

Термодинамические модели экстремальных промежуточных состояний и их приложения в энергетике¹

Каганович Б.М.², доктор техн. наук, Филиппов С.П.³, член-корр. РАН, Кейко А.В.², канд. техн. наук,
Шаманский А.В.², канд. хим. наук
ИСЭМ СО РАН² — ИНЭИ РАН³

Приводится описание термодинамических моделей экстремальных промежуточных состояний, предназначенные, прежде всего, для решения научно-технических задач энергетики. На примерах показаны потенциальные возможности их использования в разработках и исследованиях энергетических технологий.

История зарождения и развития термодинамики неразрывно связана с историей развития энергетической техники. Начиная с Карно оценка термодинамического КПД стала исходным пунктом теоретического анализа каждого нового типа энергетических установок. Работы Клаузиуса, Гельмгольца, Томсона, Больцмана и Гиббса способствовали тому, что термодинамика превратилась в общее макроскопическое учение о преобразовании вещества и энергии. Предметом ее изучения стали самые разнообразные процессы, происходящие в природе и в технических аппаратах, в частности химические превращения. Использование достижений современной вычислительной техники и прикладной математики привело к появлению специализированных вычислительных инструментов, позволивших расширить круг задач, решаемых методами термодинамики [1—3].

Однако большой опыт термодинамических исследований показал ограниченность применения методов классической термодинамики, основанных на традиционных постановках задачи поиска состояния конечного равновесия путем определения экстремума соответствующих функций или решения уравнений закона действия масс. Прежде всего, это относится к исследованию химических превращений, целевые продукты в которых образуются не в точке конечного равновесия, а в промежуточных состояниях процесса релаксации реагирующей системы из начального состояния в конечное. Спектр изучаемых технологий достаточно широк, это, в частности, важные с практической точки зрения гидрогенизация и пиролиз угля, синтез метанола и других спиртов и углеводородов из синтез-газа и др. Есть все основания полагать, что количество подобных технологий, в том числе и в энергетике, будет возрастать. Этому способствуют прогресс в области катализа (структурные нанокатализаторы и т.д.) и распространение методов физического воздействия (радиационного, СВЧ, лазерного и др.) на химические процессы. С подобной же ситуацией образования высоких концен-

траций вредных веществ в точках частичных равновесий приходится часто сталкиваться и при изучении поведения выбросов (отходов) энергетики в окружающую среду. Поэтому настоятельной потребностью стал переход от моделей конечных равновесий к моделям областей термодинамической достижимости, включающих все множество частичных равновесий, которые могут возникнуть на пути от исходного состояния системы к конечному (полному) равновесию.

Теоретические исследования частичных равновесий (с введением соответствующих понятий с помощью различных терминов) содержались уже в классических термодинамических работах Гиббса, Планка, Эйнштейна, Зоммерфельда, Ландау. В 80-е годы XX в. анализ областей термодинамической достижимости использовался А.И. Горбанем, В.И. Быковым и Г.С. Яблонским [4, 5] для изучения особенностей уравнений химической кинетики. Детальное изложение проблемы содержится в [4], где были выявлены возможные эффекты на пути систем к конечному равновесию, в частности образования сверхравновесных концентраций веществ. Несколько работ в этом направлении выполнено и за рубежом (см., например, [6—9]).

В отличие от этих подходов, Б.М. Кагановичем, С.П. Филипповым и Е.Г. Анциферовым была поставлена другая задача, более актуальная с практической точки зрения, — нахождение точек с экстремальным содержанием интересующих исследователя результатов химического процесса, расположенных в термодинамически доступной зоне реагирующей системы [10—12]. При этом в качестве аппарата моделирования было выбрано математическое программирование — современная теория решения экстремальных задач. В итоге был разработан и реализован на ЭВМ новый класс термодинамических моделей, названных моделями экстремальных промежуточных состояний (МЭПС). Детальное их изложение и анализ приведены в [10—14]. Новые модели значительно расширили возможности и сферу применения термодинамического анализа. Прежде всего, это касается прогнозных технологических исследований в энергетике [15, 16].

Термодинамика предоставляет возможность абстрагироваться от реального процесса. В результате удается определить его предельные характеристики. Это уникальная информация, которую трудно получить иным способом. Ее ценность для прогнозных исследо-

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-08-00245-а).

²664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 130. ИСЭМ СО РАН.

³113186, Москва, Нагорная ул., д. 31/2. ИНЭИ РАН.

ваний очевидна. Обладая такими данными, можно при сопоставлении технологий принимать во внимание потенциал их совершенствования. Знание предельных характеристик представляет интерес для непосредственных разработчиков перспективных технологий и служит обоснованием поиска новых средств повышения КПД, увеличения выходов целевых продуктов, снижения образования вредных веществ, естественно, если такие возможности имеются, что удается определить с помощью МЭПС. Изменяя уровень идеализации путем ввода в термодинамическую модель дополнительных ограничений (например, кинетических), можно воспроизвести современные значения показателей исследуемых процессов. Такой подход позволяет изучить влияние различных факторов на возможность достижения предельных показателей и подготовить более обоснованные рекомендации по совершенствованию существующих технологий и разработке новых [14].

Модели экстремальных промежуточных состояний

В отличие от традиционных термодинамических моделей, предназначенных для поиска единственной точки конечного равновесия x^{eq} , МЭПС позволяют исследовать всю область достижимости из заданного исходного состояния системы и отыскивать в ней точку с экстремальным значением интересующего исследователя свойства (например, экстремального выхода целевых или вредных продуктов происходящего в системе химического процесса). В отличие от моделей, предназначенных для термодинамического анализа траекторий процессов, использование МЭПС не требует определения действительной последовательности прохождения состояний на пути к искомой экстремальной точке (уравнения кинетики), что многократно упрощает построение модели. В последние годы созданы новые модификации МЭПС, содержащие записанные в термодинамической форме (без использования переменной времени) ограничения на необратимую макроскопическую кинетику [14].

Одна из наиболее общих формулировок МЭПС, содержащей кинетические ограничения, для физико-химической системы с фиксированной температурой T и давлением p имеет следующий вид.

Найти

$$\max F(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_{j \in \mathbf{J}^{\text{ext}}} c_j x_j / \sum_{j \in \mathbf{J}^0} g_j y_j = F(x^{\text{ext}}, y^{\text{ext}}) \quad (1)$$

при условиях:

$$\sum_1^l \mu_j y_j = 1; \quad (2)$$

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{b}(\mathbf{y}); \quad (3)$$

$$\mathbf{Ay} = \mathbf{b}(\mathbf{y}); \quad (4)$$

$$\alpha_k \sum_{j \in \mathbf{J}_k} y_j \leq y_k \leq \beta_k \sum_{j \in \mathbf{J}_k} y_j, \quad k \in \mathbf{K}; \quad (5)$$

$$\mathbf{D}_t(\mathbf{y}) = \left\{ \mathbf{x}: \begin{array}{l} \mathbf{x} \leq \mathbf{y}, \\ \varphi_r(\mathbf{x}) \leq \psi_r, \quad r \in \mathbf{R}^{\lim} \end{array} \right\} \quad (6)$$

$$G(\mathbf{x}) = \sum_j G_j(\mathbf{x}) x_j; \quad (7)$$

$$x_j \geq 0; \quad y_j \geq 0, \quad (8)$$

$$x_j \geq 0; \quad y_j \geq 0, \quad (9)$$

где $\mathbf{x} = (x_1, \dots, x_n)^T$ — вектор количества вещества компонентов реакционной смеси; $\mathbf{y} = (y_1, \dots, y_l)^T$ — вектор количества вещества исходных реагентов; T — знак транспортирования; $\mathbf{y} \subset \mathbf{x}$; c_j и g_j — коэффициенты, ранжирующие ценность j -го компонента векторов \mathbf{x} и \mathbf{y} соответственно; x^{ext} и y^{ext} — искомые экстремальные значения векторов \mathbf{x} и \mathbf{y} ; A — матрица размерности $m \times n$ содержаний элементов в компонентах системы; μ — мольная масса; \mathbf{b} — вектор количества элементов; α и β — коэффициенты; $\mathbf{D}_t(\mathbf{y})$ — область (множество) термодинамической достижимости из исходного состояния; φ_r и ψ_r — лимитируемые кинетическая функция r -го компонента \mathbf{x} и ее предельное значение; G — энергия Гиббса; $\mathbf{J}^{\text{ext}}, \mathbf{J}^0, \mathbf{K}$ и \mathbf{R}^{\lim} — наборы индексов: компонентов, экстремальную концентрацию смеси которых требуется определить; исходных реагентов, эффективность использования которых интересует исследователя; исходных реагентов с ограниченными концентрациями; ограничений на макроскопическую кинетику.

Вид целевой функции (1) обусловлен тем обстоятельством, что при поиске оптимального состава вектора \mathbf{y} интерес часто может представлять эффективное использование не исходной смеси реагентов в целом, а лишь ее отдельных компонентов. Например, при изучении процесса гидрогенизации угля оценить возможности экономного использования дорогого водорода важнее, чем дешевого угля. При несущественном различии в ценности исходных веществ знаменатель выражения в правой части первого равенства (1) можно принять равным единице, т.е. перейти к использованию линейной целевой функции.

С помощью уравнения (2) количества исходных реагентов нормируются относительно единицы их массы. Матричные уравнения (3) и (4) выражают условия сохранения количеств молей элементов для каждого из варьируемых значений \mathbf{y} . Неравенствами (равенствами) (5) определяются допустимые соотношения между значениями различных компонентов (множество \mathbf{J}_k) вектора \mathbf{y} .

Выражения (6) и (7) задают область термодинамической достижимости при фиксированном значении \mathbf{y} . Уравнение (6) представляет условие монотонности (в данном случае невозрастания) характеристической термодинамической функции. Знак «≤» в этом выражении имеет термодинамический смысл: $\mathbf{y} \geq \mathbf{x}$, если из \mathbf{y} можно перейти в \mathbf{x} по непрерывной траектории, вдоль которой $G(\mathbf{x})$ монотонно не возрастает. С помощью (7) в термодинамической форме записываются ограничения на необратимую макроскопическую кинетику: химические превращения и процессы переноса вещества, энергии и зарядов.

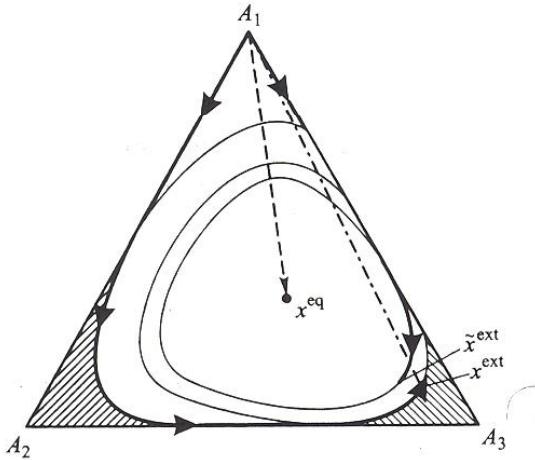


Рис. 1. Графические интерпретации задачи поиска экстремальных промежуточных состояний

В некоторых случаях в описание (1)–(9) могут быть введены ограничения на подвод энергии к системе извне вида

$$H(\mathbf{x}) \leq H^{\lim}, \quad (10)$$

где $H(\mathbf{x})$ и H^{\lim} — энталпия системы и ее предельное значение. Такие ограничения оказываются полезными и даже необходимыми при поиске экстремальных концентраций веществ, образующихся в результате эндотермических реакций.

Графические интерпретации задачи (1)–(9) для простейшей системы, состоящей из трех изомеров (A_1 , A_2 , A_3), представлены на рис. 1. Из этого рисунка хорошо видны возможности обхода равновесия и получения сверхравновесных концентраций веществ в физико-химических процессах, что наблюдается на практике [13]. На данном рисунке равносторонний треугольник отображает многогранник материального баланса $D(y)$, определяемый уравнением (3) и первым из неравенств (9). Вершины соответствуют состояниям, в которых мольное содержание одного компонента равно единице, а остальных — нулю. Моделируется процесс изомеризации из исходного состояния y (вершина A_1). Целью исследования является определение состояния с максимально возможным содержанием вещества A_3 . На плоскости треугольника нанесены линии $G(x) = \text{const}$ и выделены штриховкой зоны термодинамической недостижимости из начального состояния y по условию (6). Соответственно, оставшаяся незаштрихованной часть треугольника представляет собой зону термодинамической достижимости из y — область $D_t(y)$. На ней нанесена точка x^{eq} , определяющая состояние конечного равновесия. Сплошными линиями показаны возможные траектории обхода равновесия, ведущие к точкам x^{ext} и \tilde{x}^{ext} с экстремальными концентрациями искомого вещества A_3 . Причем в состоянии x^{ext} концентрация A_3 выше, чем в состоянии \tilde{x}^{ext} . Штрихпунктирной линией на рис. 1 показана траектория, не удовлетворяющая требованию монотонности изменения

энергии Гиббса, т.е. условию (6). В вершине A_3 концентрация искомого вещества является предельно возможной (состояние x^{\max}) и определяется только условиями материального баланса. Однако на рис. 1 из точки y это состояние недостижимо.

Преимущества модели экстремальных промежуточных состояний

Представленная формулировка задачи (1)–(9) позволяет выявить основные преимущества МЭПС по сравнению с традиционными моделями равновесной термодинамики. Прежде всего, значительно расширилась область приложений равновесного термодинамического моделирования. В нее вошли технологические и природные процессы, в которых искомые экстремальные концентрации полезных или вредных продуктов образуются на пути к точке конечного равновесия x^{eq} . Примерами могут служить многие процессы переработки топлив и образования загрязнителей природы.

Несколько преимуществ МЭПС обусловлено ее экстремальной постановкой и записью на языке математического программирования (МП), которое, по мнению авторов, можно определить как математическую теорию равновесий и экстремумов. Язык МП дает возможность в зависимости от содержания решаемой задачи выбрать целевую функцию, а также позволяет легко варьировать постановку задачи, внося в нее различные ограничения в форме равенств или неравенств. Важным преимуществом использования МП является возможность задания основной исходной информации при моделировании химических процессов в виде списков реагентов (веществ), а не списков реакций, что бывает необходимо при моделировании этих процессов на основе закона действия масс. Подготовка первого списка в большинстве случаев оказывается значительно проще, чем составление второго.

Сравнительные достоинства МЭПС неизмеримо возрастают при включении в них ограничений вида (7) на макроскопическую кинетику. Прежде всего, увеличиваются возможности термодинамического анализа принципиально необратимых процессов: диффузии, тепло- и массообмена и др. При этом резко сокращается область термодинамической достижимости $D_t(y)$ и повышается точность термодинамического моделирования.

Преимущества МЭПС по сравнению с моделями неравновесной термодинамики, кинетики и другими моделями движения и траекторий определяются простотой и универсальностью исходных предпосылок равновесной термодинамики. Эти преимущества проявляются и в сравнительной вычислительной эффективности МЭПС, и в возможности разностороннего анализа различных сложных физико-химических процессов без применения аппроксимаций, снижающих точность результатов моделирования, и в облегчении подготовки исходных данных. Последнее относится как к предварительным теоретическим расчетам, так и к экспериментальному определению различных используемых в математической модели зависимостей. Ведь экспериментальное установление характеристик покоя (состояния) значительно проще, чем характеристик движений.

Для расширения области использования отмеченных преимуществ наряду с модификациями МЭПС с переменными параметрами, подобными (1)–(9), было разработано несколько модификаций моделей систем, отображаемых на графах:

соответствующих реальным схемам движения вещества или зарядов [13, 14, 17];

представляющих условные схемы механизмов физико-химических процессов [13, 14, 18].

Первые предназначались для анализа потоко(то-ко)распределения в гидравлических и электрических цепях и их оптимального синтеза (технико-экономической оптимизации), а вторые — в основном для поиска оптимальных механизмов осуществления технологических процессов.

Применение МЭПС в теоретических и прикладных исследованиях

На сегодня наиболее разработаны и широко применяются МЭПС с переменными параметрами (параметрические МЭПС). Такие модели многократно и успешно использовались:

при проведении энергетического и экологического анализов процессов сжигания и переработки топлив [12, 19, 20];

при сопоставлении различных способов очистки уходящих газов технологических установок от соединений серы и азота [12, 14];

при оценке вклада энергетических и других антропогенных выбросов в загрязнение атмосферы [12, 21].

В ходе таких исследований выявились плодотворность применения равновесного моделирования химических процессов, происходящих в атмосфере. Эта область исследований долгое время считалась многими специалистами «запретной» для приложений классической термодинамики. Использование МЭПС позволяет снять «запрет» и этот, и на термодинамическое описание технологий переработки топлив, в частности гидрогенизации и пиролиза угля.

При создании параметрических МЭПС с кинетическими блоками вида (7) нашли применение и развиваются три способа формализации ограничений на кинетику процесса.

1. Использование интегралов кинетических уравнений, лимитирующих отдельные стадии механизма моделируемого процесса.

2. Ограничение этих стадий заданием для них дополнительных термодинамических соотношений.

3. Непосредственный вывод из условий равновесия термодинамической формулировки кинетических уравнений и кинетических коэффициентов.

При решении прикладных задач в настоящее время используются два первых способа. В то же время именно третий способ в наибольшей степени обеспечивает целостность термодинамического построения МЭПС и наиболее ярко иллюстрирует широту приложений и глубину анализа термодинамики [13, 14].

Прикладная направленность исследований цепей (электрических, гидравлических и др.) с помощью МЭПС пока ограничивалась анализом трубопроводных систем транспорта энергоносителей. Из этого анализа выявились возможности равновесного моделирования

принципиально необратимого процесса — движения в трубопроводах вязкой жидкости (как при ламинарном, так и при турбулентном режиме течения) и технико-экономической оптимизации (максимизации степени упорядоченности) систем теплоснабжения [17] на основе принципов равновесной термодинамики. При этом рост энтропии связывался с необратимым рассеянием «экономической» энергии — капитала, денег. Важный теоретический результат термодинамического моделирования гидравлических систем — раскрытие применительно к ним математических связей между вторым законом термодинамики, принципами стационарного и наименьшего действия и теоремой Онсагера — Пригожина [17]. Это, конечно, углубляет понимание связей между равновесной и неравновесной термодинамикой и возможностей их использования.

Модификации МЭПС с «графическим» описанием механизмов физико-химических процессов [13, 14] находятся еще на ранней стадии развития, но и они уже нашли применение, например, при решении задачи выбора катализаторов [17].

Методика применения МЭПС

В общем случае исследования, выполняемые с помощью МЭПС, включают следующие этапы.

1. Постановку задачи и формирование модели, включая задание списков веществ (векторов u и x), состава целевых продуктов, системы ограничений, расчетных условий и т.д.

2. Расчет состояния конечного равновесия x^{eq} . Анализ влияния на x^{eq} термодинамических параметров (p и T), состава исходных веществ u и др. Полученная информация позволяет построить траектории перемещения x^{eq} в пространстве составов $D_i(u)$, в том числе при изменении геометрических характеристик пространства составов.

3. Отыскание экстремальных концентраций x^{ext} интересующих исследователя продуктов реакций при наличии только термодинамических ограничений — условия (6). Следует подчеркнуть, что оценки x^{ext} — это уникальная информация, которую сравнительно простым способом можно получить, видимо, только с помощью МЭПС. Такая информация имеет несомненную прогностическую ценность. Разность экстремальных и наблюдаемых на практике концентраций позволяет судить о потенциале совершенствования рассматриваемых технологий (или о потенциальном риске образования нежелательных веществ).

4. Исследование влияния на x^{ext} параметров p и T , состава исходных веществ u и других факторов. В результате удается построить траектории перемещения x^{ext} в пространстве составов $D_i(u)$ и отыскать область параметров и условий, благоприятствующую увеличению x^{ext} .

5. Анализ энергетического баланса системы, результаты которого определяют необходимость ввода в модель ограничения на подвод энергии извне вида (10).

6. Последовательное наложение на термодинамическую систему макрокинетических ограничений (7) в

том или ином приближении и оценка влияния их на экстремальный выход целевых продуктов x^{ext} . Ввод дополнительных ограничений, даже в простейшей форме (например, на концентрации отдельных компонентов вектора \mathbf{x}), открывает возможности для детального исследования с помощью МЭПС любых состояний в зоне термодинамической достижимости. Очевидно, что это — уникальное достоинство МЭПС. Имитацию исследуемого процесса можно осуществить путем изменения степени превращения исходных веществ (в необходимых случаях и промежуточных продуктах реакций). Важно отметить, что ввод макрокинетических ограничений в принципе позволяет сколь угодно близко подойти к описанию состояний, наблюдаемых на практике. Исследование и сопоставление макрокинетических ограничений обеспечивают возможность судить об эффективности управляющих воздействий на технологические процессы.

7. Анализ результатов исследований, накопленных при выполнении предыдущих стадий для поиска условий, позволяющих реализовать найденное экстремальное состояние. Арсенал средств воздействия на исследуемый процесс значителен: использование катализаторов; «замораживание» реакций (путем быстрого изменения внешних параметров); вывод (физический, химический) промежуточных компонентов; организация многостадийной схемы проведения процесса и др. Благодаря такому широкому арсеналу средств воздействия при решении большинства прикладных задач нет острой необходимости обсуждать проблему оценки вероятности реализации состояния x^{ext} (вероятности прохождения процесса через это состояние). Известно мнение, что все состояния, разрешенные термодинамикой, при определенных условиях могут быть реализованы [22]. Подтверждением этому являются многие биохимические процессы.

Проблема оценки осуществимости найденных экстремальных состояний может оказаться чрезвычайно сложной и потребовать выполнения дополнительных исследований, например расширения компонентного состава системы (вектора \mathbf{x}) при поиске катализатора с включением в этот состав компонентов, определяющих свойства катализатора (активные поверхностные центры и др.). Расширение вектора \mathbf{x} означает появление новых координат (и зон доступности) в пространстве составов и, значит, открытие новых путей для обхода равновесия, новых возможных траекторий с новым набором реакций и иными скоростями их протекания (что и составляет суть катализ). Во многих случаях в решении задачи осуществимости x^{ext} полезным может оказаться совместное использование МЭПС и других специализированных инструментов (например, моделей химической кинетики), а также натурных экспериментов.

Примеры термодинамического моделирования

Эффективность равновесного термодинамического моделирования раскрыта далее на примерах анализа с помощью МЭПС процессов паровой конверсии угля и образования оксидов азота при сжигании угля. Первый пример иллюстрирует потенциальные возможности

МЭПС в решении задач, связанных с разработкой новых технологий, а второй — в изучении известных процессов.

Паровая конверсия угля. Обобщенное уравнение этого процесса выглядит следующим образом:



Данный процесс оказался очень чувствительным к изменению температуры и соотношению реагентов в исходной смеси. При этом меняются топология энергии Гиббса, конфигурация и объем области термодинамической доступности, положения точки конечного равновесия (x^{eq}) и экстремальной точки ($x_{\text{CH}_4}^{\text{ext}}$). Термодинамические ограничения являются существенными — точка $x_{\text{CH}_4}^{\text{ext}}$ располагается на начальной поверхности энергии Гиббса. Во всем исследованном диапазоне внешних параметров (температура 400...1200 К; мольные отношения $\text{O}_2:\text{C} = 0...0,5$; $\text{H}_2\text{O}:\text{C} = 2...3$) выполняется условие $x_{\text{CH}_4}^{\text{ext}} < x_{\text{CH}_4}^{\text{mat}}$, где $x_{\text{CH}_4}^{\text{mat}}$ — теоретически возможное равновесие по условиям материального баланса. При этом экстремальный выход метана составляет не более 52 % $x_{\text{CH}_4}^{\text{mat}}$. Это значение определяет степень перехода исходного углерода в метан (см. таблицу). С ростом мольных соотношений в исходной смеси $\text{O}_2:\text{C}$ и $\text{H}_2\text{O}:\text{C}$ выход метана снижается. При $\text{O}_2:\text{C} = 0$ и температуре процесса 800 К можно ожидать, что степень конверсии исходного углерода топлива в метан будет составлять не более 45...46 % теоретически возможного. При этом процесс оказывается существенно эндотермическим.

Степень перехода исходного углерода в метан ($T = 800$ К), %

Мольное соотношение $\text{O}_2:\text{C}$	Степень перехода С в CH_4 , %	
	$\text{H}_2\text{O}:\text{C} = 2$	$\text{H}_2\text{O}:\text{C} = 3$
0	46	45
0,1	42	40
0,2	37	35
0,3	32	30
0,4	27	25
0,5	22	20

Влияние температуры процесса на выход метана (для экстремального состояния и конечного равновесия) показано на рис. 2. Высокие значения экстремальных концентраций метана в реакционной смеси наблюдаются во всем исследованном диапазоне температур (400...1200 К), при этом они монотонно возрастают с 9,8 до 10,2 моль/кг смеси. Это означает перспективность поиска катализаторов для ведения данного процесса в более мягких условиях — в низкотемпературной зоне, что повышает энергетическую эффективность соответствующей технологии и уменьшает потребность в подводе энергии извне.

Равновесные выходы метана с ростом температуры существенно меняются и имеют максимум при температуре примерно 700 К. В этой точке равновесный выход

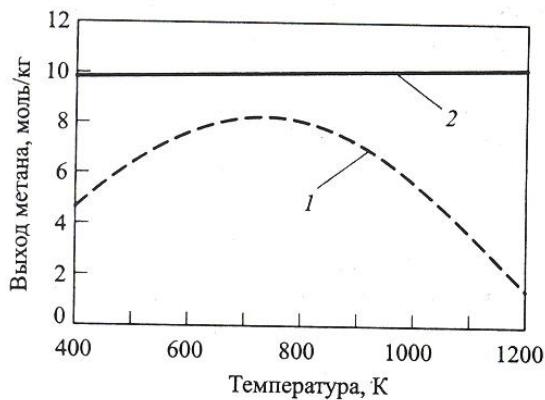


Рис. 2. Влияние температуры на равновесный и экстремальный выходы метана (концентрацию метана в смеси). 1 — конечное равновесие; 2 — экстремальные состояния

метана достигает 83 % экстремального значения. Представленные на рис. 2 данные термодинамических исследований позволяют заключить, что для практической реализации процесса паровой конверсии угля при отсутствии новых низкотемпературных катализаторов рациональной для ведения процесса является температура 700...800 К, обеспечивающая высокие равновесные выходы метана. Данные условия оказываются вполне приемлемыми для использования тепла высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов для покрытия больших потребностей рассматриваемого процесса в энергии.

Образование оксидов азота при сжигании угля. При отсутствии макрокинетических и энергетических ограничений законы термодинамики допускают образование NO при горении углерода в очень больших количествах, на 2...3 порядка превышающих равновесные значения в диапазоне температур, характерных для топочных камер пылеугольных котлов. Однако при этом требуется подвод к системе большого количества энергии извне (около 300 кДж/кг реакционной смеси). Для данных условий состояния \tilde{x}^{eq} с максимальными концентрациями NO располагаются на начальной поверхности энергии Гиббса (рис. 3, a).

Ввод в модель макрокинетических ограничений существенно сокращает область термодинамической достижимости для процессов образования оксидов азота (рис. 3, б). Даже учет простейшего механизма образования (по Зельдовичу) термических NO существенно приближает максимальные значения \tilde{x}^{ext} выбросов NO (кривая 2 на рис. 4) к фактическим (кривая 6). Согласно механизму Зельдовича из-за разных скоростей соответствующих реакций термические NO начинают образовываться после завершения процесса окисления органического вещества топлива (т.е. после достижения системой состояния \tilde{x}^{eq} , см. рис. 3, б). В этом случае область термодинамической достижимости для процесса образования NO ограничена ребром AB и кривой, соединяющей точки \tilde{x}^{eq} и \tilde{x}^{ext} .

Включение в модель расширенного механизма образования NO позволяет вплотную приблизиться к

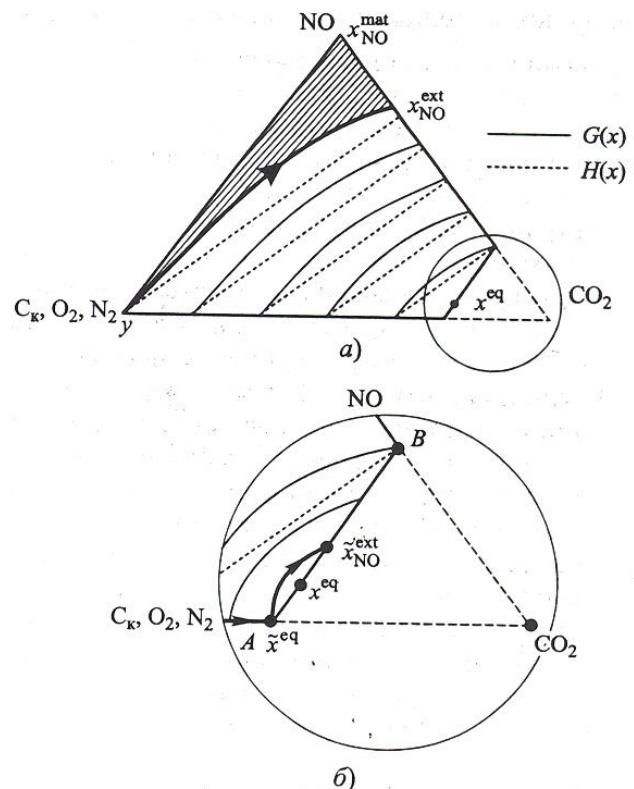


Рис. 3. К термодинамическому анализу образования NO при горении углерода.

C_K — конденсированный углерод; x_{NO}^{mat} — состояние с максимально возможным количеством NO в системе по условиям материального баланса (другие важные обозначения разъяснены в тексте)

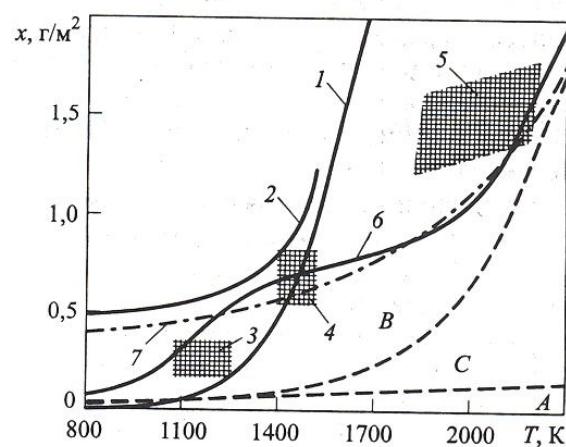


Рис. 4. Расчетные и фактические выходы NO при сжигании угля.

Расчетные выходы NO: 1 — равновесные; 2 — максимальные для механизма Зельдовича; 7 — максимальные для расширенного механизма.

Фактические выходы NO по разным технологиям сжигания: область 3 — сжигание угля в кипящем слое, область 4 — низкотемпературное сжигание бурых углей; область 5 — высокотемпературное сжигание каменных углей.

Фактические усредненные выходы для угольных котлов (кривая 6), при этом области: A — «быстрые» NO; B — «топливные» NO; C — «термические» NO

фактическим выбросам оксида азота в широком диапазоне температур (кривая 7 на рис. 4). Расширенный механизм был представлен в виде системы условий, отображающей лимитирующие стадии трех основных механизмов получения оксидов азота: топливных, тер-

мических и быстрых. Окончательная система неравенств, заменившая (7), приобрела вид:

$$x_{\text{NO}} \leq 2 \left[x_{\text{N}} \left(k_1 x_{\text{OH}} + k_2 y_{\text{O}_2} \right) \tau_f + k_3 x_{\text{O}} y_{\text{N}_2} \left(\tau_b - \tau_f \right) \right]; \quad (11)$$

$$x_{\text{N}} \leq N_{(\text{carbon})} k_{\text{N}}^{\text{daf}} K_f + \left(k_3 x_{\text{O}} y_{\text{N}_2} + k_4 x_{\text{CH}} y_{\text{N}_2} \right) \tau_D; \quad (12)$$

$$x_{\text{OH}} \leq \left(K_1 y_{\text{H}_2\text{O}} \right)^{0.5}; \quad x_{\text{O}} \leq \left(K_2 y_{\text{O}_2} \right)^{0.5}; \quad (13)$$

$$x_{\text{CH}} \leq H_{(\text{carbon})} k_{\text{CH}}^{\text{daf}} K_f, \quad (14)$$

где τ_b , τ_f и τ_D — времена прохождения реакционной смеси через топочное пространство, сгорания летучих и диффузии компонентов пиролиза с поверхности частицы угля в турбулентную реакционную область; k_1 , k_2 , k_3 и k_4 — константы скоростей реакций $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \rightarrow \text{NO} + \text{H}$, $\text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$, $\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{N}$, $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$; K_f — коэффициент, определяющий долю летучих веществ, которые переходят из угольной частицы в газовую фазу за время τ_D ; K_1 и K_2 — константы равновесия реакций $\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ и $\text{O} + \text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2$; $N_{(\text{carbon})}$ и $H_{(\text{carbon})}$ — количества азота и водорода в угле; $k_{\text{N}}^{\text{daf}}$ и $k_{\text{CH}}^{\text{daf}}$ — коэффициенты, зависящие от состава летучих.

Система (11)–(14) линейна относительно переменных x_j . При ее составлении одновременно учитывались различные механизмы образования оксидов азота, разные стадии горения (пиролиз, сгорание летучих, горение кокса), скорости химических реакций и процессов переноса (диффузии), особенности изменения быстрых и медленных переменных. Для анализа разных типов переменных на основе уравнений (11)–(14) фактически сочетались два из отмеченных выше способов формализации кинетических ограничений: использование интегралов уравнений кинетики и задание дополнительных ограничительных термодинамических соотношений для быстрых переменных. К последним в обсуждаемом примере отнесены x_{OH} и x_{O} .

Наблюдаемое в низкотемпературной области (ниже 1100 К) превышение расчетных выходов NO (кривая 7 на рис. 4) по сравнению с фактическими данными (кривая 6), видимо, объясняется тем, что в модели (11)–(14) не были учтены реакции NO с азотом восстановленных форм, таких как NH , NH_2 , NH_3 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 [23].

Изменение температуры относительно слабо сказывается на максимальных выходах NO (кривая 7), но чрезвычайно сильно на равновесных (кривая 1). С ростом температуры точка x^{eq} смещается к вершине NO быстрее, чем точки \tilde{x}^{ext} (см. рис. 3). Этим объясняется выявленный расчетами факт превышения равновесных концентраций (см. рис. 4, кривая 1) над экстремальны-

ми (см. рис. 4, кривая 7) и фактическими (см. рис. 4, кривая 6) при $T > 1500$ К.

Эффективность метода термодинамического моделирования

Представленный пример анализа процессов образования NO при горении угля демонстрирует потенциальные возможности термодинамических исследований с применением МЭПС. Возможность обойтись без использования специальных кинетических моделей и натурных экспериментов резко сократила трудоемкость проводимых исследований. Единое моделирование различных механизмов образования оксидов азота позволило избежать ситуаций, когда суперпозиция различных решений может оказаться неоднозначной.

При кинетическом моделировании необходимо детально описать каждую из трех основных стадий, составляющих суммарный процесс горения угля: пиролиз угля, горение летучих и горение кокса, — и объединить их материальным и энергетическим балансами. В МЭПС достаточно оценить только скорости лимитирующих стадий. Например, для учета пиролиза надо знать только скорость выхода летучих, для чего пригодны и в данном случае использовались полуэмпирические и эмпирические соотношения. Для кинетического описания пиролиза требуется иметь сведения не только о химическом механизме процесса, но и о диффузионных коэффициентах на поверхности угольной частицы и в поверхностном слое. О значениях этих коэффициентов можно только догадываться, поскольку их измерение и теоретическое описание исключительно сложны и ненадежны ввиду неоднородности поверхности угольной частицы и изменения ее в процессе горения. Таким образом, пиролиз кинетически описывается только грубыми эмпирическими (в лучшем случае — полуэмпирическими) соотношениями, которые справедливы лишь в узком интервале условий и не экстраполируются на другие случаи.

Для рассматриваемого примера описание горения летучих в МЭПС не потребовалось. Вектор \mathbf{x} содержал 68 компонентов, их число было ограничено только трудоемкостью подготовки исходных данных и принципиальной достижимостью желательной точности вычислений. В кинетической модели отсутствие определенности в составе летучих веществ делает невозможным 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.

С непреодолимыми пока трудностями связано и теоретическое кинетическое описание гетерогенного горения кокса. Оно включает математические выражения адсорбции молекул на поверхности, поверхностных реакций, десорбции продуктов реакций, диффузии сквозь поры и на поверхности частицы. Большинство этих процессов для кокса относительно мало изучены. Основным отличием поверхностных реакций от газофазных является необходимость привлечения для их описания понятий поверхностных активных центров и адсорбированных частиц. При этом различная природа активных центров (энергия дислокаций) приводит к необходимости рассматривать в кинетических моделях адсорб-

бированные на этих центрах одинаковые частицы как различные из-за разных констант поверхностных скоростей. В МЭПС таким частицам приписываются различные фазовые состояния, что приводит только к увеличению размерности векторов x и y , что для МЭПС при использовании современной вычислительной техники не является критичным. В отличие от констант скоростей поверхностных реакций, теоретический расчет которых представляет сложную проблему, а измерения имеют низкую воспроизводимость, определение термодинамических параметров, как уже отмечалось, возможно с достаточно высокой степенью точности.

Из-за невозможности построения строгой теоретической кинетической модели горения частиц угля, объединяющей все три основные стадии горения, широкое распространение находят эмпирические модели, основанные на выделении и экспериментальном изучении лимитирующих стадий. На основе таких моделей трудно делать какие-либо обобщающие выводы. Модель же экстремальных промежуточных состояний позволяет исследовать преобразования любого компонента во всей моделируемой системе в зависимости от разнообразных кинетических ограничений, записываемых достаточно просто даже для таких сложных процессов, как горение угля.

Преимущества моделирования на основе МЭПС рассмотренных процессов образования оксида азота по сравнению с использованием моделей неравновесной термодинамики оказываются еще более понятными и значительными, чем преимущества относительно кинетического анализа. Достаточно упомянуть лишь несколько обстоятельств. Незнание полного 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 многих процессов переноса найти формулы онсагеровских коэффициентов, например, для диффузии в многокомпонентной гетерогенной среде.

Таким образом, современные равновесные термодинамические модели и технологии их применения способны обеспечить успешное изучение сложных, в том числе и необратимых, явлений. Модели экстремальных промежуточных состояний позволяют количественно определять зоны термодинамической достижимости в рассматриваемых системах и отыскивать в их пределах экстремальные состояния с целевыми свойствами при наличии ограничений, линейных и нелинейных, различной природы. В результате стали возможными новые постановки задач и подходы к их решению. Оценки предельных показателей эффективности физико-химических процессов представляют практическую основу для формирования научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, направленных на создание принципиально новых и совершенствование существующих технологий в энергетике и других отраслях промышленности.

В то же время, раскрывая возможности равновесного термодинамического моделирования, авторы, конечно, не утверждают, что термодинамика сможет заме-

нить и сделать ненужными модели движения, определяющие скорость и время протекания процессов в физико-химических и технических системах. Кинетика остается важным элементом в проектировании и конструировании разнообразных технических объектов и изучении природы. Но области приложений равновесной термодинамики обязательно будут расширяться, и развитие технологии термодинамического моделирования должно стать одним из важных предметов научных исследований.

Список литературы

1. Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976.
2. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Синнерев, М.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. М.: Наука, 1982.
3. Термодинамические исследования процессов переработки и сжигания углей: Сб. науч. трудов. М.: ЭНИН, 1984.
4. Горбань А.Н. Обход равновесия: уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984.
5. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1986.
6. Shinnar R., Feng C.A. Structure of complex catalytic reactions // Industr. Engng Chem. Fundam. 1985. Vol. 24 № 2. P. 153—169.
7. Shinnar R. Thermodynamic analysis in chemical processes and reactor design // Chem. Engng Sci. 1988. Vol. 43. № 8. P. 2303—2318.
8. Feinberg M. On chemical kinetics of a certain class // Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. Vol. 46. № 1. P. 1—41.
9. Hildebrant D., Glasser D. Predicting phase and chemical equilibrium using the convex hull of the Gibbs energy // Chem. Engng J. (Lausanne). 1994. Vol. 54. № 3. P. 187—197.
10. Каганович Б.М., Филиппов С.П., Анциферов Е.Г. Эффективность энергетических технологий: термодинамика, экономика, прогнозы. Новосибирск: Наука, 1989.
11. Каганович Б.М., Филиппов С.П., Анциферов Е.Г. Моделирование термодинамических процессов. Новосибирск: Наука, 1993.
12. Каганович Б.М., Филиппов С.П. Равновесная термодинамика и математическое программирование. Новосибирск: Наука, 1995.
13. 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.
14. Thermodynamic equilibria and extrema analysis of attainability regions and partial equilibria / A.N. Gorban, B.M. Kaganovich, S.P. Filippov et al. Springer, 2006.
15. Каганович Б.М., Филиппов С.П. Анализ технических и экологических проблем энергетики методами равновесной термодинамики // Изв. РАН. Энергетика. 2000. № 6. С. 13—21.
16. Об осуществимости равновесий в процессах преобразования вещества и энергии / Б.М. Каганович, С.П. Филиппов, В.А. Шаманский, И.А. Ширкалин // Изв. РАН. Энергетика. 2004. № 5. С. 122—130.
17. Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А. Равновесное термодинамическое моделирование диссипативных макроскопических систем. Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2007.
18. Каганович Б.М., Меренков А.П., Балышев О.А. Элементы теории гетерогенных гидравлических цепей. Новосибирск: Наука. 1997.
19. Kaganovich B.M., Filippov S.P., Antsiferov E.G. Studies of the environmental pollution using thermodynamics // Intern. J. Energy, Environment, Economics. 1992. Vol. 2. № 1. P. 7—13.
20. Filippov S.P., Kaganovich B.M., Pavlov P.P. Thermodynamic modelling of nitrogen oxides formation during coal combustion / Intern. J. Energy, Environment, Economics. 1997. Vol. 6. № 1. P. 47—65.
21. Keiko A.V., Filippov S.P., Kaganovich B.M. Thermodynamic analysis of the secondary pollution of the atmosphere // Intern. J. Energy, Environment, Economics. 1997. Vol. 4. № 4. P. 247—260.
22. Боресков Г.К. Катализ: вопросы теории и практики: Избр. тр. / отв. ред. К.И. Замараев, Г.И. Панов. Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1987.
23. Варнатц Ю., Маас У., Дибл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ. М.: Физматлит, 2003.