

УДК 536.7:541.1:51.001.07

© 2000 г. КАГАНОВИЧ Б.М., ФИЛИППОВ С.П.

**АНАЛИЗ ТЕХНИЧЕСКИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ЭНЕРГЕТИКИ
МЕТОДАМИ РАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ**

Исследованы возможности оценки предельных технических и экологических характеристик энергетических технологий методами равновесной термодинамики. Обсуждены особенности используемых для получения такой оценки моделей экстремальных промежуточных состояний термодинамических систем (МЭПС). Эффективность МЭПС иллюстрирована на примерах анализа воздействия энергетики на атмосферу и образование оксидов азота при сжигании топлив.

1. Введение. Известно, что 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 теплоэнергетических установок. Выявленная из анализа идеально-термодинамического цикла тенденция повышения параметров рабочего тела господствует в энергетике уже более 150 лет.

Однако в современных условиях оценка перспективности новых способов производства энергии не может основываться только на исследовании термодинамических циклов. Прежде всего это относится к анализу эффективности схем прямого преобразования энергии (на солнечных электростанциях, в топливных элементах, МГД-генераторах). Для любого типа проектируемых установок теперь нужно иметь ясное представление об их возможном воздействии на окружающую среду как в условиях нормальной эксплуатации, так и в аварийных ситуациях. Уже на самых ранних стадиях проектирования желательно определить возможность возникновения в установке условий, опасных с точки зрения коррозии оборудования, пожаров, взрывов и т.д., которые в конечном счете будут осложнять ее эксплуатацию и снижать надежность.

Стремительное развитие компьютеров и методов вычислительной математики многократно расширяет возможности классической равновесной термодинамики в проведении требуемого разностороннего анализа энергетических технологий. Реализация этих возможностей связана с переходом от традиционных моделей конечных равновесий физико-химических и технических систем к моделям областей термодинамической достижимости, включающих все множество частичных равновесий, которые могут возникнуть на пути от исходного состояния системы к конечному (полному) равновесию.

Актуальность замены используемых моделей следует уже из того, что во многих современных технологических процессах целевые продукты отводятся на промежуточных стадиях. Есть все основания полагать, что количество подобных технологий, в том числе и в энергетике, будет возрастать. Этому способствуют прогресс в области катализа и распространение методов физического воздействия (радиационного, лазерного и др.) на химические процессы. С подобной же ситуацией образования искомых концентраций веществ в точках частичных равновесий приходится часто сталкиваться и при изучении поведения выбросов (отходов) энергетики в окружающей среде.

Теоретические исследования частичных равновесий (с введением понятия о них с помощью различных терминов) содержались уже в классических термодинамических работах Гиббса, Планка, Эйнштейна, Зоммерфельда. В "Статистической физике" Л. Ландау и Е. Лифшица была отмечена особенная важность таких равновесий для изучения химических систем, в которых реакции часто не доходят до конца.

В 80-е годы XX века анализ областей термодинамической достижимости использовался А.И. Горбанем, В.И. Быковым и Г.С. Яблонским [1, 2] для изучения особенностей уравнений химической кинетики. Детальное изложение проблемы содержится в [1], где были выявлены возможные эффекты на пути систем к конечному равновесию, в частности эффект образования сверхравновесных концентраций веществ. Ряд работ в этом направлении выполнен за рубежом (см., например, [3, 4]).

Авторами данной работы модели областей достижимости и частичных равновесий использованы непосредственно для определения результатов разнообразных технологических и природных процессов [5–7].

При этом в качестве аппарата моделирования было выбрано математическое программирование (МП) – современная теория решения экстремальных задач. Известным достоинством экстремальных методов при решении физических и физико-технических проблем является их приспособленность к варьированию пространства переменных. По сравнению с применением замкнутых систем уравнений, использование экстремальных моделей позволяет легко менять размерность задачи и включать в ее условия различные ограничения на изменения значений переменных.

При формулировке на языке МП возникающих перед исследователем проблем открываются дополнительные возможности. Дело в том, что в МП интенсивно развиваются методы, предназначенные для поиска решений в допустимой области, определяемой в общем случае системой равенств и неравенств. Такое разнообразие способов задания ограничений обеспечивает достаточно полный учет особенностей исследуемых объектов.

Основной вклад в решение возникших при моделировании частичных равновесий методами МП математических проблем внес Е.Г. Анциферов.

2. Модель экстремальных промежуточных состояний (МЭПС). Модель, которой авторы дали такое название, явилась их основным инструментом при термодинамическом анализе энергетических задач. Для фиксированных температуры (T) и давления (P) она имеет вид

найти

$$\max \left(F(x, y) = \sum_{j \in J^{ext}} c_j x_j / \sum_{j \in J^o} g_j x_j \right) = F(x^{ext}, y^{ext}) \quad (1)$$

при условиях

$$\sum_{j=1}^l M_j y_j = 1, \quad (2)$$

$$AX = b(Y), \quad (3)$$

$$AY = b(Y), \quad (4)$$

$$\alpha_k \sum_{j \in J_k} y_j \leq y_k \leq \beta_k \sum_{j \in J_k} y_j, \quad k \in K \quad (5)$$

$$D_t(y) = \{x : G(x^{eq}) \leq G(x) \leq G(y); G(x') \geq G(x'')\}, \quad (6)$$

$$G(x) = \sum_{j=1}^n G_j(x) x_j, \quad (7)$$

$$\Psi(x) \geq 0, \quad (8)$$

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

где $X = (x_1, \dots, x_n)^T$ – вектор количеств молей компонентов реакционной смеси; $Y = (y_1, \dots, y_l)^T$ – вектор количеств молей исходных реагентов, $Y \subset X$; J^{ext} – набор индексов компонентов, экстремальную концентрацию смеси которых мы хотим определить; c_j – коэффициент, ранжирующий вредность (или другое свойство) j -го компонента вектора X ; J^o – набор индексов исходных компонентов, эффективность использования которых нас интересует; g_j – коэффициент, ранжирующий ценность j -го исходного реагента, $g_j \geq 0$; M – мольная масса; $A - m \times n$ – матрица содержаний элементов в компонентах смеси; α и β – коэффициенты; K – индекс неравенства (равенства); k – набор индексов исходных реагентов, на количества которых накладываются ограничения; J_k – набор индексов исходных реагентов, учитываемых в K -м ограничении; $D_i(Y)$ – область (множество) термодинамической достижимости из исходного состояния; G и G_j – энергии Гиббса соответственно смеси и моля ее j -го компонента, x^{eq} и x^{ext} – составы смеси в точках соответственно конечного равновесия и частичного равновесия, отвечающего максимуму целевой функции F при фиксированном Y ; X' и X'' – точки, расположенные на термодинамически допустимых путях в пространстве составов, причем X' – по ходу движения системы располагается раньше, чем X'' ; Y^{ext} – состав исходных реагентов, соответствующий наибольшему значению X^{ext} .

Вид целевой функции (1) обусловлен тем обстоятельством, что при переменном Y нас часто может интересовать эффективность использования не исходной смеси реагентов в целом, а лишь ее отдельных компонентов. Например, при изучении процессов горения важнее оценить возможности экономного использования дефицитного топлива, чем воздуха. Когда различия в ценности исходных компонентов несущественны, $\Sigma g_j y_j$ можно принять равной единице, т.е. перейти к использованию линейной целевой функции. Возможен и переход от задачи максимизации к задаче минимизации (замены в (1) символа \max на \min), например в случае поиска минимально возможной концентрации образующихся в ходе изучаемого процесса вредных веществ.

С помощью уравнения (2) количества исходных реагентов нормируются относительно единицы их массы. Матричные уравнения (3) и (4) выражают условие сохранения количеств молей элементов для каждого из варьируемых значений Y . Неравенствами (равенствами) (5) определяются допустимые соотношения между значениями различных компонентов вектора Y .

Выражение (6) представляет описание области термодинамической достижимости при фиксированном значении Y . Приведенные внутри фигурных скобок в правой части этого выражения неравенства являются ограничениями на монотонность изменения энергии Гиббса. Выбор формул для вычисления отдельных слагаемых под знаком суммы в равенстве (7) зависит от исходных физических предпосылок о свойствах рассматриваемой системы.

С помощью неравенства (равенства) (8) в общем виде описываются нетермодинамические ограничения, которые определяются постановкой задачи и могут отражать самые разнообразные физические особенности изучаемого процесса (условия кинетики, массо- и теплообмена и др.).

Уже из приведенного описания МЭПС можно увидеть ее принципиальные преимущества по сравнению с традиционными моделями конечных равновесий.

Во-первых, вместо поиска единственной точки X^{eq} в процессе оптимизации оказывается возможным просматривать все множество $D_i(Y)$, что позволяет включать в область приложений равновесной термодинамики многие технологические и природные процессы, в которых конечные равновесия по условиям кинетики не достигаются.

Во-вторых, непосредственно в ходе расчетов наряду с экстремальными значениями соответствующих термодинамических функций определяются значения в наибольшей мере интересующих исследователя величин, например экстремальных концентраций образующихся в изучаемом процессе полезных или вредных веществ.

В-третьих, варьируя вид ограничения (8), можно учитывать при проведении

термодинамического анализа влияние различных по физической и математической природе нетермодинамических факторов. Так, например, можно формально описать область изменения нефиксемых параметров, ограниченное, по условиям диффузии, участие в реакциях отдельных компонентов смеси; обязательность включения в механизм химического процесса некоторых стадий и другие особенности решаемой задачи.

В-четвертых, варьирование и формализованный поиск экстремального значения Y позволяют определять и во многих случаях объяснять влияние исходного состава реагентов на конечные результаты процессов.

Построение на основе МЭПС работоспособных вычислительных методов и алгоритмов и их корректное применение в анализе реальных объектов прежде всего требуют выявления основных математических особенностей модели (1)–(9). Ключевой здесь является проблема сведения этой модели к задачам выпуклого программирования (ВП), которые в связи с однозадачностью решаются значительно легче многоэкстремальных задач вогнутого программирования. В [6, 7] было показано, что в большинстве практически важных случаев такое сведение осуществимо. Исключение составляет упомянутая выше задача минимизации целевой функции (1), которая относится к классу многоэкстремальных задач вогнутого программирования.

Однако и при корректной формулировке МЭПС как модели ВП поиск частичных равновесий с экстремальными концентрациями каких-либо веществ часто сопровождается серьезными вычислительными трудностями. Одна из них определяется неявной формой ограничений типа (6) на монотонности изменения термодинамических функций, что не позволяет использовать известные алгоритмы решения канонической задачи ВП.

Специфическая трудность возникает при термодинамическом анализе экологических проблем, когда разброс значений искомых переменных может составлять десять–двадцать порядков и более. Ведь некоторые вредные вещества оказываются опасными при их крайне ничтожных долях в окружающей среде.

Первую из отмеченных проблем удалось решить Е.Г. Анциферову с помощью двухэтапной схемы вычислений: определения оптимального уровня термодинамической функции (при t и $p = \text{const}$ $G = G(X^{ext})$) на первом этапе и нахождения точки X^{ext} на поверхности этого уровня на втором [6, 7]. С проблемой большого разброса значений переменных сумел справиться наш коллега И.А. Ширкалин, переходя на заключительной стадии вычислений (при приближении к нулю значений ряда переменных) от ранее используемых для реализации МЭПС алгоритмов к базовому методу Ньютона [8].

Успешное решение возникающих вычислительных проблем позволило общую модель (1)–(9) и реализующие ее алгоритмы конкретизировать применительно к исследованию различных типов систем и процессов. К настоящему времени предметом моделирования на основе МЭПС стали физико-химические системы, которые могут включать идеальную газовую fazу; реальные газы, подчиняющиеся какому-либо двухпараметрическому уравнению состояния; плазму, состоящую из нейтральных активных частиц (радикалов), ионов и электронного газа; конденсированные чистые вещества; идеальные растворы нейтральных веществ и разбавленные растворы электролитов; идеальный поверхностный газ (идеальный двумерный газ сорбируемых веществ на поверхности адсорбента); вещества в коллоидном (мелкодисперсном) состоянии, поверхности частиц которых находятся под действием сил поверхностного напряжения.

Специфический объект изучения составляют многоконтурные гидравлические системы с многофазными химически реагирующими потоками.

Модели перечисленных систем видоизменялись для различных сочетаний фиксируемых параметров: температуры и объема, температуры и давления, энтропии и объема, энтропии и давления, внутренней энергии и объема, энтальпии и давления.

Созданы модификации МЭПС, предназначенные для исследования пространственно-

неоднородных структур [9, 10]. Объектами их приложений могут стать, например, расчеты распределения вредных веществ в вертикальном направлении в атмосфере, горения топлив в факельных топках крупных котлоагрегатов и в слоевых топках и др. В этих моделях ограничения вида (6) задаются для каждой из зон общего объема изучаемой системы.

Был разработан вариант МЭПС, связанный с изменением пространства переменных, переходом от концентраций веществ к степеням полнот (мерам) реакций (ξ) [10]. Конечно, модель с переменными ξ значительно труднее использовать для расчетов систем большой размерности, чем модель (1)–(9). Это связано с тем, что задание списка (механизма) реакций неизмеримо сложнее задания списка возможных реагентов. Так, в реакциях горения угля число элементарных стадий может составлять многие сотни и даже тысячи, и возможность получения полной информации об этих стадиях для реальных топочных устройств представляется весьма сомнительной.

Однако с моделью с переменными ξ можно связывать надежды на ее эффективное применение при исследовании механизмов химических процессов. Построение избыточного списка реакций и автоматическое выбрасывание лишних в ходе поиска $X^{ext} = f(\xi)$ определяет механизм, оптимальный в отношении максимизации выхода заданного набора веществ. Можно задавать механизмы, соответствующие различным катализаторам, и сопоставлять эффективность последних по достигаемым X^{ext} . Разумеется, при изучении реальных объектов элементарные стадии приходится заменять сложными реакциями.*

Одним из направлений в моделировании областей термодинамической достоверности и частичных равновесий стало создание моделей многоконтурных гидравлических систем, в том числе с многофазными химически реагирующими потоками на ветвях [6, 7, 9–11].

Сложные однофазные гидравлические системы (тепло- и газоснабжения городов, вентиляции зданий, охлаждения технологических установок и др.) обычно рассчитываются подобно электрическим цепям на основе замкнутой системы уравнений законов Кирхгофа или предложенного Максвеллом метода узловых потенциалов. Однако для описания потокораспределения и в таких системах может оказаться полезным применение экстремальных моделей, например в случаях регулирования расходов, давлений и действующих напоров, создаваемых нагнетателями. Это ясно из приведенной во введении краткой характеристики достоинств таких моделей. Термодинамика же необходима для обоснования используемых критериев экстремальности и выбора исходных физических предпосылок в целом.

Обязательным применением термодинамического подхода становится анализ потокораспределения в многоконтурных гетерогенных системах. Примерами задач, которые сводятся к расчетам таких систем, служат исследования гидравлических режимов протяженных паропроводов, химических реакторов, установок для сжигания и удаления производственных отходов, сетей для транспорта углеводородных топлив. Во всех перечисленных системах возможно образование нескольких фаз, а химические реакции (когда они имеют место) могут не доходить до конца. Следовательно, для анализа таких систем должны использоваться модели частичных равновесий.

3. Примеры применения моделей экстремальных промежуточных состояний. За более чем десятилетний период термодинамических исследований в Институте систем энергетики им. Л.А. Мелентьева (ИСЭМ) СО РАН накоплен достаточно большой опыт анализа с помощью МЭПС различных энергетических задач: оценки предельных технических и экологических характеристик различных технологий переработки твердых топлив [5–7], выяснения условий образования основных вредных веществ в факельных и слоевых топках котлоагрегатов и печах [7, 12], изучения поведения вредных выбросов энергетики в атмосфере [7, 13, 14].

Здесь мы кратко рассмотрим два примера практического использования МЭПС: анализ процессов образования оксидов азота при горении угля и исследование загрязнения атмосферы антропогенными выбросами.

Первый пример наряду с его очевидной практической значимостью интересен и тем, что он позволяет сопоставить результаты термодинамического анализа с многочисленными экспериментальными данными и результатами теоретических исследований с помощью кинетических моделей. Такое сопоставление выявляет то новое знание, которое дает непосредственно термодинамика.

Авторами был выполнен анализ процессов образования термических, топливных и быстрых оксидов азота. При этом основные усилия были направлены на изучение зависимостей концентраций NO_x от а) термодинамических параметров; б) состава реагирующей смеси; в) механизма процесса и г) условий тепло- и массообмена.

Использованная модель горения включала 200 реагентов (компонентов вектора), образованных 12 химическими элементами. Уголь (канко-ачинский) был представлен органической и минеральной частями. В состав вектора X включены 50 газообразных и конденсированных соединений азота, а также соединения серы, углеводороды, тяжелые металлы и др. Прежде всего были изучены зависимости равновесного выхода NO от коэффициента избытка воздуха α и температуры горения. Результаты расчета показали, что из оксидов азота в продуктах сгорания при $\alpha > 1$ превалирует NO , выход которого наиболее сильно зависит от t . В области $\alpha < 1$ выход NO значительно сокращается, но при этом многократно возрастает образование CO и других продуктов неполного горения (в частности, углеводородов), многие из которых экологически более опасны, чем NO . Качественно такие выводы подтверждают известные факты, но количественно термодинамика позволила представить достаточно полную картину конкуренции различных вредных веществ. Детально эта картина описана в [7, 12]. В данном тексте плодотворность выполненного анализа поясним с помощью рисунка *a* и *b*.

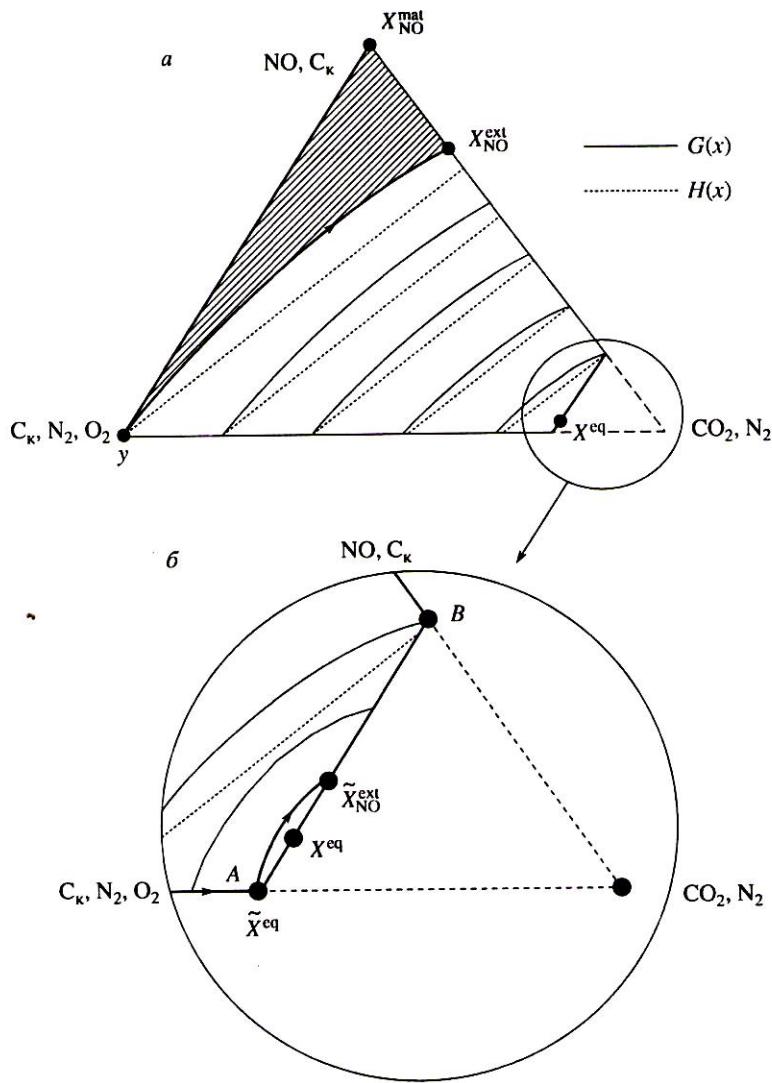
На рисунке, *a* изображена одна из граней многогранника материального баланса, описываемого уравнением (3) и неравенствами (9), а на рисунке *b* – часть этой грани, прилегающая к вершине $\{\text{CO}_2, \text{N}_2\}$. На плоскости многогранника (в данном случае треугольника) нанесены линии постоянных энергии Гиббса $G(X)$ и энталпии $H(X)$ и затушевана зона термодинамической недоступности из исходного состояния Y (вершина $\{\text{C}, \text{N}_2, \text{O}_2\}$). Вершина $\{\text{NO}, \text{C}\}$ (состояние $x_{\text{NO}}^{\text{mat}}$) соответствует максимально достижимой концентрации NO по условиям материального баланса без учета ограничения на монотонное невозрастание функции $G(x)$.

Точка $\tilde{x}_{\text{NO}}^{\text{ext}}$ на рисунке *b* обозначает максимальную концентрацию термических оксидов (NO) азота при условии, что они образуются по механизму Я.Б. Зельдовича (сначала окисляется органическое вещество топлива и только после этого начинается окисление азота воздуха).

Точки x^{eq} и \tilde{x}^{eq} представляют частичные равновесия, относящиеся соответственно к окончанию горения органической массы угля и равновесной смеси оксидов углерода и термических оксидов азота. Точка $x_{\text{NO}}^{\text{ext}}$ представляет максимально достижимую концентрацию NO при наличии ограничений материального баланса (3) и второго закона термодинамики (6) и при отсутствии запретов на механизм реакций. Эта концентрация является наибольшей теоретически возможной суммой термических и быстрых оксидов азота.

Из рисунка видно, что с помощью МЭПС можно, во-первых, оценить изменения диапазона концентраций оксидов азота в зависимости от организации процесса горения и, во-вторых, углубить понимание закономерностей этих изменений.

Второй пример – анализ процессов загрязнения атмосферы наряду со своей теоретической и практической значимостью интересен и потому, что относится к "недозволенной" области приложений термодинамики. Ведь процессы в атмосфере, по сравнению с большинством технологических и многими природными, протекают при низких температурах, отличаются исключительно малыми скоростями и не достигают точки конечного равновесия. Отсюда становится понятным, почему многие специалисты считают термодинамику принципиально неприменимой в химии атмосферы.



К термодинамическому анализу образования NO в системе $\{C_k, O_2, N_2, NO, CO_2\}$, $T = 1500$ К, $P = 0,1$ МПа

С помощью МЭПС уже удалось приобрести некоторый опыт в анализе "не относящихся" к предмету термодинамики задач: установления зависимостей между концентрациями первичных и вторичных загрязнителей [14], образования водных растворов вредных веществ в капельках тумана и на поверхности аэрозолей, распределения вредных веществ в вертикальном воздушном столбе [9] и др.

Возможности термодинамического анализа процессов загрязнения атмосферы проиллюстрируем с помощью таблицы, представляющей фрагмент табличного описания результатов одного из расчетов, в котором учитывались возможности образования в атмосфере 144 вторичных загрязнителей.

Содержащиеся в таблице данные согласуются или по крайней мере не противоречат имеющимся сведениям о загрязнении атмосферы. Так, равновесная концентрация водяного пара практически совпадает с определяемой по известной Hd -диаграмме

Результаты расчета экстремальной концентрации HNO_3 в атмосфере (температура 298 К, давление 0,1 МПа; $\max(\text{HNO}_3)$)

Вещество	Стандартная энергия Гиббса, Дж/моль	Состояние, моль/кг		
		начальное (Y)	равновесное (X^{eq})	экстремальное (X^{ext})
Азот (N_2)	-57072	26,59	26,59	26,59
Кислород (O_2)	-61110	7,132	7,131	7,110
Аргон (Ar)	-46110	0,318	0,318	0,318
Водяной пар (H_2O)	-298051	0,763	0,764	0,756
Углекислый газ (CO_2)	-457182	$1,124 \cdot 10^{-2}$	$1,182 \cdot 10^{-2}$	$1,182 \cdot 10^{-2}$
Метан (CH_4)	-130107	$5,448 \cdot 10^{-4}$	-	-
Водород (H_2)	-38905	$1,873 \cdot 10^{-4}$	-	-
Моноксид углерода (CO)	-169407	$3,405 \cdot 10^{-5}$	-	-
Пероксид водорода (H_2O_2)	-205732	$3,405 \cdot 10^{-7}$	-	-
Формальдегид (HCHO)	-181094	$3,405 \cdot 10^{-7}$	-	-
Метилхлорид (CH_3Cl)	-151790	$2,384 \cdot 10^{-7}$	-	-
Хлорводород (HCl)	-147978	$3,405 \cdot 10^{-10}$	$5,584 \cdot 10^{-8}$	$3,689 \cdot 10^{-8}$
Хлор (Cl_2)	-66450	-	$9,143 \cdot 10^{-8}$	$1,009 \cdot 10^{-7}$
Нитрозилхлорид (ClNO)	-25236	-	$3,740 \cdot 10^{-16}$	$2,451 \cdot 10^{-18}$
Нитрилхлорид (ClNO_2)	-68590	-	$2,961 \cdot 10^{-14}$	$1,958 \cdot 10^{-14}$
Хлорсульфокислота (HSO_3Cl)	-642348	-	-	$9,725 \cdot 10^{-20}$
Аммиак (NH_3)	-103351	$3,405 \cdot 10^{-7}$	-	-
Оксид диазота (N_2O)	16072	$1,022 \cdot 10^{-7}$	-	-
Оксид азота (NO)	28487	$3,405 \cdot 10^{-8}$	$6,129 \cdot 10^{-15}$	-
Диоксид азота (NO_2)	-37345	$1,022 \cdot 10^{-7}$	$4,235 \cdot 10^{-9}$	$4,223 \cdot 10^{-9}$
Пентоксид диазота (N_2O_5)	-92682	-	-	-
Азотистая кислота (HNO_2)	-154133	-	$9,925 \cdot 10^{-13}$	$9,853 \cdot 10^{-13}$
Азотная кислота (HNO_3)	-213410	-	$4,865 \cdot 10^{-8}$	$1,660 \cdot 10^{-2}$
Карбонилсульфид (COS)	-210718	$1,702 \cdot 10^{-7}$	-	-
Сероводород (H_2S)	-81917	$1,702 \cdot 10^{-8}$	-	-
Сероуглерод (CS_2)	45828	$6,810 \cdot 10^{-9}$	-	-
Диметилсульфид ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$)	-122714	$3,405 \cdot 10^{-10}$	-	-
Диоксид серы (SO_2)	-370743	$3,405 \cdot 10^{-8}$	-	-
Триоксид серы (SO_3)	-472315	-	$1,009 \cdot 10^{-14}$	$1,027 \cdot 10^{-14}$
Серная кислота (H_2SO_4)	-821886	-	$2,353 \cdot 10^{-7}$	$2,353 \cdot 10^{-7}$

Л.К. Рамзина, концентрация диоксида азота значительно превосходит концентрацию моноксида азота, в число вторичных загрязнителей входят известные компоненты кислотных дождей H_2SO_4 и HNO_3 . Подобные согласования были достигнуты и во многих других выполненных авторами расчетах.

К одному из результатов, полученных в ходе термодинамического анализа атмосферных процессов, можно отнести установление факта значительно большей экологической опасности вторичных загрязнителей (бенз(а)пирена, гидразина, диоксида азота и др.) по сравнению с опасностью способствующих их образованию первичных загрязнителей, выбрасываемых энергоустановками (метана, моноксида углерода, моноксида азота и др.) [14].

Выводы. 1. Моделирование областей термодинамической достижимости и частичных равновесий, конечно, находится еще на начальной стадии развития. Предстоят дальнейшие исследования, уточняющие взаимосвязи между моделями равновесной термодинамики и моделями макроскопической кинетики и раскрывающие возможности их совместного использования. В будущем, бесспорно, обнаружатся как ранее непредвиденные проблемы применения изложенного подхода, так и еще неясные сегодня достоинства. Однако приобретенный опыт моделирования частичных равновесий и со-

временные возможности компьютеров позволяют надеяться, что, наряду с развитием таких фундаментальных научных направлений, как синергетика, неравновесная термодинамика и неравновесная кинетика, должен наступить новый виток и в развитии моделей и методов классической равновесной термодинамики.

2. Применение новых термодинамических методов значительно обогащает возможности прогнозного анализа развития энергетики и энергетической техники, помогает всесторонне оценивать экологические и экономические последствия наших сегодняшних решений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбань А.Н. Обход равновесия: уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ. Новосибирск: Наука, 1984. 226 с.
2. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986. 320 с.
3. Feinberg M. On chemical kinetics of a certain class // Arch Rat. Mech. Anal. 1972. V. 46. № 1. P. 1–41.
4. Hildebrandt D., Glasser D. Predicting phase and chemical equilibrium using the convex hull of the Gibbs energy // Chem. Eng. J. (Lausanne). 1994. V. 54. № 3. P. 187–197.
5. Каганович Б.М., Филиппов С.П., Анциферов Е.Г. Эффективность энергетических технологий: термодинамика, экономика, прогнозы. Новосибирск: Наука, 1989. 256 с.
6. Каганович Б.М., Филиппов С.П., Анциферов Е.Г. Моделирование термодинамических процессов. Новосибирск: Наука, 1993. 101 с.
7. Каганович Б.М., Филиппов С.П. Равновесная термодинамика и математическое программирование. Новосибирск: Наука, 1995. 236 с.
8. Ширкалин И.А. Решение задачи выпуклого программирования с большим разбросом значений переменных. Препринт № 1. Иркутск: СЭИ СО РАН, 1997. 22 с.
9. Каганович Б.М., Меренков А.П., Балышев О.А. Элементы теории гетерогенных гидравлических цепей. Новосибирск: Наука, 1997. 120 с.
10. Каганович Б.М., Филиппов С.П., Павлов П.П. Термодинамическое моделирование на графах. Препринт № 18. Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 1998. 30 с.
11. Каганович Б.М., Меренков А.П., Сумароков С.В., Ширкалин И.А. Потокораспределение в сетях и экстремальные принципы механики и термодинамики // Изв. РАН. Энергетика. 1995. № 5. С. 107–115.
12. Filippov S.P., Kaganovich B.M., Pavlov P.P. Thermodynamic modelling of nitrogen oxides formation during coal combustion // Int. J. Energy, Environment, Economics. 1997. V. 6. № 1. P. 47–66.
13. Kaganovich B.M., Filippov S.P., Antsiferov E.G. Studies of the environmental pollution using thermodynamic models / Int. J. Energy, Environment, Economics. 1992. V. 2. № 1. P. 7–13.
14. Keiko A.V., Filippov S.P., Kaganovich B.M. Thermodynamic analysis of secondary pollution of the atmosphere // Int. J. Energy, Environment, Economics. 1997. V. 4. № 4. P. 247–260.

Иркутск

Поступила в редакцию
24.IV.2000