quad (66)$$

из которого была получена формула (63) для определения z . В (66) w – скорость жидкости.

В.Я. Хасилев [45], исследуя математические особенности задач выбора векторов x и $P^{br}(d)$, варьировал вид уравнений (66) с учетом изменения показателя степени при w и x от единицы (ламинарный режим течения жидкости) до двух (турбулентный режим). Он установил, что функции F и F_i вогнуты по осям x_i и выпуклы по направлениям P_i^{br} (при предположении, что $0 \leq \zeta \leq 1$ и $0 \leq \theta \leq 1$). Поэтому задача (58)-(65) не относится к выпуклому МП.

Поскольку при фиксированном значении вектора P^{br} и отсутствии ограничения (62) допустимая область решений представляет линейный многогранник, то F достигает своего минимума в одной из его вершин. Так как при ранге матрицы A , равном $m-1$ и n неизвестных опорное решение содержит не менее $n-(m-1)$ нулевых компонентов, что равно числу хорд системы независимых контуров графа сети, то вершиной многогранника является дерево графа и оптимальный вариант должен находиться среди множества деревьев избыточной схемы.

Задача выбора P^{br} при фиксированном x является задачей выпуклого МП. Для нее В.Я. Хасилевым был проведен интересный анализ свойств $F(P^{br})$ (без учета (62) [45]). Для этого он использовал безразмерные характеристики

$$\varepsilon = \frac{P^{br}}{(P^{br})^{ext}}, \quad \sigma = \frac{(F - F^{ext})}{(F - c)}. \quad (67)$$

Преобразуя (65) с использованием (67) В.Я. Хасилев получил уравнение

$$\sigma = \frac{\varphi \varepsilon}{(1 + \varphi)} + \frac{1}{\varepsilon^\varphi (1 + \varphi)} - 1, \quad (68)$$

где значение постоянной φ определяется значением показателя степени при x в (63) и зависимостью между капиталовложениями в трубопроводы и их диаметрами. Анализ (68) с точки зрения нашего обсуждения, прежде всего, интересен тем, что выявляет независимость σ , т.е. относительного изменения экономических стоимостных характеристик системы, от коэффициентов a , b и c

и, следовательно, независимость от таких определяющих эти коэффициенты технико-экономических показателей, как удельные затраты на используемую для перекачки жидкости электроэнергию, удельные капиталовложения в трубопроводы разных диаметров, отчисления на амортизацию и ремонты и др. (понятно, что этими показателями определяются абсолютные значения затрат и их изменений при отклонении потерь давления от оптимума). Единственным фактором, влияющим на вид кривой $\sigma = f(\varepsilon)$, т.е. на математические особенности задачи экономической оптимизации распределения потерь давления по ветвям гидравлической сети в виде дерева, является значение показателя степени при x в гидродинамическом соотношении (66).

Конкретно, из уравнения (68) следует свойство исключительно большой пологости σ вблизи точки оптимума ($\varepsilon=1$). Так в случае турбулентного течения жидкости ($\zeta = 0.19$) удвоение потери давления против оптимального значения увеличивает стоимость транспорта на 4.6%, а уменьшение потерь в два раза сокращает всего на 3.8%. Для линейных электрических сетей (на них зависимость (68) тоже распространяется) соответствующие цифры значительно выше и составляют 8.3% и 25.0%. Выявленное свойство пологости экономических функций позволяет обоснованно упрощать методы оптимизации потерь давления.

До обсуждения общего метода решения задачи (58)-(65) (совместной оптимизации x и P^{br}) отметим, что для оптимизации потерь давления и диаметров труб в разветвленных сетях при различных ограничениях, в том числе и типа (62) эффективное применение нашел метод динамического программирования [16, 33, 34], который применим для оптимизации параметров только на схемах в виде дерева. Для замкнутых многоконтурных сетей $x_i = f(x)$ и, соответственно, стоимостные характеристики отдельных ветвей $F_i = \Psi(x)$, т.е. минимизируемая экономическая характеристика сети в целом оказывается неаддитивной, что и не позволяет использовать динамическое программирование.

Для одновременного выбора расходов и потерь давления на замкнутых избыточных схемах был предложен метод многоконтурной оптимизации [33, 34, 41]. Согласно этому методу движение к точке минимума экономического функционала $F(x, P^{br})$ осуществляется поочередно по вогнутым ($F(x)$) и выпуклым ($F(P^{br})$) направлениям. Выпуклая задача решается методом динамического программирования, а вогнутая сводится к расчету потокораспределения. При этом потери давления оптимизируются на дереве, получаемом в результате условного перекрытия потоков в конечных точках ряда ветвей. Решение вогнутой задачи основывается на максимизации энтропии изолированной системы, включающей гидравлическую сеть и ее окружение. Как было показано в разделе 2.3, искомый максимум соответствует минимуму производства энтропии (минимальной диссипации энергии) в открытой подсистеме, т.е. в сети.

Сходимость выбранного метода «физико-экономически» можно объяснить тем, что он естественно отображает стремление открытой системы с фиксированными условиями взаимодействия с окружением к равновесию, соответствующему минимальному производству и физической и экономической энтропии. Оптимизация для найденного «техно-экономического механизма» определяет соответствующее минимальному расходу энергии потокораспределение – физический механизм. Таким образом, в данном случае модель равновесной термодинамики – МЭПС позволила решить задачу, связанную с самоорганизацией, упорядочиванием «физико-экономической» системы и обычно относимую к области приложений неравновесной термодинамики или синергетики.

Следует отметить, что метод многоконтурной оптимизации уже нашел многочисленные практические применения в оптимизации систем тепло-, нефте-, водо- и газоснабжения [33, 34, 41]. Правда, в используемых алгоритмах решения прикладных задач потокораспределение отыскивалось не на основе максимизации энтропии, а с помощью замкнутой системы уравнений первого и второго законов Кирхгофа. Однако, в связи с эквивалентностью подходов, базирующихся на принципах сохранения и равновесия (экстремальности) уравнения Кирхгофа могут быть строго заменены термодинамическими соотношениями. При этом экстремальный термодинамический подход во многих случаях должен оказаться предпочтительным в связи с известной малой чувствительностью экстремальных методов к варьированию пространства переменных.

3.3. Сопоставление вычислительных эффективностей равновесного и неравновесного подходов

Сравнительная простота проведения вычислительных экспериментов на основе МЭПС прежде всего связана с простотой основной исходной предпосылки ее построения о равновесности всех принадлежащих множеству термодинамической достижимости $D_t(y)$ состояний и идентичности их физико-математического описания. Эти состояния принадлежат инвариантному многообразию, которое содержит траектории, стремящиеся к экстремуму характеристической термодинамической функции системы и удовлетворяющие монотонности изменения этой функции. Использование отмеченной предпосылки, согласующейся со вторым законом термодинамики, позволяет, как уже отмечалось, избавиться от включения в формулировку решаемой задачи различных более частных положений, например, правила фаз Гиббса, законов Рауля и Генри для разбавленных растворов, положения о линейности уравнений движения и др.

Отсутствие в МЭПС специального описания правила фаз Гиббса, которое в случаях его справедливости должно выполняться автоматически, очень важно при решении многих задач, связанных с анализом многофазных, многокомпонентных систем. Ведь, не имея информации (по крайней мере достаточно полной) о механизме процесса (для горения угля, например, он

может включать тысячи стадий), нельзя задать ни числа независимых реакций, ни числа фаз. До проведения расчетов трудно оценить концентрации каких веществ окажутся пренебрежимо малыми, т.е. какова будет размерность изучаемой системы. Кроме того, отметим, что применение МЭПС связано с отходом от классического определения Гиббсом понятия компонента системы и трактовкой его не как отдельного индивидуального вещества, а только части этого вещества, содержащейся в какой-либо одной фазе. Например, если вода в реакционной смеси присутствует в газообразной и жидкой фазах, то ее соответствующие фазовые содержания представляют различные параметры рассматриваемой системы. Такое расширение пространства переменных решаемой задачи облегчает ее сведение к задачам выпуклого программирования.

Погрешности описания неравновесных процессов в линейной неравновесной термодинамике [10, 13, 38, 39], прежде всего, связаны с излишними при использовании МЭПС предпосылками о линейности уравнений движения. К таковым относится одно из основных уравнений этой термодинамики

$$J_j = L_{jk} F_k, \quad (69)$$

связывающее потоки с вызывающими их силами. На предположении о линейности дифференциальных уравнений, описывающих флуктуации, основан вывод соотношений Онсагера и теоремы Пригожина. Эти предпосылки приводят к неточности формул для онсагеровских кинетических коэффициентов L . Приведем некоторые из них[39]:

$$L_{qq} = kT^2, \quad (70)$$

$$L_{ee} = T/r, \quad (71)$$

$$L_{11} = D_1 T \left[\left(1 + \frac{\nu_1 n_1}{\nu_2 n_2} \right) \frac{\partial \mu_1}{\partial \mu_2} \right]^{-1}, \quad (72)$$

$$L_{11} = D_1 n_1 / R, \quad (73)$$

$$L = R_{f,eq} / R = R_{r,eq} / R. \quad (74)$$

Формулы относятся: (70) к теплопроводности; (71) к электрическому току; (72) к диффузии в двухкомпонентной смеси; (73) к растворению в идеальном растворе; (74) к одностадийной химической реакции. В формулах: k – коэффициент теплопроводности; r – электрическое сопротивление на единицу длины проводника; D_1 – коэффициент диффузии растворяемого

вещества; ν и n – соответственно удельный объем и количество молей; $R_{f,eq}$ и $R_{r,eq}$ – скорости прямой и обратной реакций в состоянии равновесия.

Анализ формул (70)-(74) показывает, что онсагеровские коэффициенты связаны с константами соответствующих процессов (k , r , D) через величины (T , ν , n , μ , R_f , R_r), которые изменяются в ходе релаксации к состоянию равновесия. Понятно, что в процессе теплопроводности значительно изменится T ; при диффузии и растворении – ν , n и μ ; в химических реакциях – R_f и R_r . Поэтому постоянство онсагеровских коэффициентов соблюдается только вблизи состояния равновесия. Это приводит к погрешностям вычислений даже при количественном анализе простейших идеальных систем. Анализ сложных реальных систем большой размерности, во-первых, требует для вывода формул подобных (70)-(74) и составления равенств вида (4) знания полного механизма моделируемого процесса, что обычно невозможно, и, во-вторых, оказывается выполнимым лишь в случае существенной аппроксимации полученных аналитических соотношений. Отсюда становится ясной трудность применения моделей неравновесной термодинамики при решении сложных вычислительных задач из-за неизбежной во многих случаях низкой точности получаемых результатов.

Конечно, отсутствие требований к линейности каких-либо соотношений не отрицает допустимости использования при моделировании на основе МЭПС линейных аппроксимаций, обеспечивающих удобную с вычислительной точки зрения постановку решаемой задачи.

Простота исходных предпосылок построения МЭПС в значительной мере обуславливает и сравнительные простоту используемого математического аппарата и легкость подготовки исходной информации. Упрощение математических описаний относительно кинетики и неравновесной термодинамики, прежде всего, выражается в переходе от дифференциальных уравнений к алгебраическим и трансцендентным и резким сокращением числа используемых сложных аналитических зависимостей (например, подобных (72)).

Сокращение объема исходной информации во многом непосредственно определяется отсутствием потребности в знании полного детального механизма изучаемого процесса. При использовании МЭПС с переменными параметрами (7)-(12) требуются сведения лишь об отдельных лимитирующих стадиях. Замена задания списка реакций заданием списка веществ представляет одно из основных вычислительных достоинств данной модификации МЭПС.

Конечно, определение состава векторов x и y тоже связано с решением ряда сложных проблем. Существенные вычислительные погрешности могут быть вызваны неполнотой перечня компонентов вектора x . Ведь при наличии в моделируемой системе газовой фазы этот перечень теоретически может достигать астрономических размеров, так как в этом случае x^{eq} является

внутренней точкой многогранника материального баланса*, которая в общем случае обозначает полный набор веществ, образуемых из входящих в компоненты u элементов. От состава и размеров задаваемого списка зависит сама возможность выявления сверхравновесных содержаний искомого набора веществ, что показано в [12].

Количественные оценки ошибок в определении численных значений концентраций веществ в точках x^{eq} и x^{ext} в зависимости от структуры и размерности x и u получить очень трудно. Ясно только, что в случаях, когда нас интересует детальный состав продуктов, надо стремиться к увеличению этой размерности с учетом обзорности результатов вычислений при внимательном выборе совокупности компонентов x_j и u_j на основе всего предварительного знания об особенностях исследуемого процесса. Однако при всей сложности проблемы задания списка веществ она значительно легче разрешима, чем проблема задания механизма процесса. И список элементарных реакций (могущий составлять многие сотни и даже тысячи элементов), и константы их скоростей определить гораздо труднее, чем список и теплофизические свойства реагирующих компонентов изучаемой системы.

Серьезным вычислительным преимуществом МЭПС по сравнению с моделями кинетики и неравновесной термодинамики является упрощение решения или полное исключение проблемы разделения переменных на быстрые и медленные. Исключение проблемы имеет место в случае отсутствия в равновесных моделях ограничений на макроскопическую кинетику. Ведь поиски состояний, соответствующих окончательному равновесию только быстрых величин, и состояний, включающих окончательные равновесные координаты обоих типов величин, с помощью этих моделей алгоритмически не отличаются друг от друга. При наличии кинетических ограничений задача разделения решается одним из трех описанных в разделе 3.4. методов, которые в большинстве случаев используются применительно к лимитирующим результаты основного изучаемого процесса медленным переменным.

В целом простота исходных предпосылок и соответственно сравнительная простота математической формулировки МЭПС позволяют достаточно легко включать в нее описания самых разнообразных условий, оказывающих существенное влияние на результаты изучаемого процесса. В частности, становится возможным с исчерпывающей полнотой учитывать ограничения на кинетику; перенос и обмен энергии, вещества и зарядов; фиксирование параметров окружающей среды и в различных зонах моделируемой системы. Детализация модели, в свою очередь, делает осуществимым проведение на ее основе всестороннего и глубокого анализа, обогащающего как теоретическое понимание рассматриваемых явлений, так и прикладные знания, необходимые технологу, конструктору или проектировщику.

* Если компонентами x считать вещества, а не их фазы.

Глава 4. Примеры применения МЭПС

4.1. Вводные замечания

В работах, посвященных исследованию и развитию МЭПС, конечно, уже приводились многочисленные примеры их применения в анализе разнообразных проблем: образования вредных веществ при сжигании топлив и очистки продуктов горения от этих составляющих, переработки топлив, загрязнения атмосферы антропогенными выбросами, стационарного и нестационарного потокораспределения в гидравлических системах и др. Назначение этих примеров заключалось в иллюстрации практической эффективности МЭПС, ее возможностей в раскрытии особенностей моделируемого процесса и определении направлений его совершенствования.

В данном разделе решается задача сопоставления МЭПС и моделей движения, которая уже рассматривалась в предыдущем разделе. Однако, если там сопоставление приводилось на основе чисто теоретического анализа, то здесь оно приводится на примерах обсуждения конкретных объектов. Сравниваются достижимые полнота и содержательность результатов вычислительных экспериментов и возможности использования этих результатов, точность получаемых оценок искомых характеристик моделируемой системы, трудоемкость проведения расчетов и подготовки исходной информации.

4.2. Изомеризация

В публикациях, посвященных МЭПС, изомеризация стала «сквозным» примером, служащим для разъяснения их особенностей и эффективности. Этот пример прост и очень нагляден, поскольку реакция изомеризации при любом ее механизме в связи с неизменностью количеств молей и элементов описывается одним материальным балансом, и это существенно облегчает и аналитические, и графические интерпретации.

Здесь сравнительный анализ характеристик МЭПС проведем на примере обсуждения простейшего механизма: $x_1 \rightarrow x_2$, $x_2 \rightarrow x_3$, – уже рассмотренного в разделе 2.5, но включим в используемую модель ограничения на скорость второй стадии реакции, т.е. представим исследуемую задачу в виде:

$$\begin{array}{l} \text{найти} \\ \max x_3 \end{array} \quad (75)$$

при условиях

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1, \quad (76)$$

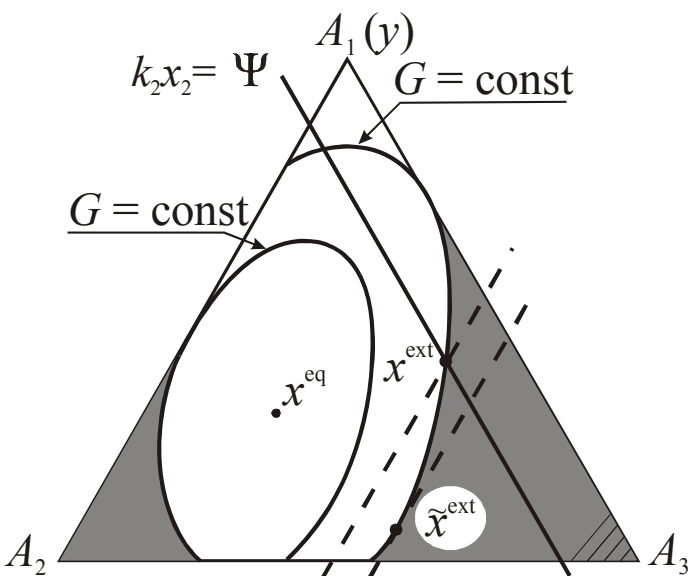
$$D_i(y) = \{x : x \leq y\}, \quad (77)$$

$$kx_2 \leq \Psi, \quad (78)$$

$$x_j \geq 0. \quad (79)$$

Модель (75)-(79), очевидно, не требует комментариев. Проблема определения значения постоянной Ψ уже обсуждалась в 2.4. и здесь дополнительно не рассматривается.

Графическая интерпретация сформулированной задачи приведена на рис. 10. На площади треугольника материального баланса $A_1A_2A_3$ выделены штриховкой зоны термодинамической недостижимости из y по условию (77) и нанесены точки конечного равновесия x^{eq} , максимальной концентрации x_3 при отсутствии ограничения (78) \tilde{x}^{ext} и наибольшего достижимого значения концентрации третьего изомера при полной системе ограничений (76)-(79) x^{ext} . Прямая $kx_2 \leq \Psi$, отображающая кинетическое ограничение (78), делает недостижимой расположенную слева от нее часть $D_t(y)$ (незаштрихованную область треугольника). Решение задачи (75)-(79) благодаря этому ограничению перемещается из \tilde{x}^{ext} в x^{ext} (пересечение прямой $kx_2 = \Psi$ с границей зоны недостижимости вблизи вершины A_3). На глаз видно, что x^{ext} расположен



несколько дальше от вершины A_3 (точки максимальной концентрации x_3 при единственном ограничении материального баланса) чем \tilde{x}^{ext} и, следовательно, мольное содержание целевого продукта в x^{ext} меньше, чем в \tilde{x}^{ext} .

Рис. 10. Графическая интерпретация процесса изомеризации.

Приведенная предельно краткая интерпретация представленной задачи уже позволяет отметить одно из важнейших достоинств МЭПС – возможность выбора и определения значения субъективного параметра порядка [31] моделируемой системы. В данном случае наиболее упорядоченным естественно считать состояние с максимально возможным содержанием целевого продукта процесса – x_3 , и, соответственно, с наименьшим содержанием «мусора» – бесполезными веществами, засоряющими производимый требуемый, «ценный» товар. Одновременно с оценкой предельной концентрации вычислительные эксперименты с помощью МЭПС позволяют определять условия ее достижения

и выявить оказывающие наибольшее влияние на результаты моделируемого процесса факторы. Эти возможности обеспечиваются описанием МЭПС на языке математического программирования (теории решения экстремальных задач) и возможностями вычислительной математики в целом (в частности, возможностями проведения многовариантных расчетов с варьированием не только значений исходных величин, но и – используемых зависимостей между величинами, в том числе и задаваемых в неаналитической форме, и представления результатов расчетов в удобных табличной и графической формах). Пример анализа задачи «физико-экономической» самоорганизации на основе МЭПС рассматривался в разделе 3.2. Достоинства МЭПС в детальном анализе достижимости упорядоченных состояний и предельных значений параметров порядка детально рассматриваются в следующем разделе на примере образования оксидов азота при горении топлив.

На примере изомеризации мы постараемся в некоторой мере разъяснить вопросы сопоставления трудоемкости вычислительных экспериментов и их точности. Для принятого механизма процесса кинетическая модель имеет вид:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1,$$

$$\frac{dx_1}{d\tau} = -k_1 x_1,$$

$$\frac{dx_2}{d\tau} = -k_2 x_2 + k_1 x_1,$$

$$x \geq 0.$$

Решение этой системы (интегралы дифференциальных уравнений):

$$x_1 = \exp(-k_1 \tau),$$

$$x_2 = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 \tau) - \exp(-k_2 \tau)],$$

$$x_3 = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 \tau) + \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 \tau).$$

Кривые, соответствующие этим уравнениям при $k_1 = 1c^{-1}$ и $k_2 = 0.5c^{-1}$ (цифры выбраны для наглядности, действительные значения констант скоростей для мономолекулярных реакций могут быть на много порядков больше), приведены на рис. 11. Как видно из рис. 11, при $\tau \rightarrow \infty$ $x_3 \rightarrow 1$, а $x_1 \rightarrow 0$, что не допускается термодинамикой (см. рис. 10). Согласования результатов кинетического и термодинамического анализов, конечно, можно было достичь включением в рассматриваемый механизм обратных реакций:

$x_2 \rightarrow x_1$ и $x_3 \rightarrow x_2$, – и заданием для обеих стадий строго соответствующих термодинамике значений констант скоростей. Для сложных задач, связанных с исследованием многостадийных процессов, такое увеличение размерности может привести как к резкому увеличению трудоемкости вычислительных экспериментов, так и к большим трудностям подготовки исходной информации. Отмеченные трудности дополнительно возрастут при включении в МЭПС наряду с ограничениями на химическую кинетику ограничений на скорости процессов переноса и обмена. Тогда согласовывать с термодинамикой придется не только значения констант скоростей реакций, но и значения постоянных коэффициентов в уравнениях Фурье, Фика, Навье-Стокса и др.

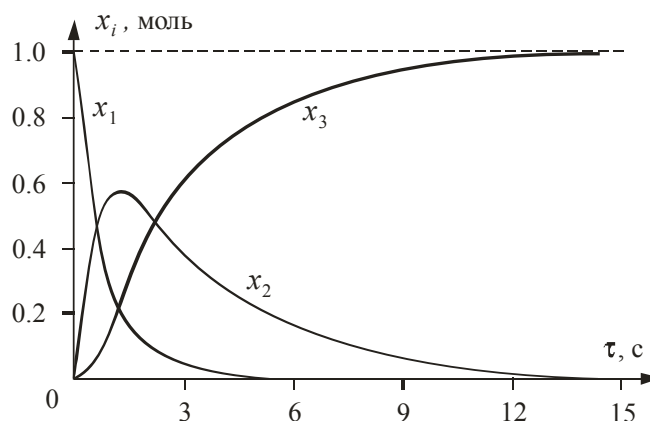


Рис. 11. Кривые уравнений кинетики процесса изомеризации.

Отказ от непомерного увеличения размерности и трудоемкости кинетических описаний может привести к тому, что их точность станет меньше точности оценок на основе МЭПС. Это как раз и случилось в условиях рассмотренного примера, когда результаты решения уравнений кинетики оказались противоречащими законам термодинамики. Точность термодинамического моделирования, разумеется, можно неограниченно повышать, увеличивая размерность блока ограничений на макроскопическую кинетику. Из рис. 10 видно, что уже одно ограничение (78) в модели (75)-(79) резко сократило $D_t(y)$. Однако, при этом надо понимать, что повышение точности связано с частичной или полной потерей такого традиционного преимущества термодинамики как простота и наглядность используемых моделей.

Оценивая сравнительные достоинства равновесного термодинамического моделирования надо помнить, что термодинамика при любых возможных и обязательных расширении области ее приложений и повышении плодотворности термодинамического моделирования никогда не сможет заменить и сделать ненужными модели движения, определяющие скорость и время протекания процессов в физико-химических и технических системах. Кинетика всегда будет важным элементом в проектировании и конструировании разнообразных технических объектов и изучении природных процессов.

4.3. Образование оксидов азота при горении угля

Этот пример относится к весьма сложной физико-химической системе. Он выявляет возможности равновесного термодинамического моделирования

применительно к такому сугубо необратимому процессу как горение угля. Расчет с применением равновесной МЭПС [11, 14, 57] показывает, что при достижении такой системой глобального равновесия образуется достаточно большое количество NO. Однако на практике образования таких количеств оксидов азота не наблюдается, что свидетельствует о переходе системы только в промежуточное равновесное состояние, обусловленное кинетическими факторами (связями). Это указывает на возможность применения для изучения такой системы модели (7)-(12), в которой условие (10) для кинетических ограничений следует записать в термодинамической форме, используя время как параметр, определяемый технологическими характеристиками системы (длина реакционного пути, скорости потоков) и масштабами микронеоднородностей реакционного пространства. Для этого достаточно среди всех многочисленных химических реакций, участвующих в образовании NO в процессе горения угля, рассмотреть только лимитирующие стадии всех основных механизмов. Отметим, что ввиду их важности, эти процессы изучены достаточно детально и информация о кинетических коэффициентах наиболее достоверна [7]. Далее кратко рассмотрим основные механизмы образования NO.

Топливные оксиды азота согласно современным представлениям получаются из азотсодержащих соединений угля на начальном участке факела при достижении температуры 900-1000 К. Превращения топливного азота в процессе термической деструкции азотистых веществ органической массы угля (ОМУ) можно представить упрощенной схемой:



Все эти превращения протекают в области за пределами поверхностного слоя угольной частицы, где благодаря интенсивному турбулентному перемешиванию газовая фаза обогащена кислородом. Конечной стадией в этой цепочке является образование NO из атомарного азота по реакциям:



которые в условиях окислительной среды предпочтительнее других реакций, связывающих активный азот (например: $\text{N} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$). В соответствии с этим, по некоторым данным [7] до 70% топливного азота превращается в NO по этой схеме, что составляет в среднем 5-7 кг на тонну сжигаемого угля. В качестве конкурирующей реакции, снижающей образование оксида азота в этой области отметим следующую:



Лимитирующим этапом в этом механизме является выход из угольной частицы и разрушение до нитрильных радикалов летучих азотсодержащих компонентов ОМУ, обозначенный в схеме (80) как $N_{(\text{carbon})} \rightarrow \text{CN}$.

Термические оксиды азота начинают образовываться практически в той же реакционной пространственной области, что и топливные при горении угля. Согласно механизму Зельдовича образование термических оксидов азота включает элементарные реакции (81) и (82) и реакции генерации активного азота в этой области из азота воздуха:



Лимитирующей в этом механизме является реакция (84), имеющая большую энергию активации (порядка 318 кДж/моль [7]) из-за прочной тройной связи в молекуле азота. По этой же причине велика вероятность обратной (84) реакции (83) (энергия активации около 27 кДж/моль [7]), что приводит к снижению содержания NO в низкотемпературных зонах.

Быстрые оксиды азота появляются в ситуации, когда в реакционной среде существует недостаток окислителя. В основе их образования (механизм Фенимора) лежат следующие реакции:



При горении угля и летучих дефицит окислителя, в результате которого образуется значимое количество радикалов CH, возникает близко к поверхности угольной частицы ввиду диффузионных ограничений на доставку молекул кислорода к реакционной поверхности, наряду с появлением здесь азота воздуха, что способствует протеканию реакции (85). В условиях сильной турбулизации реакционного пространства доступ кислорода (как, впрочем, и азота) в малых размеров (порядка 10^{-4} м) турбулентный вихрь углеводородов летучих ограничен скоростью молекулярной диффузии. Поэтому можно предположить, что реакция (85) протекает в основном в поверхностном слое, где лимитирующей стадией будет генерация в реакционную область частиц CH из летучих компонентов ОМУ. Продукты этой реакции переходят в газовую фазу, где цианводород окисляется в соответствии с (86) с низким потенциальным барьером, а азотный радикал N может участвовать в реакциях (81)-(83).

Образование NO из закиси азота происходит в процессе горения газообразных углеводородов летучих в условиях бедных смесей. В

соответствии с этим механизмом сначала по трехмолекулярной реакции образуется закись азота N_2O :



(M – любая частица), затем молекула закиси азота взаимодействует с атомом кислорода:



Этот механизм образования NO считается основным при горении бедных смесей, когда механизм Фенимора уже малоэффективен из-за отсутствия радикалов СН. Лимитирующей реакцией в этой ситуации является (87), которая, будучи тримолекулярной, заметно ускоряется при высоких давлениях. Относительно невысокие энергии активации реакций (87) и (88) делают этот механизм ответственным за образование оксидов азота при невысоких температурах и давлении в несколько МПа, когда термические NO практически не образуются. Так как сжигание угля происходит, как правило, при давлении близком к атмосферному, этот механизм далее можно не рассматривать.

Приведенный беглый обзор основных механизмов формирования NO в процессе горения угля позволяет построить МЭПС с их одновременным учетом в кинетических ограничениях. При этом следует отметить несколько общих положений построения многофакторных ограничений в МЭПС.

Для того чтобы учесть различные лимитирующие процессы в виде кинетических ограничений в единой термодинамической модели, моделируемую систему следует представить в виде двух подсистем – быстрой и медленной. В медленную подсистему естественным образом входят все лимитирующие стадии различных механизмов и сопутствующие процессы в виде замкнутой системы автономных кинетических уравнений. Поскольку лимитирующих процессов даже в сложных физико-химических или иных моделируемых объектах, как правило, бывает немного, построение такой системы и ее решение (аналитическое или численное) обычно не вызывает затруднений. Более того, поскольку рассматриваются условия ограничения области термодинамической достижимости, часть кинетических уравнений можно заменить алгебраическими, используя верхние (нижние) оценки некоторых переменных. Такая процедура даже необходима, если кинетические кривые каких-либо компонентов немонотонные. Отдельные точки полученной в результате решения уравнений фазовой траектории медленной подсистемы (т.е. ее состояния) соответствуют некоторым временным параметрам реального объекта, например, времени прохождения реакционной смеси через проточный реактор или времени диффузии через пограничный слой в гетерогенном процессе. Фиксируя эти временные параметры на фазовой траектории, т.е. ограничивая ее на пути достижения глобального равновесия в виде системы неравенств (10) в модели (7)-(12), мы получим ограничение области

термодинамической достижимости для всей системы. При этом на одной фазовой траектории можно одновременно рассматривать несколько точек ограничений для различных компонентов медленной подсистемы, соответствующие различным временным масштабам лимитирующих процессов. Таким образом, в МЭПС для кинетического ограничения области термодинамической достижимости используются отдельные состояния медленной подсистемы, принадлежащие ее фазовой траектории. Очевидно, что знак неравенства в ограничениях (10) обусловлен принадлежностью области термодинамической достижимости всей системы, предшествующих граничным состояниям медленной подсистемы.

С учетом вышесказанного МЭПС для исследования образования оксидов азота при факельном сжигании угля при постоянных P и T может быть записана следующим образом:

$$\begin{array}{l} \text{найти} \\ \max x_{\text{NO}}, \end{array} \quad (89)$$

при условиях

$$Ax = b, \quad (90)$$

$$D_i(y) = \{x : x \leq y\}, \quad (91)$$

$$G = \sum_j G_j x_j, \quad (92)$$

$$x_i \leq \Psi_i, \quad (93)$$

$$x_j \geq 0. \quad (94)$$

Запись (93) в этой модели представляет собой систему кинетических ограничений для компонентов реакционной среды.

Для определения ограничений (93) запишем скорости образования NO и N на основании реакций (81)-(86). При этом учтем сделанное выше предположение, что в механизме формирования быстрых оксидов азота лимитирующей является реакция (85), протекающая в условиях дефицита окислителя в поверхностном слое угольной частицы и далее весь цианводород уже вне этой области в условиях избытка кислорода превращается в NO. Это предположение оправдано благодаря низкому активационному барьеру реакции (86) ($E \sim 25.6$ кДж/моль).

$$\frac{dx_{\text{NO}}}{d\tau} = k_{(81)}x_{\text{N}}x_{\text{OH}} + k_{(82)}x_{\text{N}}x_{\text{O}_2} + k_{(84)}x_{\text{O}}x_{\text{N}_2} + k_{(85)}x_{\text{CH}}x_{\text{N}_2} - k_{(83)}x_{\text{N}}x_{\text{NO}}, \quad (95)$$

$$\frac{dx_{\text{N}}}{d\tau} = k_{(84)}x_{\text{O}}x_{\text{N}_2} + k_{(85)}x_{\text{CH}}x_{\text{N}_2} - k_{(81)}x_{\text{N}}x_{\text{OH}} - k_{(82)}x_{\text{N}}x_{\text{O}_2} - k_{(83)}x_{\text{N}}x_{\text{NO}}, \quad (96)$$

Поскольку лимитирующей стадией в процессе образования NO в данных условиях является генерация атомарного азота, можно предположить, что для нее на фоне других, более быстрых реакций, выполняется условие квазистационарности $d\bar{x}_{\text{N}}/d\tau = 0^*$, где \bar{x}_{N} некоторое установившееся значение содержания азотного радикала в реакционной области. Тогда скорость образования оксида азота (95) можно записать в виде равенства:

$$\frac{dx_{\text{NO}}}{d\tau} = 2\bar{x}_{\text{N}} \left(k_{(81)}x_{\text{OH}} + k_{(82)}x_{\text{O}_2} \right). \quad (97)$$

В систему (96)-(97) входят следующие неизвестные величины: x_{NO} , \bar{x}_{N} , x_{OH} , x_{CH} , x_{O_2} , x_{N_2} . Следовательно, необходимо добавить еще четыре уравнения для того, чтобы сделать ее замкнутой. Наиболее просто записать соотношения для молекулярных азота и кислорода в виде оценки верхней границы их количества:

$$x_{\text{O}_2} \leq y_{\text{O}_2} \quad (98) \quad \text{и} \quad x_{\text{N}_2} \leq y_{\text{N}_2}. \quad (99)$$

Полагая, что в условиях высокой влажности реакционной смеси содержание OH контролируется реакцией:



которая принадлежит «быстрой» подсистеме, к уравнениям (96)-(97) можно добавить еще одно равенство:

$$x_{\text{OH}} = \left(K_{(100)}x_{\text{H}_2\text{O}} \right)^{0.5}, \quad (101)$$

^{*}) Это условие справедливо и для других короткоживущих радикалов: O, OH, CH и пр.

и соотношение

$$x_{\text{H}_2\text{O}} \leq y_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (102)$$

Для определения величин \bar{x}_{N} и x_{CH} используем следующие обстоятельства. В цепи формирования топливных оксидов азота (80) все стадии за исключением первой протекают без активационного барьера и в первом приближении их можно считать быстрыми по отношению к скорости выгорания летучих веществ ОМУ. Полагая, что в этих условиях основным поставщиком активного азота в газовую фазу являются азотсодержащие компоненты ОМУ и радикалы СН по реакциям (84) и (85) запишем соотношения для скоростей образования \bar{x}_{N} и x_{CH} ^{*)}:

$$\frac{d\bar{x}_{\text{N}}}{d\tau} = \frac{dx_{\text{N}(\text{carbon})}}{d\tau} + k_{(84)}x_{\text{O}}x_{\text{N}_2} + k_{(85)}x_{\text{CH}}x_{\text{N}_2}, \quad (103)$$

$$\frac{dx_{\text{CH}}}{d\tau} = \frac{dx_{\text{CH}(\text{carbon})}}{d\tau}. \quad (104)$$

В этих выражениях величины $x_{\text{N}(\text{carbon})}$ и $x_{\text{CH}(\text{carbon})}$ – активный азот и радикалы СН, поставляемые в реакцию из ОМУ, второе слагаемое в правой части (93) отвечает механизму образования термических (84) и быстрых (85) оксидов азота. Поскольку в уравнении (93) появляется еще одна неизвестная величина x_{O} , систему необходимо дополнить определяющим ее соотношением. Оно может быть получено на основании быстрой реакции:



которая, благодаря избытку кислорода в системе, в первом приближении может ограничивать количество радикалов О. Тогда:

$$x_{\text{O}} = \left(K_{(105)}x_{\text{O}_2} \right)^{0.5}. \quad (106)$$

Интегрируя (97), (103) и (104) с учетом (98), (99) и (102) получаем следующую систему неравенств:

^{*)} Эти скорости отличны от нуля при временах меньших τ_D (см. ниже)

$$\left. \begin{aligned}
 x_{\text{NO}} &\leq 2\bar{x}_{\text{N}} \left(k_{(81)}x_{\text{OH}} + k_{(82)}y_{\text{O}_2} \right) \Big|_0^{\tau_f} \\
 \bar{x}_{\text{N}} &\leq x_{\text{N}(\text{carbon})} + \left(k_{(84)}x_{\text{O}}y_{\text{N}_2} + k_{(85)}x_{\text{CH}}y_{\text{N}_2} \right) \Big|_0^{\tau_D} \\
 x_{\text{OH}} &\leq \left(K_{(100)}y_{\text{H}_2\text{O}} \right)^{0.5}; \quad x_{\text{O}} \leq \left(K_{(105)}y_{\text{O}_2} \right)^{0.5} \\
 x_{\text{CH}} &\leq x_{\text{CH}(\text{carbon})}
 \end{aligned} \right\}. \quad (107)$$

Здесь τ_f – время полного сгорания летучих компонентов ОМУ [35]:

$$\tau_f = k_f^{-1} \exp\left(\frac{E_f}{RT}\right) \ln\left(\frac{\alpha}{\alpha + 0.01V^{\text{daf}}}\right), \quad (108)$$

где α – коэффициент избытка воздуха; V^{daf} – содержание летучих в угле; k_f и E_f – величины, зависящие от статистических характеристик размеров угольных частиц. При значениях $T = 1500$ К, $\alpha = 1.2$ и $V^{\text{daf}} = 47\%$ величина τ_f составляет примерно 0.02 с. Параметр τ_D характеризует время диффузии компонентов пиролиза с поверхности частицы угля в турбулентную реакционную область и наряду с химической кинетикой, отражает возможность учета в МЭПС лимитирующих процессов переноса [35]. Для принятых исходных параметров модели $\tau_D \sim 3 \cdot 10^{-4}$ с. «термическое» слагаемое в (103) будет мало из-за ограниченного диффузией поступления атомов кислорода в поверхностный слой и, главное, из-за большой концентрации в этом слое активных восстановительных радикалов, таких как Н, СН, СН₂ и пр., которые не имеют активационного барьера при взаимодействии с кислородом и снизят вероятность протекания реакции (84) практически до нуля. Поэтому в расчетах это слагаемое можно не учитывать.

Величины $x_{\text{N}(\text{carbon})}$ и $x_{\text{CH}(\text{carbon})}$ могут быть определены из следующих соотношений:

$$x_{\text{N}(\text{carbon})} \leq N_{(\text{carbon})} k_{\text{N}}^{\text{daf}} K_f, \quad (109)$$

$$x_{\text{CH}(\text{carbon})} \leq H_{(\text{carbon})} k_{\text{CH}}^{\text{daf}} K_f. \quad (110)$$

где $N_{(\text{carbon})}$ и $H_{(\text{carbon})}$ – количество этих элементов в угле; k_{CH}^{daf} и k_{N}^{daf} – коэффициенты, учитывающие состав летучих; K_f – коэффициент, определяющий долю летучих веществ переходящих из угольной частицы в газовую фазу за время τ_D . Величина K_f может быть определена из соотношения [35]:

$$K_f = \alpha / 0.01 V^{daf} \left[1 - \exp\left(-k_f \tau_D \exp\left(-E_f / RT\right)\right) \right]. \quad (111)$$

Можно предположить, что в пределе весь азот ОМУ в зоне выгорания летучих переходит в активное состояние, т.е. $k_{\text{N}}^{daf} = 1$. Для определения k_{CH}^{daf} можно использовать МЭПС (89)-(94) с поиском $\max x_{\text{CH}}$ и составом летучих в качестве исходного вектора y . Тогда $k_{\text{CH}}^{daf} = x_{\text{CH}}^{\text{ext}} / H_{(\text{carbon})}$.

Система (107) определяет ограничения на образования оксида азота по трем перечисленным выше механизмам. Однако образование термических NO продолжается после выгорания летучих компонентов угля вплоть до некоторого снижения температуры реакционной среды^{*)}. Поэтому в правой части первого неравенства системы (107) следует добавить величину $x_{\text{NO}}^{\text{term}}$ – количество термических NO, образующихся во всей высокотемпературной области факела:

$$x_{\text{NO}}^{\text{term}} = 2 k_{(84)} x_{\text{O}} y_{\text{N}_2} \Big|_{\tau_f}^{\tau_b}, \quad (112)$$

где τ_b – среднее время прохождения реакционной смеси через камеру сгорания. Таким образом, определены основные кинетические ограничения модели, одновременно описывающие три основных механизма образования NO. Окончательно система ограничений (93) с учетом вышеизложенного преобразуется следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} x_{\text{NO}} &\leq 2 \left[\bar{x}_{\text{N}} \left(k_{(81)} x_{\text{OH}} + k_{(82)} y_{\text{O}_2} \right) \tau_f + k_{(84)} x_{\text{O}} y_{\text{N}_2} \left(\tau_b - \tau_f \right) \right], \\ \bar{x}_{\text{N}} &\leq N_{(\text{carbon})} k_{\text{N}}^{daf} K_f + \left(k_{(84)} x_{\text{O}} y_{\text{N}_2} + k_{(85)} x_{\text{CH}} y_{\text{N}_2} \right) \tau_D, \\ x_{\text{OH}} &\leq \left(K_{(100)} y_{\text{H}_2\text{O}} \right)^{0.5}; \quad x_{\text{O}} \leq \left(K_{(105)} y_{\text{O}_2} \right)^{0.5}, \\ x_{\text{CH}} &\leq H_{(\text{carbon})} k_{\text{CH}}^{daf} K_f. \end{aligned} \right\} \quad (113)$$

^{*)} Количество термических оксидов резко снижается при T ниже ~ 1400 К.

Нетрудно убедиться, что эта система линейна относительно переменных x_i .

Исследования по образованию NO с помощью традиционной МЭПС проводилась в ИСЭМ в течение длительного времени. При их проведении совместно с МЭПС применялись кинетические модели и натурные эксперименты, с помощью которых нарабатывалась информация для исходных данных при вариантных расчетах с МЭПС. Полученные в этих расчетах результаты позволили определить условия образования оксидов азота по различным механизмам и наметить пути совершенствования технологии сжигания угля в целях повышения экологической безопасности котельных установок.

На рис. 12 приведены результаты расчетов по модели (89)-(94) (кривая 7) в сравнении с выполненными ранее [11, 57] и экспериментальными данными. Как видно из рисунка, расчеты на новой модели дали хорошие согласие с результатами, полученными ранее, и даже оказались более близкими к экспериментальным величинам выбросов NO пылеугольными котлами.

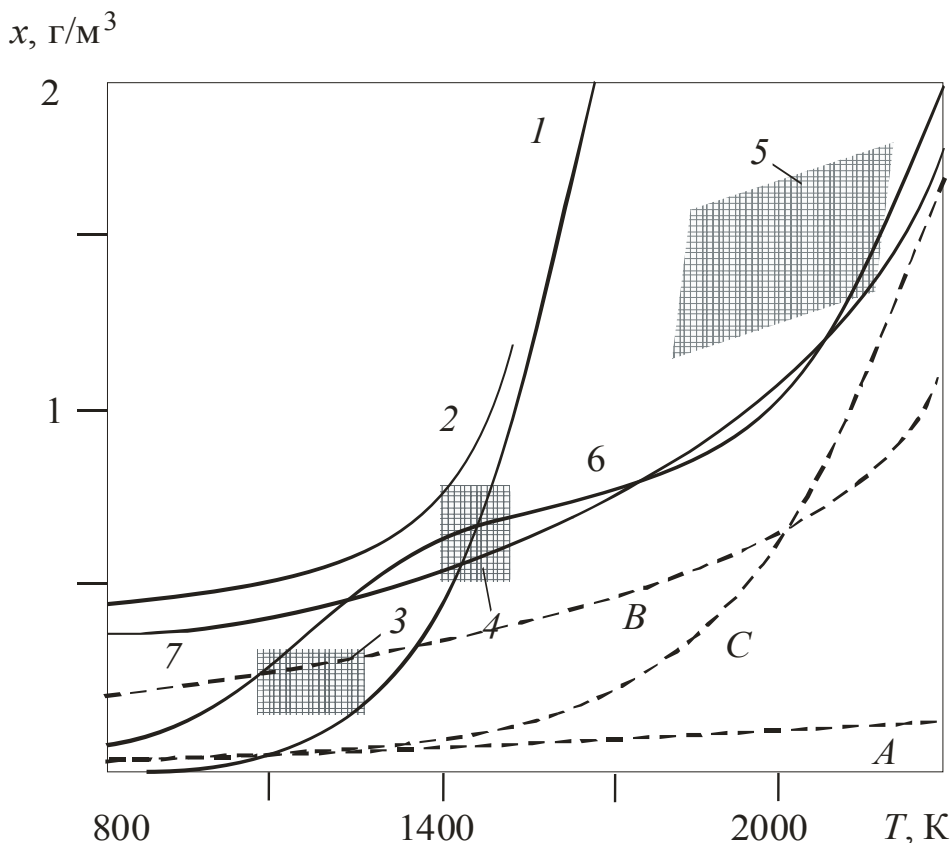


Рис. 12. Теоретические и экспериментальные выходы NO при сжигании угля, рассчитанные по модели (89)-(94) (кривая 7) и приведенные в [11, 57]: равновесные (1), максимальные (2); фактические (3-6): сжигание в кипящем слое (3), низкотемпературное сжигание бурых углей (4), высокотемпературное сжигание каменных углей (5), усредненные для угольных котлов (6); A — «быстрые» NO, B — «топливные» NO, C — «термические» NO.

Несколько завышенные результаты расчетов по сравнению с натурными замерами в низкотемпературной области, возможно, объясняются тем, что в модели не учтены реакции NO с азотом восстановленных форм, таких как NH, NH₂, NH₃ и др., например $\text{NO} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ или $\text{NO} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$, которые характерны для сравнительно низких температур [7].

Вместе с тем расчеты по модифицированной МЭПС возможны без привлечения дополнительных кинетических моделей и не требуют добавочных экспериментальных данных для проведения вычислений, что позволяет обойтись меньшей исходной информацией и, безусловно, сокращает затраты времени и труда на проведение вычислительного эксперимента. При этом возникают новые принципиальные возможности для анализа способов сокращения выбросов при эксплуатации пылеугольных котлов, так как при отдельном моделировании разных механизмов образования NO возможны ситуации, когда мероприятия могут привести к различным по эффективности последствиям для каждого из них. Возможности учета кинетических ограничений в МЭПС позволят значительно расширить область их применения при изучении других способов сжигания угля (кипящий слой, слоевые топки, печи и т.д.), а также при моделировании процессов образования других поллютантов, таких как полиароматические углеводороды, СО, сажа и др.

Для того, чтобы ясно представить преимущество термодинамических моделей таких сложных процессов, как горение угля, перед кинетическими, остановимся вкратце на современных проблемах кинетического описания этого процесса [7] и сравним его с изложенным термодинамическим подходом.

При горении угля можно выделить три основных взаимосвязанных процесса: пиролиз угля, горение летучих и горение кокса. В кинетическую модель должны быть включены все три процесса, объединенные материальными и энергетическими балансами. В термодинамической модели, где рассматриваются состояния, достаточно оценить лимитирующие стадии, например, для учета пиролиза достаточно знать только скорость выхода летучих, для чего, как было показано, пригодны полуэмпирические или даже эмпирические соотношения. Для кинетического описания пиролиза необходимо знать химический механизм процесса и диффузионные коэффициенты на поверхности угольной частицы и в поверхностном слое. Поскольку молекулярный химический состав используемого угля точно не известен, даже составление списка химических реакций представляет до настоящего времени сложную научную проблему. О величинах диффузионных коэффициентов на реакционной поверхности и в объеме поверхностного слоя можно только догадываться, поскольку их измерение или теоретическое описание исключительно сложно и ненадежно, ввиду неоднородности и изменения поверхности угольной частицы в процессе горения. Отметим, что это изменение также должно учитываться в кинетической модели. Таким образом, уже первая стадия горения угля – пиролиз – может быть описан только грубыми эмпирическими (в лучшем случае – полуэмпирическими)

кинетическими моделями, которые справедливы лишь в узком интервале условий, не экстраполируемым на другие случаи.

В МЭПС описание горения летучих не требуется. Их задаваемый состав ограничивается размерностью вектора x , и может быть увеличен до нескольких сот компонентов, что практически не сказывается на сложности модели, только несколько увеличивает время вычислений. При этом по результатам последних можно оценить и удалить из вектора x мало влияющие на результаты расчетов компоненты. В наших вычислениях количество химических компонентов было равно 68-ми. В кинетической модели отсутствие определенности в составе летучих веществ делает невозможным детальное описание их горения, основанное на элементарной кинетике, которое должно также учитывать процессы испарения с поверхности частицы и диффузию. Параметры этих процессов, как правило, тоже не известны.

И, наконец, горение кокса, представляет собой гетерогенный процесс. Его моделирование включает описание процессов адсорбции молекул на поверхности, поверхностных реакций, десорбции продуктов реакций, диффузии сквозь поры и диффузии на поверхность частицы. Большинство из этих процессов для кокса в настоящее время относительно мало изучено. Основным отличием поверхностных реакций от реакций в газовой фазе является необходимость привлечения для описания их скоростей таких понятий как поверхностные активные центры и адсорбированные частицы. При этом различная природа активных центров (различная энергия дислокаций), приводит к необходимости рассматривать в кинетических моделях адсорбированные на них одинаковые частицы как различные соединения из-за различных констант поверхностных скоростей. В МЭПС таким частицам приписываются различные фазовые состояния, что приводит только к увеличению размерности компонентного состава. В отличие от констант скоростей поверхностных реакций, теоретический расчет которых представляет довольно сложную проблему, а практические измерения имеют низкую воспроизводимость, определение термодинамических параметров возможно с достаточно высокой степенью точности из спектральных данных и статистических расчетов [1].

Учитывая вышеизложенное, сделаем вывод, что построить детальную кинетическую модель процесса горения угля, объединяющую все три основных процесса, практически невозможно, коль скоро этого нельзя сделать для каждого процесса в отдельности. Поэтому в ходу эмпирические модели, основанные на выделении и экспериментальном изучении лимитирующих стадий. Такие модели по отдельности не позволяют проследить общие закономерности и делать обобщающие выводы. Термодинамическая модель, позволяющая исследовать всю область достижимости, делает возможным рассмотрение состояний рассматриваемой системы в целом и следить за изменением количеств любого компонента в зависимости от тех или иных кинетических ограничений, записываемых, как это было показано выше, достаточно просто даже для таких сложных процессов как горение угля.

Преимущества моделирования на основе МЭПС таких сложных химических процессов как образование оксидов азота при сгорании угля по сравнению с использованием моделей неравновесной термодинамики оказываются еще более понятными и значительными чем преимущества относительно кинетического анализа. Достаточно упомянуть лишь несколько обстоятельств. Незнание механизма процесса не позволяет составить требуемое неравновесной термодинамикой его аналитическое описание. Представляется весьма затруднительной формализация ограничений на время протекания отдельных стадий и концентрации отдельных компонентов. Очень сложно для некоторых процессов переноса найти формулы онсагеровских коэффициентов, например, для диффузии в многокомпонентной среде. На точность вычислений сильное отрицательное влияние, бесспорно, окажет предположение о линейности уравнений движения.

4.4. Стационарное потокораспределение в гидравлических цепях

В [11, 27, 57] приводился анализ стационарных и нестационарных потокораспределений в многоконтурных гидравлических системах с сосредоточенными, регулируемыми и распределенными параметрами и в гетерогенных системах. В данном заключительном разделе четвертой главы богатейшие возможности потоковых МЭПС иллюстрируются на простейшем примере стационарного изотермического потокораспределения несжимаемой жидкости в трехконтурной цепи. Показывается, как на основе расчета конечного равновесия в этой цепи определяются степени упорядоченности (ламинарный или турбулентный режимы) на ее ветвях.

Расчетная схема гидравлической системы приведена на рис. 13. Заданными приняты давление, развиваемое насосом P^{mov} (2 МПа) и характеристики ветвей (длины, диаметры труб, коэффициенты местных сопротивлений z_i).

Блок конечного равновесия МЭПС (13)-(17) для принятых условий имеет вид:

найти

$$\max \left(\Delta S = T^{-1} \sum_i |P_i^{\text{br}} x_i| \right) \quad (114)$$

при условиях

$$Ax = 0, \quad (115)$$

$$P^{\text{mov}} |x_i| - \sum_{i=1}^6 |P_i^{\text{br}} x_i| = 0, \quad (116)$$

$$P_i^{\text{br}} = z_i x_i^\beta, \quad i = 1, \dots, 6. \quad (117)$$

где показатель степени β в(117) принимается равным единице для ламинарного режима и – двум для турбулентного. Сумма внутри скобок в уравнении целевой функции (производства энтропии) (114) представляет общую кинетическую энергию потоков жидкости, превращаемую в теплоту, которая затем передается в окружающую среду. Результаты расчетов потокораспределения приведены в табл.

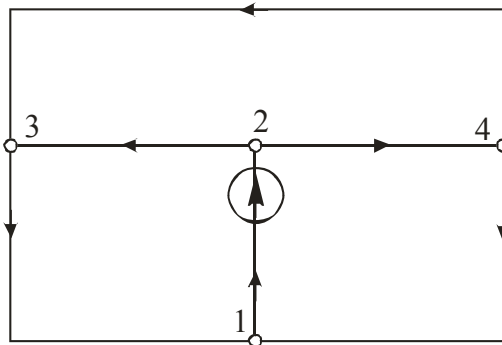


Рис. 13. Схема гидравлической сети. 1-4 – номера узлов; стрелка в кружке – источник действующего давления; стрелки – заданные направления потоков на ветвях.

Из табл. видно, что при соответствующем максимуму энтропии изолированной системы (объединения цепи и окружающей среды) и минимуму диссипации энергии в цепи (см. раздел 1.3) равновесном стационарном распределении потоков на четырех ветвях имеет место квадратичное замыкающее соотношение (турбулентный режим течения) и на двух – линейное (ламинарный режим). Таким образом из данного примера выявляется возможность оценки с помощью моделей термодинамических равновесий уровней порядка (самоорганизации) в отдельных элементах (подсистемах) сложных систем. Как известно, в неравновесной термодинамике и синергетике турбулентный режим считается более организованным, чем ламинарный.

Отметим также, что как для цепи в целом, так и для ее отдельных ветвей (открытых подсистем) выполняется теорема Пригожина о минимуме производства энтропии. Действительно, максимальное количество энтропии образуется в окружающей среде благодаря передаче в нее теплоты из гидравлической цепи. В самой цепи сообщенная жидкости энергия целиком тратится на ее перемещение по ветвям, т.е. на совершение полезной работы, и производство энтропии принимает минимальное значение, равное нулю. Минимальность ΔS_i была показана в [11, 57].

Таблица
Результаты расчета потокораспределения

Ветвь	z_i	ΔP_i , МПа	x_i , м ³ /с	β
1-2	$1.00 \cdot 10^{-2}$	1	10	2
2-3	$1.56 \cdot 10^{-3}$	0.1	8	2
2-4	$2.50 \cdot 10^{-2}$	0.05	2	1
1-3	$1.25 \cdot 10^{-2}$	0.9	8.5	2
3-4	$1.00 \cdot 10^{-1}$	0.05	0.5	1
1-4	$4.22 \cdot 10^{-1}$	0.95	1.5	2

Примечание. Размерность z не указана в связи с ее зависимостью от величины β .

Заключение. Что сегодня и что дальше?

В первые годы текущего столетия в развитии модели экстремальных промежуточных состояний было сформулировано новое направление [14, 17-21, 24], определенное авторами данной брошюры как равновесное макроскопическое моделирование неконсервативных систем. На основе описанных выше попыток обобщения и некоторого развития исследований, отображенных в [14, 17-21, 24], можно дать оценку достигнутых в этом направлении результатов.

В первом приближении решены следующие задачи. Раскрыты возможности равновесного макроскопического моделирования необратимых процессов химических превращений и переноса вещества и энергии, редуцирования моделей движения к моделям покоя (состояний).

Созданы модификации МЭПС с переменными параметрами, с переменными потоками и пространственно неоднородных систем, включающие записанные в термодинамической форме (без использования переменной времени) ограничения на необратимую макроскопическую кинетику. В определенной мере решены вычислительные проблемы разработки на основе этих модификаций методов, сводящихся к выпуклому программированию, и создан ряд соответствующих вычислительных алгоритмов.

Эффективность новых модификаций МЭПС проверена на примерах моделирования и анализа процессов сжигания и переработки топлив и потокораспределения в многоконтурных гидравлических системах.

С использованием теоретического анализа и рассмотрения конкретных примеров выполнено сопоставление возможностей МЭПС и моделей кинетики и неравновесной термодинамики. Показано, что основное преимущество МЭПС заключается в простоте исходных предпосылок о равновесности моделируемых процессов, возможности их описания автономными дифференциальными уравнениями и монотонности характеристических термодинамических функций. Из простоты предпосылок и универсальности используемых принципов равновесия и экстремальности следуют: ненужность специальных формализованных описаний автоматически выполняемых правила фаз Гиббса, теоремы Пригожина, принципа симметрии Кюри и ряда других положений; сравнительная простота применяемого математического аппарата (дифференциальные уравнения заменяются алгебраическими и трансцендентными) и легкость подготовки исходной информации; возможность достаточно полного учета специфики моделируемых явлений.

В то же время отмеченные ценные результаты можно рассматривать только как задел для дальнейших, значительно более разносторонних по сравнению с выполненными, исследований. Повышение степени разносторонности связана и с детализацией сопоставления МЭПС с каждой из основных макроскопических дисциплин, относящихся к изучению траекторий движения: химической кинетикой, теорией динамических систем,

синергетикой, неравновесной термодинамикой; и с физико-математическими описанием и анализом основных процессов переноса; тепло- и массообмена, электрического тока, излучения, – включая перекрестные явления (например: термодиффузию и эффект Дюфура, электрокинетические и термоэлектрические процессы); и с вычислительными проблемами, возникающими в случаях нелинейности и неавтономности уравнений, которые описывают ограничения на макроскопическую кинетику; и с решением большого числа конкретных теоретических и прикладных задач.

Особое внимание следует уделить определению места, которое занимает обсуждаемое научное направление в сформулированном недавно более общем направлении – «Технологии моделирования» [53, 54, 56]. Развиваемая в последнем технология позволяет выбирать исходную формализованную постановку задачи, оптимальную как с вычислительной точки зрения, так и с точки зрения содержательного анализа. Поиск наилучших формулировок осуществляется в результате редукции известных уравнений статистической физики, физической кинетики или каких-либо макроскопических теорий. Анализ равновесного термодинамического моделирования в рамках общей «технологии» требует оценки возможностей такого моделирования как предельного способа редуцирования – сведения моделей движения к моделям покоя.

Перечень наиболее важных проблем, намеченных к решению в ходе дальнейших исследований, представлен на стр. 69. Кратко прокомментируем этот перечень, обращая внимание на моменты, не отраженные или почти не отраженные в тексте брошюры. Первая группа проблем (1-4) связана с раскрытием принципиальных возможностей макроскопических моделей равновесий в изучении необратимых процессов. Если в выполненных до сих пор исследованиях МЭПС сопоставление формализмов теорий движения и покоя (равновесия) осуществлялось исключительно на макроскопическом уровне, то на будущее предполагается обязательное выявление связей МЭПС со статистической физикой и физической кинетикой. В статистическом микробосновании моделей состояний важным должен стать анализ допустимости равновесных аппроксимаций при выводе макроскопических уравнений из исходных вероятностных описаний. Математическое обоснование связано с рассмотрением широкого «спектра» проблем: от применения дифференциального исчисления в целом (напомним, что бесконечно малые изменения теплоты и работы в общем случае не являются дифференциалами) до возможности использования автономных дифференциальных уравнений и математического программирования. Специальный анализ корректности равновесных описаний взрывов, гидравлических ударов и других подобных очевидно необратимых процессов представляется желательным хотя бы для уверенности в допустимости равновесных интерпретаций «менее неравновесных» явлений.

Вторая группа проблем (5-8) непосредственно связана с построением МЭПС. Здесь главным на будущее является расширение направлений анализа

формализованных описаний процессов переноса, необходимость чего уже отмечалась выше. Особенно интересными представляются исследования взаимосвязей между термическими, электрическими и химическими явлениями (перекрестные эффекты). Усиление внимания к процессам переноса должно иметь место в геометрических интерпретациях МЭПС. Заманчивой является идея использования термодинамического дерева в анализе не только химической, но и макроскопической кинетики в целом.

Включенные в третью группу вычислительные проблемы (9-16) неизбежно следуют из условий решения задач первой и второй групп. Здесь наибольшая степень новизны связана с анализом ситуаций, когда высокий уровень необратимости делает трудно применимым и само понятие дифференциала функции и, тем более методов выпуклого программирования (пункты 10 и 13).

Перечень конкретных проблем, относящихся к четвертой группе, конечно, можно неограниченно увеличивать. Авторы отдали предпочтение проблемам, связанным с близкой им энергетической тематикой. Задача создания МЭПС экономической системы (п.21) уже затронутая в разделе 3.2, бесспорно, представляет интерес с точки зрения оценки возможностей равновесного термодинамического моделирования и выявления единства в описании физических и социально-экономических закономерностей.

Решение всех перечисленных двадцати девяти проблем требует многолетних исследований многих специалистов, но мы надеемся, что даже частичное выполнение поставленных задач будет способствовать тому, чтобы модели и методы современной равновесной термодинамики стали достоянием широкого круга ученых и инженеров и находили все большее применение в фундаментальной и прикладной науке.

Проблемы равновесных термодинамических описаний макроскопических неконсервативных систем.

1. Обоснование возможностей равновесных описаний и редуцирования моделей необратимых движений к моделям покоя

- 1. Сопоставление возможностей МЭПС (равновесных описаний) с возможностями кинетики, теории динамических систем [3, 28], неравновесной термодинамики [10, 13, 38, 39], синергетики [42, 43], термодинамики в конечном времени [40, 47] и термодинамическим анализом уравнений движения [12, 51, 52].*
- 2. Статистические обоснования МЭПС. Связи МЭПС с равновесной и неравновесной статистическими термодинамиками и физической кинетикой.*
- 3. Выбор математического аппарата макроскопических равновесных описаний. Проблемы моделирования неголономных, несклерономных, неконсервативных систем. Возможности использования дифференциальных*

уравнений (автономных и неавтономных) и математического программирования.

4. Редуцирование моделей движения к моделям покоя и определение их места в общей технологии моделирования [53, 54, 56]. Преобразование уравнений необратимой макроскопической кинетики. Равновесное описание взрывов, гидравлического удара, короткого замыкания и других "супернеравновесных" процессов.

II. Анализ и развитие МЭПС

5. Сопоставление МЭПС с традиционными методами равновесной термодинамики. Исходные физико-математические предпосылки. Физико-математические особенности. Допустимые и эффективные области применений: физика, химия, технические системы, биология, социально-экономические системы.
6. Классификация МЭПС. Модели с переменными параметрами, с переменными потоками и пространственно неоднородных систем; с ограничениями на макроскопическую кинетику и без таковых. Особенности модификаций и их сравнительные возможности.
7. МЭПС и макроскопическая кинетика. Формализация ограничений на химическую кинетику и процессы переноса. Редукция исходных уравнений, определяющих предельные скорости процессов. Развитие способов формализации кинетических ограничений: непосредственное использование уравнений кинетики, переход из кинетического пространства в термодинамическое, непосредственное задание термодинамических ограничений на отдельные стадии изучаемого процесса. Особенности описания ограничений на движение идеальной и неидеальной жидкостей, тепло- и массообмен, перенос электрических зарядов, излучение, перекрестные эффекты. Физико-химический и вычислительный анализ МЭПС с кинетическими ограничениями и областей их эффективного применения.
8. Геометрические интерпретации МЭПС. Кинетические и термодинамические поверхности. Отображения кинетики в пространстве термодинамических переменных. Термодинамическое дерево. Графы химических реакций, гидравлических потоков и электрических токов.

III. Анализ вычислительных проблем применения МЭПС и разработка на ее основе методов, алгоритмов и вычислительной системы

9. Вычислительные проблемы задания кинетических ограничений. Развитие методов преобразования и аппроксимации используемых уравнений движения.
10. Выпуклый анализ МЭПС и определение областей допустимого и эффективного применения методов выпуклого программирования.

11. Развитие методов поиска оптимального уровня характеристической термодинамической функции системы $G(x^{\text{ext}})$. Интерпретация предлагаемых методов с использованием термодинамического дерева.
12. Развитие методов оптимизации систем с переменным составом реагентов ($y = \text{var}$).
13. Развитие методов оптимизации на основе МЭПС с переменными потоками вещества, участвующего в химических реакциях и процессах переноса теплоты, массы и электрических зарядов.
14. Развитие методов оптимизации на основе МЭПС токо(потоко) распределения в цепях.
15. Разработка методов анализа пространственно неоднородных систем, в первую очередь, применительно к неизотермическим природным системам и устройствам для сжигания топлив.
16. Создание вычислительной системы, позволяющей проводить трудоемкие многовариантные вычислительные эксперименты с максимальной автоматизацией взаимодействия человека и компьютера.

IV. Решение на основе МЭПС конкретных теоретических и прикладных задач

17. Моделирование процессов переноса электромагнитным полем.
18. Моделирование процессов переноса при наличии фазовых переходов, сорбции, растворения и т.д.
19. Описание нестационарных кинетики и переноса в пространственно неоднородных системах.
20. Создание моделей электрохимических процессов.
21. Создание МЭПС экономической системы.
22. Моделирование макроскопической кинетики образования вредных веществ в процессах сжигания и переработки топлив.
23. Моделирование процессов загрязнения атмосферы, почвы и водоемов.
24. Создание моделей коррозии оборудования.
25. Моделирование шлако- и накипеобразования в энергетических установках.
26. Создание термодинамических моделей стационарных и нестационарных режимов работы трубопроводных систем транспорта энергоносителей.
27. Создание термодинамических моделей стационарных и нестационарных режимов работы электроэнергетических систем.
28. Моделирование систем кондиционирования воздуха с учетом выделения и трансформации вредных веществ.
29. Моделирование пожаров в зданиях и сооружениях.

Литература

1. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
2. Анциферов Е.Г., Каганович Б.М., Семеней П.Т. и др. Поиск промежуточных термодинамических состояний физико-химических систем, // Численные методы анализа и их приложения. – Иркутск, СЭИ СО АН СССР, 1987 – С. 150-170.
3. Арнольд В. И. Математические методы классической механики. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 416с.
4. Балышев О.А., Каганович Б.М. О выборе замыкающих соотношений при моделировании нестационарного потокораспределения в гидравлических цепях // Известия РАН. Энергетика. – 2003. – N5. – С. 116-120.
5. Балышев О.А., Таиров Э.А. Анализ переходных и нестационарных процессов в трубопроводных системах (теоретические и экспериментальные аспекты). – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. – 164с.
6. Больцман Л. О связи между вторым началом механической теории теплоты и теорией вероятностей в теоремах о тепловом равновесии // Избр. тр. М.: Наука, 1984. – С. 190 – 235.
7. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 352с.
8. Гиббс Д.В. О равновесии гетерогенных веществ // Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – С. 61-349.
9. Гиббс Д.В. Статистическая механика // Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – С. 350-508.
10. Гленсдорф П., Пригожин И.Р. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций: Пер. с англ. / Под ред. Ю.А. Чазмадзева. – М.: Мир, 1973. – 280с.
11. Горбань А.Н., Каганович Б.М., Филиппов С.П. Термодинамические равновесия и экстремумы: Анализ областей достижимости и частичных равновесий в физико-химических и технических системах. – Новосибирск: Наука, 2001. – 296с.
12. Горбань А.Н. Обход равновесия: уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ. – Новосибирск: Наука, 1984. – 226 с.
13. Зубарев Д.Н. Термодинамика неравновесных процессов // Физическая энциклопедия. – М.: "Большая Российская энциклопедия", 1998. – Т.5. – С. 87-89.
14. Каганович Б.М, Кейко А.В., Шаманский В.А. Термодинамический анализ образования оксидов азота при факельном сжигании угля//Материалы VI

- всероссийской конференции "Горение твердого топлива". – Новосибирск, 2006. Т. 3. – С. 229-236.
15. Каганович Б.М. Филиппов С.П. Равновесная термодинамика и математическое программирование. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 236с.
 16. Каганович Б.М. Дискретная оптимизация тепловых сетей. – Новосибирск: Наука, 1978. – 88с.
 17. Каганович Б.М. Об осуществимости равновесий в физико-химических системах. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2002. – Препринт №6. – 42с.
 18. Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А., Ширкалин И.А. Описание неравновесных процессов в энергетических задачах методами равновесной термодинамики // Изв. РАН. Энергетика. – 2006. – № 3. – С. 64-75.
 19. Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А., Ширкалин И.А.. Анализ осуществимости термодинамических равновесий в физико-технических системах. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2004. – Препринт №10. – 61с.
 20. Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А., Ширкалин И.А.. Использование моделей осуществимости равновесий в анализе эффективности газотурбинных технологий в малой энергетике. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2005. – Препринт №5. – 59с.
 21. Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А.. Термодинамические исследования горения топлив, связанные с использованием газотурбинных технологий в малой энергетике. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2006. – Препринт №6. – 37с.
 22. Каганович Б.М., Филиппов С.П., Анциферов Е.Г. Моделирование термодинамических процессов. – Новосибирск: Наука, 1993. – 101 с.
 23. Каганович Б.М., Филиппов С.П., Анциферов Е.Г. Эффективность энергетических технологий: термодинамика, экономика, прогнозы. Новосибирск: Наука, 1989. – 256с.
 24. Каганович Б.М., Филиппов С.П., Шаманский В.А., Ширкалин И.А. Об осуществимости равновесий в процессах преобразования вещества и энергии // Энергетика. – 2004. – №5. – С. 123-131.
 25. Каганович Б.М., Балышев О.А. Развитие теории многоконтурных гидравлических систем//Доклады на XV сессию международной школы по моделям механики сплошной среды. – СПб.: НИИХ СПбГУ, 2000. – С. 15-25.
 26. Каганович Б.М., Кучменко Е.В., Шаманский В.А., Ширкалин И.А. Термодинамическое моделирование фазовых переходов в многокомпонентных системах // Изв. РАН. Энергетика. – 2005. – № 2. – С. 114-121.

27. Каганович Б.М., Меренков А.П., Балышев О.А. Элементы теории гетерогенных гидравлических цепей. – Новосибирск: Наука, 1997. – 120с.
28. Каток А.Б., Хасселблат Б. Введение в теорию динамических систем с обзором последних достижений. – М.: МЦНМО, 2005. – 464с.
29. Кирхгоф Г. О выводе закона Ома, согласующемся с теорией электростатики // Избр. тр. – М.: Наука, 1988. – С. 189-193.
30. Кирхгоф Г. О применении формул для силы гальванического тока в системе линейных проводников к системе, частично состоящей из нелинейных проводников // Избр. тр. – М.: Наука, 1988. – С. 178-189.
31. Климонтович Ю.Л. Статистическая теория открытых систем. – М.: “Янус”, 1995. – 624с.
32. Лагранж Ж. Аналитическая механика. – М.; Л.: ГОНТИ, 1938. – Т. 1. – 348с.
33. Математическое моделирование и оптимизация систем тепло-, водо-, нефте- и газоснабжения / А.П. Меренков, Е.В. Сеннова, С.В. Сумароков и др. – Новосибирск: ВО “Наука”. Сиб. изд. фирма, 1992. – 407с.
34. Меренков А.П., Хасилев В.Я. Теория гидравлических цепей. – М.: Наука, 1985. – 278с.
35. Отс А.А. Процессы в парогенераторах при сжигании сланцев и канско-ачинских углей. – М.: Энергия, 1977. – 312 с.
36. Полак Л.С. Людвиг Больцман. 1844-1906. М.: Наука, 1987. – 208с.
37. Полак Л.С. Вариационные принципы механики, их развитие и применение в физике. М.: ГИФМЛ, 1960. – 599 с.
38. Пригожин И. Р. Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: Изд. иностр. лит., 1960. – 127с.
39. Пригожин И.Р., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. – М.: Мир, 2002. – 461с.
40. Розоноэр Л.И., Цирлин А.М. Оптимальное управление термодинамическими процессами. 1-3 // Автоматика и телемеханика. – 1973. – №5. – С. 115-132; №6. – С. 65-79; №8. – С. 82-103.
41. Сумароков С.В. Метод решения многоэкстремальной сетевой задачи // Экономика и мат. методы. – 1976. – Т.12, №5. – С. 1016-1018.
42. Хакен Г. Информация и самоорганизация: Макроскопический подход к сложным системам. – М.: Мир, 1991. – 240с.
43. Хакен Г. Синергетика. – М.: Мир, 1980. – 404с.
44. Хасилев В.Я. Элементы теории гидравлических цепей: Автореферат. дисс. ... д-ра техн. наук. – Новосибирск: Секция техн. наук Объед. уч. совета СО АН СССР, 1966. – 98с.

45. Хасилев В.Я. Обобщенные зависимости для технико-экономических расчетов тепловых и других сетей // Теплоэнергетика. – 1957. – №1. – С. 28-32.
46. Хасилев В.Я. Элементы теории гидравлических цепей // Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт. – 1964. – №1. – С. 69-88.
47. Цирлин А.М. Математические модели и оптимальные процессы в макросистемах. – М.: Наука, 2006. – 500с.
48. Шаманский В.А. Термодинамическое моделирование шлакования поверхностей нагрева котлоагрегатов. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2004. – Препринт №2. – 70с.
49. Эйнштейн А. К квантовой теории // Собр. науч. тр. – М.: Наука, 1966. – Т. 3. – С. 328-335.
50. Ehrenfest P. Collected Scientific Papers. – North-Holland, Amsterdam: 1959. – P. 213-300.
51. Feinberg M. On chemical kinetics of a certain class // Arch Rat. Mech. Anal. – 1972. – Vol. 46, No. 1. – P. 1-41.
52. Feinberg M., Hildebrand D. Optimal reactor design from a geometric viewpoint -1. Universal properties of the attainable region // Chem. Eng. Sci. – 1997. – Vol. 52, No. 10. – P. 1637-1665.
53. Gorban A.N. Basic Types of Coarse – Graining // A.N. Gorban, N. Kasantzis, I.G. Kevrekidis, H.C. Öttinger, C. Theodoropoulos. Model Reduction and Coarse-Graining Approaches for Multiscale Phenomena. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. – P. 17-176.
54. Gorban A.N. and Karlin I.V. Invariant manifolds for physical and chemical kinetics. Lecture Notes in Physics, Vol. 660. Berlin. Heidelberg. Springer. 2005.
55. Gorban A.N., Karlin I.V., Ottinger H.C., Tatarinova J.J. Ehrenfest's argument extended to a formalism of nonequilibrium thermodynamics // Physical Reviews E. – 2001. – Vol. 63. – P. 1-6.
56. Gorban A.N., Kasantzis N., Kevrekidis I.G., Öttinger H.C., Theodoropoulos C. Model Reduction and Coarse-Graining Approaches for Multiscale Phenomena. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. – 561p.
57. Gorban A.N., Kaganovich B.M., Filippov S.P, Keiko A.V., Shamansky V.A., Shirkalin I.A. Thermodynamic Equilibria and Extrema Analysis of Attainability Regions and Partial Equilibria. – Springer, 2006. – 282p.

Б.М. Каганович, А.В. Кейко, В.А. Шаманский

**Равновесное термодинамическое моделирование диссипативных
макроскопических систем**

Утверждено к печати Институтом систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН

Подписано к печати ** октября 2007 г.

Формат 70*80*1/6

Уч.-изд. л. **

Тираж – ** экз.

Заказ №319

Лицензия ПЛД № 40-60 от 31.05.99 г.
Ризограф ИСЭМ СО РАН
664033. Иркутск, ул. Лермонтова, 130