



Сукин И.А., Балунов А.И., Цирлин А.М.

**МЕТОДЫ НЕОБРАТИМОЙ  
ТЕРМОДИНАМИКИ В ЗАДАЧАХ  
СИНТЕЗА СИСТЕМ ТЕПЛООБМЕНА  
И РАЗДЕЛЕНИЯ**

Москва  
2021

УДК 544.3  
ББК 22.317я73  
С89

**Сукин И.А., Балуннов А.И., Цирлин А.М.** Методы необратимой термодинамики в задачах синтеза систем теплообмена и разделения. М: РАН. — 2021 — 358 с.

ISBN 978-5-907366-15-2

Книга посвящена методам оптимизационной термодинамики необратимых процессов и их использованию в задачах синтеза систем теплообмена и разделения. Приведены общие условия, при которых термодинамическому процессу, имеющему заданную интенсивность, соответствуют минимальные потери энергии, связанные с его необратимостью. Эти результаты позволяют получить оценки эффективности термодинамических процессов с заданной или максимально возможной интенсивностью потоков, учитывающие вид уравнений кинетики, коэффициенты тепло- и массопереноса, а значит, и размеры аппаратов, от которых эти коэффициенты зависят. Предложены алгоритмы синтеза многопоточных систем теплообмена для различных вариантов постановок этих задач. Построены множества допустимых режимов для систем разделения, использующих тепловую и механическую энергию. Рассмотрена задача о выборе порядка разделения многокомпонентных смесей. Показано, как необратимость теплообмена с источниками влияет на возможности тепловых и холодильных машин. Исследованы мембранные системы и диффузионные машины.

Книга может служить учебным пособием для студентов, изучающих курс «Термодинамики необратимых процессов», она предназначена также специалистам, специализирующимся на применении методов оптимального управления к необратимым термодинамическим процессам и основанным на них технологиям.

ISBN 978-5-907366-15-2

© Сукин И.А., Балуннов А.И., Цирлин А.М., 2021

# СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . .	4
ВВЕДЕНИЕ . . . . .	6
1 Математические модели термодинамики и термодинамические балансы . . . . .	13
2 Процессы минимальной диссипации . . . . .	52
3 Термодинамический анализ и предельные возможности теплообменных систем . . . . .	110
4 Предельные возможности тепломеханических систем . .	187
5 Процессы массопереноса и системы разделения . . . . .	255
ПРИЛОЖЕНИЕ. Методы оптимизации . . . . .	336
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ . . . . .	344
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ . . . . .	345

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В 1824 году вышла небольшая брошюра Сади Карно, в которой он решал задачу о превращении тепловой энергии в работу. Карно показал, что коэффициент преобразования единицы тепловой энергии в работу ограничен, причем эта граница зависит от того, какую температуру имеет источник, отдающий теплоту, и какова температура другого источника, которому рабочее тело машины часть полученной энергии должно отдать. Удивительно, что решение этой задачи было получено. Ведь Карно не знал закона сохранения энергии, не знал, что такое абсолютная температура (ее связь с температурой в градусах Цельсия была найдена потом как следствие из результата Карно). Он не ставил задачу математически строго, а решал ее на уровне интуиции, представляя поток теплоты как аналог потока жидкости «теплорода».

При точной постановке о максимуме КПД тепловой машины, в которой одной из переменных является длительность цикла контакта рабочего тела с источниками, выясняется, что максимума в такой задаче не существует, а найденный Карно предельный КПД представляет собой точную верхнюю грань, супремум, к которой стремится КПД, когда длительность цикла сколь угодно велика. Отметим, что в обратной задаче — превращения работы в теплоту ответ совершенно не зависит от температуры: «чтобы получить теплоту для нагрева одного кубического сантиметра воды на один градус Цельсия нужно затратить работу, равную 4,1868 Дж.»

Результат Карно стал основополагающим для развития термодинамики. На нем базируется второй закон термодинамики и такое важное понятие, как энтропия. В течение многих лет термодинамика преимущественно исследовала процессы, протекающие в равновесных системах сколь угодно медленно. Их можно было без затрат энергии извне провести в обратном направлении. При этом не ставились задачи такого типа:

1. Какова величина целевого потока технологического процесса при заданных размерах аппаратов, в которых этот процесс реализуется?
2. Каков КПД тепловой машины или другой технологии, понимаемый как отношение потока продукта к потоку затраченной энергии, и как этот КПД зависит от величины целевого потока?
3. Как эти показатели зависят от размеров аппарата и от формы кинетики тепло-, массообменных процессов и химических реакций?
4. Как выглядит граница множества реализуемых режимов процесса в плоскости производительность—затраты сырья?

5. Каким условиям должен удовлетворять термодинамический процесс, имеющий при заданной интенсивности потоков минимальные потери энергии из-за необратимости?

С развитием атомной энергетики, когда при огромных вложениях в оборудование, затраты на топливо были значительно меньше, чем на тепловых электростанциях, задача о цикле тепловой машины, соответствующем максимальной мощности, стала очень актуальной. И хотя эта задача ставилась еще в 18 веке, ее решение И.И. Новиковым в 1953 г. и несколько позже – Курзоном и Альбурном имело большой резонанс и послужило толчком к развитию нового направления в термодинамике, получившего название «Оптимизационной термодинамики» или «Термодинамики при конечном времени». Первоначально предметом исследований в этом направлении были тепловые и холодильные машины, затем та же методология была использована для процессов разделения, процессов теплообмена, химических реакторов и др.

В книге основное внимание уделено применению методов оптимизационной термодинамики к системам теплообмена и разделения. Показано, что они позволяют построить множество реализуемости таких систем, найдя пределы для необратимости протекающих в них процессов.

Некоторые публикации авторов, вошедшие в книгу, написаны совместно с профессорами С. Синютичем (Польша), П. Саламоном и С. Берри (США), К.Х. Хоффманом (ФРГ), В. Казаковым (Австралия) и Б. Андресеном (Дания). Всем им авторы выражают глубокую благодарность. Инициатором развития оптимизационной термодинамики в России был Лев Ильич Розоноэр, чьи работы определили ее методологию.

Авторы выражают свою глубокую признательность М.А. Нуцковой за огромную работу по редактированию и подготовке текста к изданию.

## ВВЕДЕНИЕ

В природе имеется много систем, состоящих из большого числа взаимодействующих друг с другом элементов. Каждым из таких элементов нельзя управлять и наблюдать его состояние. Элементы подобных систем образуют микроуровень. Управление же системами возможно посредством изменения условий на макроуровне, влияющих на все множество элементов. Такие системы называют *макроуправляемыми* системами или просто *макросистемами*.

Классическим и наиболее изученным примером макросистем являются термодинамические системы, состоящие из большого числа молекул. Такие макропеременные, как температура, давление, состав, отражают средние по ансамблю молекул характеристики системы. Поведение термодинамических систем на микроуровне изучает статистическая физика, связывающая это поведение с характеристиками макросистемы. Термодинамика же изучает наблюдаемые *феноменологические* закономерности поведения макросистем.

Другим примером макросистем являются экономические системы, состоящие из большого числа элементарных экономических агентов — участников экономического взаимодействия. Микроэкономика изучает наблюдаемые закономерности взаимодействия экономических подсистем, обмена товарами и услугами. Управление микроэкономическими системами возможно только на макроуровне посредством изменения тех или иных условий (налоги, таможенные сборы, ...), общих для всех элементарных экономических агентов.

Еще один пример — сегрегированные системы [180], т.е. системы, состоящие из множества агрегатов, погруженных в общую для них среду. Скорость изменения состояния каждого из агрегатов зависит от его текущего состояния, некоторого индивидуального параметра и состояния среды, которое, в свою очередь, изменяется под влиянием среднего по ансамблю воздействия со стороны агрегатов. Пример подобной системы — сушка частиц (агрегатов) в кипящем слое. Средой здесь является сушильный агент, температура и влажность которого — макропеременные — усредненно зависят от кинетики сушки отдельных агрегатов, индивидуальных параметров агрегата — начального размера и времени пребывания частицы в аппарате. Управлять можно расходом, входной температурой сушильного агента и расходом частиц. Все эти воздействия влияют на усредненные по множеству агрегатов характеристики процесса. Вектор индивидуальных пара-

метров (размеров, состава...) является случайным, известно его распределение по множеству агрегатов на входе в аппарат.

Сегрегированными являются процессы кристаллизации и растворения, химические реакции, протекающие в вязких средах, и пр. Близки к сегрегированным и социально-экономические модели, в которых в качестве агрегатов фигурируют семейные ячейки, влияющие друг на друга через общую социально-экономическую среду.

В качестве макросистем рассматривают системы эволюции городов, миграции населения и др. Во всех этих системах управление возможно лишь на макроуровне.

Перечислим некоторые общие особенности макросистем.

1. Связь между макро- и микропеременными реализуется через операцию усреднения по множеству микроэлементов.

2. Переменные, характеризующие макросистемы, делятся на две категории: *интенсивные* и *экстенсивные*. Первые из них (температура, давление, состав, цены) не изменяются при слиянии нескольких идентичных друг другу подсистем, а вторые (объем, энергия, запас ресурсов) при одинаковых значениях интенсивных переменных подсистем пропорциональны числу подсистем.

3. При объединении макросистем с отличающимися интенсивными переменными в условиях изоляции от окружения в системе происходят процессы, приводящие к выравниванию значений интенсивных переменных. Эти процессы протекают самопроизвольно и никак не влияют на состояние внешней среды, окружающей подсистемы.

Обратный процесс разделения однородной системы на подсистемы с разными значениями интенсивных переменных невозможен без изменений, вносимых в окружающую среду (затрат внешней энергии). Таким образом процессы выравнивания параметров подсистем *необратимы*. Именно необратимость составляет основную особенность реальных процессов в макросистемах.

4. Важную роль в макросистемах играют специального типа подсистемы — посредники, которые в самопроизвольном процессе обмена между подсистемами способны извлекать некий ресурс (энергию, деньги, ...). Используя этот ресурс, посредник при некоторых условиях может вновь разделить систему на разнородные подсистемы. Таким образом, посредник уменьшает необратимость процессов.

В книге рассмотрены только термодинамические системы. Они наиболее изучены, но общая методология приложима и к системам других типов. Приведенные ниже примеры позволяют наметить основную проблематику и схему исследования термодинамических систем.

### **Примеры процессов в термодинамических системах.**

#### 1. Процесс непосредственного теплового контакта двух тел.

При контакте друг с другом двух тел, изолированных от внешней среды и имеющих различные начальные температуры  $T_1$  и  $T_2$ , через достаточно большое время их температуры выравниваются до некоторой средней тем-

пературы. Чтобы вернуть систему к прежнему состоянию, нужно охладить одно из тел и нагреть второе, используя в первом случае холодильную установку, а во втором — тепловой насос. При этом должна быть затрачена некоторая работа  $A$ , а значит, изменится состояние окружения. Таким образом, состояние двух тел и окружения не станет прежним. Процесс непосредственного теплового контакта необратим. Чем меньше время  $\tau$ , отпущенное на то, чтобы вернуть систему в исходное состояние, тем больше потребуются работы. Предел  $A(\tau)$  при  $\tau$ , стремящемся к бесконечности, обозначим через  $A^0$ .

### 2. Тепловой контакт двух тел через идеальную тепловую машину.

Пусть в той же системе имеется идеальная тепловая машина (посредник). В такой машине нет потерь на трение, она получает теплоту от горячего тела (нагревателя) при температуре газа в цилиндре, сколь угодно близкой к температуре нагревателя, и отдает теплоту при температуре газа, близкой к температуре холодного тела (холодильника). Изменяя температуру, рабочее тело может производить работу. Продолжительность процесса не ограничена, и машина будет извлекать работу до тех пор, пока температуры тел не выровняются. При этом общая температура системы окажется ниже, чем при непосредственном контакте, а полученной работы при использовании для этого идеальных теплового насоса и холодильной машины как раз хватит для того, чтобы вернуть систему в исходное состояние, если на это отпущено неограниченное время. Так что при неограниченной продолжительности процесс контакта через посредника — идеальную тепловую машину, оказывается обратимым.

Если же продолжительность процесса ограничена, то он будет необратимым и в системе с посредником, хотя для возврата системы в исходное состояние понадобится добавить извне меньше энергии.

### 3. Диффузия газов.

Пусть в двух частях сосуда, разделенных перегородкой, находятся газы  $A$  и  $B$ . Как только перегородку вынимают, газы смешиваются друг с другом (диффундируют). Через некоторое время состав газа в каждой точке сосуда оказывается одинаковым. Для того чтобы вернуть систему в прежнее состояние, потребуется пропустить смесь через мембрану, которая проницаема лишь для одного из газов. При этом даже за сколь угодно большое время потребуется затратить энергию [165]. Чем меньше времени отпущено на разделение, тем больше энергии требуется затратить. Эти затраты зависят и от состава смеси. При этом когда концентрация одного из компонентов стремится к нулю, энергия разделения для сколь угодно большой продолжительности процесса также стремится к нулю, а для ограниченной продолжительности, как показано ниже, энергия разделения стремится к некоторому положительному пределу. В этом примере вместо газов могут фигурировать и жидкости.

### 4. Диффузионные машины.

Аналогично тому, как разница температур двух тел может быть использована в цикле тепловой машины, разница составов двух систем может быть использована в диффузионной машине, которая извлекает работу из

процесса смешения, уменьшая его необратимость. Подробнее принцип действия такой машины рассмотрен в дальнейшем.

При каждом процессе непосредственного контакта двух тел с разной температурой или двух подсистем разного состава безвозвратно теряется энергия, которая при таком контакте могла бы быть извлечена посредником. Так, при впадении пресной Амазонки в соленый океан теряется энергия, соизмеримая со всеми энергетическими потребностями человечества.

### Открытые и замкнутые системы

*Открытыми* называют системы, обменивающиеся с окружением материальными и энергетическими потоками. В открытой системе состоянию равновесия соответствует неизменность интенсивных переменных во времени, но они могут меняться от подсистемы к подсистеме, и их значения зависят от величины и параметров внешних потоков. Для функционирования открытой системы в стационарном режиме она должна содержать не менее двух *резервуаров* — систем, интенсивными переменными которых можно управлять.

Система может быть изолирована от окружения по всем или некоторым видам потоков. Равновесие в полностью изолированной *замкнутой* системе при наличии контакта между подсистемами соответствует равенству значений интенсивных переменных отдельных подсистем.

Задачи исследования предельных возможностей открытых и замкнутых систем отличаются друг от друга. В открытых системах исследуют обычно стационарные состояния и речь идет о предельных при тех или иных ограничениях в значениях потоков. В замкнутых же системах исследуют процессы перехода из одного состояния в другое, при этом нас интересуют количества тех или иных ресурсов или продолжительность перехода в условиях наложенных ограничений.

Допущение о том, что неоднородную систему можно разбить на несколько подсистем, в каждой из которых интенсивные переменные одинаковы по объему, и в каждый момент времени эти переменные связаны между собой так же, как в равновесии, называют *гипотезой локального равновесия*.

В равновесии система характеризуется только частью переменных, их называют независимыми. Остальные переменные могут быть найдены через независимые и через *уравнения состояния*. Эти уравнения могут быть получены как обработкой экспериментальных наблюдений над макросистемой, так и на основе модельных представлений о свойствах составляющих систему элементов. Так, в статистической физике на основе модели поведения молекул идеального газа получают уравнение, связывающее температуру, давление и объем макроскопической системы (уравнение Клапейрона-Менделеева). Использование уравнений состояния в неравновесных процессах предполагает справедливость гипотезы локального равновесия.

При контакте двух подсистем с отличными друг от друга значениями интенсивных переменных  $u_1$  и  $u_2$  возникают потоки вещества и энергии, величина которых зависит от различия  $u_1$  и  $u_2$ . Эти потоки меняют значения

экстенсивных переменных каждой из подсистем. При равенстве векторов интенсивных переменных контактирующих подсистем эти потоки равны нулю.

Как видно из приведенных примеров, важную роль в макроуправляемых системах играет посредник (рабочее тело тепловых и диффузионных машин). Интенсивные переменные посредника не определяются его экстенсивными переменными, они являются управлениями и выбираются, исходя из условий оптимальности поставленной перед посредником задачи. При этом посредник может поочередно контактировать с подсистемами, изменяя свое состояние во времени (цикл тепловой машины) или контактировать одновременно с несколькими подсистемами, индивидуально выбирая значения своих интенсивных переменных при контакте с каждой из них (турбина).

Посредник в открытых системах осуществляет обмен ресурсами с выбранными им подсистемами, извлекая за счет этих обменов поток  $n$  целевого ресурса. Например, тепловая или диффузионная машина извлекает работу.

Важной оптимизационной задачей является поддержание в термодинамической системе неравновесного стационарного состояния с минимальными затратами энергии. Самой распространенной задачей такого типа является система отопления зданий.

### **Некоторые задачи оптимизационной термодинамики**

Приведенные примеры позволяют наметить основную проблематику книги через постановки типовых задач.

1. Какую максимальную работу можно извлечь в замкнутой термодинамической системе заданной структуры за фиксированное время  $\tau$ ? Величину этой работы  $A_\tau^{\max}$  называют *работоспособностью* системы. В том частном случае, когда система содержит резервуар, а  $\tau \rightarrow \infty$ , работоспособность совпадает с *эксергией*, широко используемой в технической термодинамике. Работоспособность однородной системы равна нулю.

2. Задача разделения: какую минимальную работу надо затратить, чтобы однородную систему разделить на несколько систем с заданными значениями интенсивных переменных за фиксированное время  $\tau$ ? Ясно, что минимальная работа разделения  $A_\tau^{\min}$  не меньше, чем работоспособность разделенной системы.

3. В некоторых системах требуется осуществить обмен энергией или веществом так, чтобы при заданной продолжительности процесса количество переданного тепла или вещества было максимально.

4. Задача отопления: имеем систему сообщающихся помещений (камер) с заданными температурами, контактирующих друг с другом и с окружающей средой. Равновесному состоянию такой системы соответствует равенство всех температур температуре окружающей среды. Нужно с минимальными затратами энергии тепловых насосов поддерживать заданное неравновесное поле температур, распределяя потоки теплоты и поверхности контакта с отопителем.

Перечисленные задачи не исчерпывают всех постановок, рассмотрен-

ных в книге, но они являются типичными для оптимизационных задач, возникающих в необратимой термодинамике.

В этих задачах потоки энергии и вещества не равны нулю, значит, их решение зависит от связи между потоками и интенсивными переменными контактирующих подсистем (от кинетики процессов). Такие процессы всегда необратимы, поэтому очень важной характеристикой оказывается величина, характеризующая степень необратимости.

Необратимость процессов порождает специфический подход к решению перечисленных и подобных им задач. Как и для всякой системы, уравнения энергетического и материального балансов накладывают на потоки, поступающие и выходящие из системы, связи, выделяя в пространстве, по осям которого отложены эти потоки, область реализуемости. Однако для термодинамических систем к этим балансовым соотношениям нужно добавить баланс по фактору, характеризующему необратимость процессов.

В термодинамике таким фактором является энтропия. Энтропия характеризует степень неопределенности состояния системы на микроуровне. Так, скорости молекул возрастают при подводе к системе теплоты, плотность распределения скоростей «растягивается», неопределенность на микроуровне растет, а значит, растет и энтропия. При объединении подсистем число возможных состояний на микроуровне объединенной системы возрастает, значит, возрастает и энтропия системы. Одна из принципиальных особенностей макросистем состоит в том, что при любых реально возможных процессах суммарная энтропия системы и ее окружения или любой изолированной от окружения системы не убывает. Здесь мы ограничимся этими замечаниями, а в тексте книги вернемся к понятию энтропии на количественном уровне.

В уравнение баланса по энтропии входит неотрицательное слагаемое  $\sigma$ . Величина  $\sigma$  характеризует скорость роста энтропии за счет процессов, протекающих в изолированной системе. В термодинамике это слагаемое называют *диссипацией* или *производством энтропии*. Оно больше или равно нулю, что вместе с уравнениями материального и энергетического балансов выделяет область, внутри которой  $\sigma > 0$  (процессы реализуемы), и границу этой *области реализуемости*, для которой  $\sigma = 0$ .

Обратимым процессам соответствует либо сколь угодно малая интенсивность потоков (сколь угодно большая продолжительность), либо при заданной величине потока сколь угодно большие значения коэффициентов, связывающих величину потоков обмена с различием интенсивных переменных подсистем (коэффициентов тепло- и массопереноса, коэффициентов, определяющих скорость химических реакций, и пр.). Эти коэффициенты называют *кинетическими*.

Ограничения, наложенные на продолжительность процесса  $\tau$ , на его интенсивность и кинетические коэффициенты, позволяют найти оценку снизу  $\sigma_{\min}$  для величины  $\sigma$ . В этом случае область реализуемых процессов сжимается, на ее границе  $\sigma = \sigma_{\min} > 0$ , а внутри  $\sigma \geq \sigma_{\min}$ . Решения поставленных выше задач лежат, как правило, на границе области реализуемости, поэтому очень важно выделить процессы, которые бы при заданной

средней интенсивности приводили бы к минимальному приросту энтропии (*процессы минимальной диссипации*).

**Общая схема решения экстремальных задач в необратимой «оптимизационной термодинамике» такова:**

1. Записывают уравнения балансов системы по энергии, веществу и энтропии.
2. Для ограничений, имеющих в задаче, находят ее решение, соответствующее минимуму диссипации.
3. Определяют зависимость  $\sigma_{\min}$  от интенсивностей потоков в системе, кинетических коэффициентов и пр.
4. Строят область реализуемости и находят предельное значение того или иного показателя внутри или на границе области реализуемости.

Оптимизационная термодинамика стала активно развиваться с начала 1980-х годов усилиями математиков и инженеров из разных стран мира. Одной из первых задач была задача о цикле тепловой машины максимальной мощности: «Как нужно изменять температуру рабочего тела и какое время цикла  $\tau$  надо выбрать, чтобы получить максимальную мощность тепловой машины?» При этом считалось, что температуры горячего и холодного источников и кинетика взаимодействия с ними рабочего тела фиксированы.

Задача стала актуальной с развитием ядерной энергетики и была решена И. И. Новиковым [153], позднее независимо Курзоном и Альборном [26]. Работа Курзона и Альборна в отличие от работы Новикова и еще нескольких ей предшествовавших получила широкую известность и дала толчок к развитию оптимизационной термодинамики.

В настоящее время эта ветвь термодинамики в значительной степени сформировалась и многие исследователи в разных странах мира работают над возникающими в ней задачами.

# Глава 1

## Математические модели термодинамики и термодинамические балансы

В главе приведены математические модели термодинамических систем, записаны уравнения термодинамических балансов и изложена общая схема исследования систем для процессов заданной интенсивности. Даны выражения для производства энтропии в типовых процессах и последовательность получения обратимых и необратимых оценок их эффективности.

### 1.1. Общая схема исследования

В «Размышлениях о движущей силе огня и о машинах, способных развивать эту силу», вышедших в 1824 г., Сади Карно писал: «Часто поднимали вопрос: ограничена или бесконечна движущая сила тепла, существует ли определенная граница для возможностей улучшений, граница, которую природа вещей не может перешагнуть каким бы то ни было способом?». Карно показал, что такая граница существует, и получил предельное значение коэффициента превращения теплоты, отобранной у высокотемпературного источника, в работу. Результат, полученный Карно, стал основополагающим для развития термодинамики и теплотехники.

Как отмечал Ф. Энгельс в «Диалектике природы», Карно «устранил безразличные для главного процесса побочные обстоятельства и сконструировал идеальную паровую машину, которую, правда, так же нельзя осуществить, как нельзя, например, осуществить геометрическую линию или плоскость, но которая оказывает по-своему такие же услуги, как и эти математические абстракции...».

Говоря современным языком, Карно построил, хотя и очень упрощенную, математическую модель тепловой машины, в которой рабочее тело получает теплоту от источника с высокой температурой, совершает работу, а затем оставшуюся теплоту отдает источнику с низкой температурой (совсем как водяная мельница). Он поставил задачу о максимуме термического КПД (отношения полученной работы к затраченному теплу) такой машины и нашел решение этой экстремальной задачи. Конечно, строгой математической постановки в работе Карно не было. Нельзя забывать, что ему был неизвестен закон сохранения энергии, а при решении он опирался на представление о теплоте как об особом рода жидкости — теплороде. Тем замечательнее, что Карно удалось найти правильное решение. При этом оказалось, что в идеальной тепловой машине процессы передачи тепла от одного тела к другому должны были протекать со сколь угодно малой интенсивностью, при стремящейся к нулю разности температур. Эти процессы можно провести и в обратном направлении, используя энергию, полученную в прямом процессе, без затраты энергии извне. Продолжительность таких *обратимых* процессов для получения конечной работы должна быть сколь угодно велика, а значит, мощность машины Карно должна быть равной нулю.

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

Обратимая тепловая машина может иметь и конечную мощность, но лишь в том случае, когда коэффициенты теплообмена между источниками теплоты и рабочим телом тепловой машины (размеры машины) сколь угодно велики. В этом случае КПД Карно представляет собой отношение обратимой мощности к потоку теплоты, отбираемой от горячего источника.

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

Широкое распространение для анализа технологических систем термодинамическими методами получил эксергетический подход. При таком подходе термодинамическое совершенство систем оценивается по величине потерь работоспособной энергии (эксергии), т.е. потенциальной работы, которую могла бы совершить система за счет обратимого выравнивания сво-

их параметров с параметрами окружающей среды. Эксергетический анализ позволяет сказать, в каких элементах системы, на каких стадиях технологического процесса происходят наибольшие потери эксергии, что указывает на необходимость совершенствования этих стадий, позволяет сравнить два различных процесса, протекающих в одинаковом окружении.

Основной недостаток эксергетического подхода состоит в том, что он учитывает необратимость процесса, связанную с приростом энтропии системы, через потенциальный обратимый процесс выравнивания ее параметров с параметрами среды. При этом механизм генерации необратимых потерь, характеризующий рассеяние (диссипацию) энергии, его связь с кинетикой процесса, коэффициентами тепло- и массообмена, не учитывается. Никак не оцениваются неизбежные потери эксергии, зависящие от заданной интенсивности процесса (мощности машин, производительности аппаратов), коэффициентов тепло- и массопереноса и пр. Естественно, что при эксергетическом подходе не ставится задача об обеспечении минимальной необратимости процесса при тех или иных условиях, определяющих его производительность.

Введение в задачу о предельных возможностях тепловой машины добавочного ограничения на ее мощность снизит величину достижимого в такой машине термического КПД. Возникает целый ряд вопросов:

1. Насколько снизится предельное значение термического КПД?
2. Как на это снижение влияют законы, связывающие потоки теплоты с температурами обменивающихся теплом тел?
3. Какова при заданных величинах поверхностей теплообмена, а значит, при заданных коэффициентах теплопередачи предельная мощность тепловой машины?
4. Какую форму должен иметь цикл тепловой машины, для которого эта предельная мощность может быть достигнута?

Актуальность подобных задач для тепловых машин, тепловых насосов, холодильных машин, а также для термодинамических процессов массообмена, теплообмена, разделения и др. вызвала к жизни ряд работ, в которых в той или иной форме учитывается фактор продолжительности термодинамических процессов или вводится ограничение на их интенсивность. Это направление получило название *термодинамика при конечном времени*. Так как во многих процессах, протекающих в стационарном режиме, время не фигурирует, а их необратимость связана с интенсивностью потоков, то термин *оптимизационная термодинамика*, предложенный В. Орловым и Л. Розонозром, кажется более естественным.

Одной из первых в этом направлении была работа И. И. Новикова о цикле тепловой машины предельной мощности [153]. Подобная задача возникла с появлением ядерной энергетики, в которой капитальные затраты гораздо больше, а стоимость топлива меньше, чем на угольных или газовых электростанциях. В связи с этим для атомных электростанций важнее получить максимальную мощность, а экономичность играет меньшую роль. Независимо от Новикова позднее ту же задачу решили Ф. Л. Курзон и Б. Альборн [26]. Именно их публикация благодаря последующим рабо-

там Р. С. Берри и его сотрудников [6, 67, 74] стала толчком к активному развитию оптимизационной термодинамики.

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

Общая проблематика оптимизационной термодинамики заключается в следующем:

1. Как обеспечить заданную среднюю интенсивность потока при минимальной средней диссипации?
2. Каков предельный коэффициент превращения одного вида энергии в другой при ограниченной продолжительности процессов или при их фиксированной средней интенсивности?
3. Если параметры одной подсистемы меняются, то как нужно изменять параметры другой, чтобы обеспечить максимальную среднюю интенсивность потоков?

Охарактеризуем предварительно ту общую схему, по которой могут быть решены эти и другие подобные задачи.

Первым шагом в исследовании предельных возможностей термодинамических систем является составление балансовых соотношений для вещества, энергии и энтропии. В последнее из этих соотношений войдет слагаемое, характеризующее необратимость процессов, — производство энтропии  $\sigma$ . Это слагаемое равно нулю, если все процессы в системе протекают обратимо, и больше нуля для необратимых процессов. Неотрицательность диссипации совместно с условиями термодинамических балансов и уравнениями кинетики определяет множество термодинамической реализуемости в пространстве параметров входных и выходных потоков.

Если на систему наложены дополнительные условия конечной продолжительности процессов или их заданной средней интенсивности, то можно найти величину диссипации, минимально возможную при этих ограничениях.

В любой реальной системе  $\sigma \geq \sigma_{\min}$ , что сужает множество реализуемости. При этом важно, что это множество учитывает кинетику процессов, а также через коэффициенты тепло- и массообмена учитывает размеры установки.

Вторым шагом является получение из уравнений балансов связи между тем или иным показателем эффективности системы и диссипацией  $\sigma$ . Как правило, естественные показатели эффективности монотонно ухудшаются

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

Третьим, наиболее трудным шагом является решение задачи о такой организации процессов, для которой диссипация минимальна при заданных ограничениях.

Так как в сложной системе диссипация аддитивно зависит от диссипации в каждом из элементарных процессов, то важным этапом исследования является выявление условий минимальной диссипации.

Оптимальная организация процессов в сложной системе сводится к согласованию друг с другом отдельных процессов минимальной диссипации, например к выбору таких поверхностей на каждой из связанных друг с другом стадий, чтобы суммарное производство энтропии было минимально при заданных суммарных затратах на материалы поверхностей. На этом этапе задача оказывается технико-экономической.

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

## 1.2. Математическое описание термодинамических систем

**Равновесные термодинамические системы. Основные переменные и уравнения состояния.** Сложная термодинамическая система может быть разбита на равновесные подсистемы, каждую из которых выделяют контрольной поверхностью. Для описания термодинамических систем используют физические величины, характеризующие макроскопическое состояние отдельных подсистем и системы в целом. Подсистемы могут взаимодействовать, т.е. обмениваться энергией или веществом через разделяющие их поверхности. Взаимодействия могут быть различного рода — теплообмен (обмен тепловой энергией), массообмен (обмен веществом), механическое (совершение работы), деформационное (изменение объема подсистемы) и т.д. Каждому виду взаимодействия соответствует пара величин: координата и потенциал.

*Координата и потенциал взаимодействия.* Координатой называют величину, изменение которой свидетельствует о наличии взаимодействия данного рода. Если эта величина не изменяется, то взаимодействие данного рода отсутствует. Например, координатой деформационного взаимодействия является объем; если объем не изменяется, то деформационное взаимодействие отсутствует. Координатой массообменного взаимодействия является масса. Если масса ни одного из компонентов не изменяется, то массообмен отсутствует.

Потенциалом взаимодействия называется величина, отличие в значениях которой для двух контактирующих подсистем является причиной

взаимодействия между ними. Для деформационного взаимодействия потенциалом является давление, для теплообмена — температура. Отличие температур тел вызывает обмен теплотой. Отличие значений потенциалов вызывает взаимодействие, а изменение координаты — его следствие. Координаты и потенциалы будем обозначать  $z_i$  и  $Y_i$ , где  $i$  — индекс, отражающий вид взаимодействия.

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

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

Если в подсистему, находящуюся в состоянии равновесия, внести некоторое количество вещества или энергии, в ней начнется переходной процесс, в ходе которого значения потенциалов (температуры, давления) будут выравниваться. Подсистема будет переходить в новое состояние равновесия. Такой процесс называется релаксацией. Он протекает с определенной скоростью и требует времени, называемого временем релаксации.

*Равновесный и неравновесный, обратимый и необратимый процессы.* Как уже говорилось, подсистема, находящаяся в состоянии равновесия, может быть выведена из него в результате внешних воздействий — изменения значений потенциалов на ее поверхности. Если внешние условия изменяются медленно, скорость их изменения существенно меньше скорости релаксации, то в каждый момент времени состояние подсистемы будет пренебрежимо мало отличаться от равновесного. Такой процесс называется квазиравновесным или просто равновесным [127]. Скорость протекания такого процесса сколь угодно мала, время протекания бесконечно велико, поэтому понятие скорости для таких процессов не используется. В технике такие процессы не проводятся. Однако подобная идеализация позволяет существенно упростить их описание.

Равновесные процессы часто, но не всегда, обратимы. Ни один из реальных процессов не является обратимым. Но существуют процессы, которые можно вести как угодно близко к обратимым, задавая бесконечно малую разность между потенциалами на границе подсистем, т.е. проводя процесс квазиравновесно. Это процессы теплообмена, массообмена, совершения механической работы, протекания обратимых химических реакций.

Вместе с тем существуют процессы, которые принципиально нельзя вести обратимо, например процессы смешения жидкостей или газов с разны-

ми начальными концентрациями, или процесс непосредственного обмена теплом тел с разными начальными температурами, так как для их разделения нужно будет приложить дополнительную работу, которая не получена в прямом процессе.

Реальные процессы протекают при конечной разности потенциалов с конечной, а не с бесконечно малой скоростью. При этом состояние подсистем существенно отклоняется от равновесного. Такие процессы называются неравновесными. Они изучаются в неравновесной термодинамике. Все неравновесные процессы являются необратимыми.

**Потенциалы и координаты для процессов теплообмена, массообмена, химического взаимодействия.** Как уже говорилось, координатой  $z_i$  является величина, изменение которой свидетельствует о наличии взаимодействий данного рода. При отсутствии взаимодействия данного рода координата не изменяется.

Потенциалом  $Y_i$  является величина, отличие в значении которой для взаимодействующих подсистем является причиной возникновения взаимодействия данного рода. При этом существует количественная мера  $dQ$  взаимодействия для взаимодействий всех видов. Она определяется соотношением  $dQ_i = Y_i dz_i$  и в термодинамических системах имеет размерность энергии. Конкретизируем это выражение для основных видов взаимодействий.

*Деформационное взаимодействие.* Рассмотрим деформационное взаимодействие, проявляющееся в изменении объема. Координатой этого взаимодействия является объем  $V$ . Это взаимодействие возникает, если отличаются давления на поверхности подсистемы, поэтому потенциалом этого взаимодействия является давление  $P$ . Количество деформационного взаимодействия определяется величиной  $PdV$ , которая оценивает совершенную работу.

Традиционно принято считать работу  $PdV$  положительной, если она совершается подсистемой. В то же время в термодинамике для всех видов взаимодействий принято считать количественную меру взаимодействия  $dQ$  положительной, если в результате взаимодействия энергия подсистемы увеличивается. Для того чтобы не возникало противоречия, потенциалом деформационного взаимодействия нужно считать не давление, а величину, отличающуюся от давления знаком, — обобщенную силу  $Y = -P$ . Тогда  $dQ = -PdV$ .

*Теплообмен.* Процесс теплообмена возникает, если отличаются температуры взаимодействующих тел, поэтому потенциалом этого взаимодействия является температура  $T$ . Предполагая, что обмен теплом представляет собой одну из форм обмена энергией и что для него должна существовать своя координата, ее ввели, обозначили  $S$  и назвали энтропией (entropos — преобразование, энтропия — параметр преобразования, введена в 1850 г. Рудольфом Клаузиусом). Тогда количество теплового взаимодействия

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

откуда изменение энтропии определяется величиной

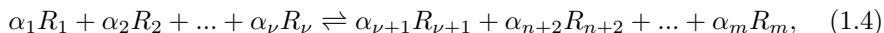
$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (1.2)$$

Это известное соотношение Р. Клаузиуса.

*Массообмен.* При массообмене изменяется масса  $m$ , поэтому она является координатой массообменного взаимодействия и определяется, как правило, числом молей  $N$ . Потенциал массообмена должен быть связан с его координатой. Вводить эту величину произвольно нельзя. Поэтому, как и в предыдущем случае, вначале можно просто утверждать, что потенциал этого взаимодействия существует. Его обозначают как  $\mu$  и называли химическим потенциалом (введен в 1874 г. Д. Гиббсом). К нему предъявляются те же требования, что и к потенциалам остальных взаимодействий, что позволяет доопределить эту величину. Количество массообменного взаимодействия:

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

*Химическое взаимодействие.* Пусть происходит химическая реакция



где  $R_i$  — реагенты;  $\alpha_i$  — стехиометрические коэффициенты.

В дальнейшем будем считать, что  $\alpha_i$  отрицательно для исходных веществ,  $\alpha_i < 0$ ,  $i = 1, \dots, \nu$ , и положительно для продуктов реакции,  $\alpha_i > 0$ ,  $i = \nu + 1, \dots, m$ . В результате этого процесса изменяется масса или число молей реагентов, причем для всех реагентов:

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

Здесь  $\xi$  — степень полноты реакции (степень превращения). Она и является координатой химического взаимодействия.

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

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

Она введена де Донде [165]. Потенциалом химического взаимодействия можно считать взвешенную с учетом стехиометрических коэффициентов сумму химических потенциалов исходных веществ и продуктов реакции. Величина

$$dQ = Ad\xi$$

определяет количество химического взаимодействия.

В каждый момент времени состояние равновесной термодинамической системы может быть охарактеризовано набором различных макроскопических величин, таких, как внутренняя энергия  $E$ , объем  $V$ , энтропия  $S$ ,

состав  $N$  ( $N_i$  — количество молей  $i$ -го вещества, содержащееся в системе,  $i = 1, \dots, m$ ), температура  $T$ , давление  $P$ , химические потенциалы  $\mu_i$ ,  $i = 1, \dots, m$ , и т.д. Ниже мы будем рассматривать системы электрически нейтральные, поэтому такая их характеристика, как электрический заряд, не вводится.

Остановимся подробнее на одной из перечисленных величин — энтропии. Как и внутреннюю энергию, энтропию непосредственно нельзя измерить. Изменение внутренней энергии определяют через изменение температуры и давления. Аналогично и изменение энтропии системы может быть вычислено по непосредственно измеряемым переменным. Первоначально энтропия была введена Клаузиусом как мера полноты преобразования теплоты в работу. Позднее был выявлен статистический смысл энтропии применительно к термодинамическим, информационным и другим системам. В этих системах, состоящих из множества подсистем, одному и тому же макросостоянию системы (давлению, температуре, объему и пр.) могут соответствовать различные микросостояния, т.е. различные конфигурации подсистем. Число таких микросостояний  $\Omega$  и характеризует энтропия (она пропорциональна логарифму  $\Omega$ ). Таким образом, энтропия при данном макросостоянии характеризует неопределенность состояния системы на микроуровне. Если две независимые системы, имеющие число возможных состояний  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ , объединяются в одну, то для объединенной системы  $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$  (для каждого микросостояния первой возможно  $\Omega_2$  микросостояний второй), а энтропия  $S$  равна сумме  $S_1$  и  $S_2$  — энтропий каждой из подсистем. Когда к системе при температуре  $T$  подводится порция энергии  $dQ$ , то энтропия системы возрастает (см. (1.2)).

Все переменные, характеризующие систему, в термодинамике принято разбивать на две группы — экстенсивные и интенсивные. Интенсивные величины (температура, давление, химические потенциалы) не изменяются при разделении системы непроницаемой перегородкой. Экстенсивные же величины (внутренняя энергия системы  $E$ , энтропия, число молей) при таком разделении для каждой из получившихся подсистем уменьшаются во столько раз, во сколько объем подсистемы окажется меньше объема первоначальной системы.

Перечисленные величины не являются независимыми. Они связаны друг с другом уравнениями состояния. Обычно в качестве независимых переменных выбирают внутреннюю энергию  $E$ , объем  $V$ , число молей  $N$  или  $S$ ,  $V$ ,  $N$ , а остальные переменные выражают через них с использованием уравнений состояния. Так, если в качестве независимых переменных приняты  $E$ ,  $V$  и  $N$ , то энтропия выражается как функция этих переменных:

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

Интенсивные же переменные могут быть выражены через экстенсивные переменные и функцию (1.7) с помощью соотношений

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

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

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

$$dQ = dE + PdV - \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i. \quad (1.9)$$

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

С учетом связи (1.1) между  $dQ$  и  $dS$  равенство (1.9) примет форму

$$TdS = dE + PdV - \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i. \quad (1.10)$$

Рассмотрим случай, когда химические реакции отсутствуют. В этом случае

$$TdS = dE + PdV. \quad (1.11)$$

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

$$A_T = F_1 - F_2 \quad (dA_T = -dF), \quad (1.12)$$

где

$$F = TS - E \quad (1.13)$$

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

В изоэнтропическом обратимом процессе, когда система изолирована от внешней среды нетеплопроводными стенками,  $dS = 0$ , и из уравнения (1.11) следует, что потенциально возможная работа расширения

$$A_S = E_1 - E_2 \quad (dA_S = -dE). \quad (1.14)$$

Таким образом, внутренняя энергия также является термодинамическим потенциалом и характеризует предельное значение работы термодинамической системы.

Кроме работы расширения, связанной с изменением объема тела и равной

$$A = \int_1^2 PdV, \quad dA = PdV, \quad (1.15)$$

часто используют понятие полезной внешней работы. Эта работа  $L$  образуется как разность между работой расширения и так называемой работой проталкивания, равной  $PV$ . Последняя представляет собой работу, которую нужно затратить, чтобы ввести тело объема  $V$  в среду с давлением  $P$ :

$$dL = dA - d(PV).$$

Так как  $dA = PdV$ , а  $d(PV) = VdP + PdV$ , то

$$dL = -VdP.$$

Заменив в равенстве (1.11)  $dA$  на  $dL$ , получим

$$TdS = dE + d(PV) + dL. \quad (1.16)$$

В адиабатическом процессе, когда левая часть в этом равенстве равна нулю,

$$dL_S = -d(E + PV).$$

Функцию

$$I = E + PV \quad (1.17)$$

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

$$L_S = I_1 - I_2. \quad (1.18)$$

Наконец, в изотермическом процессе из равенств (1.16) и (1.17) следует, что

$$dL_T = -d(I - TS),$$

а предельное значение полезной внешней работы, произведенной телом, может быть выражено через термодинамический потенциал

$$\Phi = I - TS, \quad (1.19)$$

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

$$E = \sum_{\nu} E_{\nu}, \quad F = \sum_{\nu} F_{\nu}, \quad I = \sum_{\nu} I_{\nu}, \quad \Phi = \sum_{\nu} \Phi_{\nu}. \quad (1.20)$$

Вернемся теперь к случаю, когда состав системы может изменяться и условие закона сохранения энергии имеет форму (1.10). Перепишем это уравнение с заменой внутренней энергии  $E$  на энергию Гиббса  $\Phi$ . Получим

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

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

$$\mu_i = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_{j \neq i}}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.21)$$

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

Использование термодинамических потенциалов позволяет определить предельную работу, которую можно получить при различных типах контакта системы с окружающей средой. Пусть, например, система состоит из  $m$  подсистем и имеет тепловой контакт с термостатом, так что температура каждой  $j$ -й подсистемы  $T_j$  постоянна и равна температуре термостата  $T_0$ . Объем каждой из подсистем может меняться, но их суммарный объем

$V = \sum_{j=1}^m V_j$  постоянен. Предельная работа, совершаемая в такой системе, в

силу равенства (1.12) и свойства аддитивности внутренней энергии (1.20), равна

$$A_{T,V} = \sum_{j=1}^m \Delta F_j = \sum_{j=1}^m \Delta E_j - T_0 \sum_{j=1}^m \Delta S_j. \quad (1.22)$$

Здесь  $\Delta F_j = F_{j1} - F_{j2}$ . Аналогичный вид имеют  $\Delta E_j$  и  $\Delta S_j$ .

Таким же образом при контакте системы, состоящей из равновесных подсистем, с термостатом и баростатом, т.е. при  $T_j = T_0$ ,  $P_j = P_0$  для всех значений  $j$ , предельная полезная работа системы равна

$$L_{T,P} = \sum_{j=1}^m \Delta \Phi_j = \sum_{j=1}^m \Delta I_j - T_0 \sum_{j=1}^m \Delta S_j. \quad (1.23)$$

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

Связи между термодинамическими потенциалами и параметрами системы в дифференциальной форме позволяют выразить одни величины через другие. Действительно, имеем

$$\begin{aligned} dE &= TdS - PdV, \quad dI = TdS + VdP, \\ d\Phi &= VdP - SdT, \quad dF = -(SdT + PdV). \end{aligned} \quad (1.24)$$

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

Из равенств (1.24) следует, что

$$\begin{aligned} T &= \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial I}{\partial S} \right)_{P,N}, \quad P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \\ V &= \left( \frac{\partial I}{\partial P} \right)_{S,N} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_{T,N}, \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_{P,N}, \\ \mu_i &= \left( \frac{\partial E}{\partial N_i} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial I}{\partial N_i} \right)_{S,P} = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V,T} = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} \right)_{P,T}. \end{aligned} \quad (1.25)$$

Если задана одна из зависимостей, то можно найти значения остальных величин, характеризующих систему в данном состоянии. Например, пусть известна функция  $F(T, V, N)$ . По соотношениям (1.25) можно найти  $S$  и  $P$  при заданных  $T, V, N$ , после этого вычислить  $E = F - TS$  и т.д.

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

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

$$E = E_1 + E_2; \quad S(E) = S_1(E_1) + S_2(E_2).$$

Так как системы находятся в равновесии, то их энтропия для заданного значения  $E$  максимальна, так что  $E_1$  и  $E_2$  должны быть таковы, чтобы доставлять решение следующей экстремальной задаче:

$$S(E) = S_1(E_1) + S_2(E_2) \rightarrow \max / E_1 + E_2 = E.$$

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

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

что приводит к равенству

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

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

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

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

Таким образом, если кроме теплового равновесия наблюдается еще механическое и химическое, то равны не только температуры, но и давления и химические потенциалы подсистем.

### **Идеальный газ**

Уравнение состояния может быть конкретизировано при тех или иных допущениях о свойствах термодинамической системы. Одной из простейших таких систем является идеальный газ, который по предположению состоит из большого числа частиц, чье взаимодействие друг с другом пренебрежимо мало. Реальные газы близки к этой модели в достаточно разреженном состоянии.

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

Уравнение состояния имеет вид:

$$PV = NRT. \quad (1.26)$$

Здесь  $P$ ,  $V$ ,  $T$  — давление, объем и температура  $N$  молей газа соответственно;  $R$  — универсальная газовая постоянная, равная  $8,314 \times 10^{-7}$  эрг/град моль.

Внутренняя энергия  $E$  идеального газа зависит только от температуры. Она меняется, например, при подводе или отводе тепла. Производную  $\partial Q/\partial T$  называют теплоемкостью газа. Однако эта производная зависит от того, каким образом происходит нагрев или охлаждение газа. Если объем газа  $V$  остается постоянным, то теплоемкость обозначают как  $C_v$ , а если остается постоянным давление, то  $C_p$ . При постоянном объеме все подводимое тепло  $\Delta Q$  идет только на повышение внутренней энергии, а при постоянном давлении изменение температуры в соответствии с уравнением состояния (1.26) вызывает изменение объема, и газ производит работу, равную  $P\Delta V$ . Ясно, что при том же  $\Delta Q$  изменение температуры, а значит, и внутренней энергии во втором случае окажется меньше, так что  $C_p > C_v$ . Разность двух этих теплоемкостей для одного моля газа постоянна, так как при постоянном объеме

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

при постоянном же давлении

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

Но, как следует из уравнения состояния (1.26), при  $N = 1$

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

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

Используя уравнение состояния (1.26), получим зависимость энтропии от параметров идеального газа. При  $N = 1$  в равновесном процессе по условию (1.10)

$$TdS = dE + dA = C_v dT + PdV. \quad (1.27)$$

При постоянной теплоемкости  $C_v$

$$dS = d(C_v \ln T + R \ln V). \quad (1.28)$$

Если выразить  $\ln T$  из уравнения состояния  $PV = RT$

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

и учесть связь между  $R$ ,  $C_p$  и  $C_v$ , то получим

$$dS = d(C_v \ln P + C_p \ln V). \quad (1.29)$$

Величина энтропии может отличаться от выражений, стоящих в (1.28), (1.29) под знаком дифференциала, только на некоторую константу. Если

известна энтропия при некоторых стандартных параметрах  $P_0$ ,  $V_0$  (обозначим ее как  $S_0$ ), то энтропия  $S$  одного моля идеального газа удовлетворяет равенствам

$$\begin{aligned} S - S_0 &= C_v \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left( \frac{V}{V_0} \right), \\ S - S_0 &= C_v \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) + C_p \ln \left( \frac{V}{V_0} \right), \\ S - S_0 &= C_p \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + R \ln \left( \frac{P}{P_0} \right). \end{aligned} \quad (1.30)$$

Часто принимают  $S_0$  равной нулю и записывают (1.30) как зависимость энтропии  $S$  от переменных состояния системы. Чтобы подсчитать энтропию  $N$  молей газа, занимающих объем  $\tilde{V}$  по формуле (1.30), надо умножить  $S$  на  $N$  и подставить вместо  $V$  объем одного моля  $\tilde{V}/N$ . Получим

$$S_N = N \left( C_v \ln \frac{T}{T_0} + R \frac{\tilde{V}}{NV_0} \right) = N \left( C_v \ln \frac{P}{P_0} + C_p \ln \frac{\tilde{V}}{NV_0} \right). \quad (1.31)$$

При смешении идеальных газов каждый из них ведет себя в общем объеме так, как будто других газов не существует. Давление  $P_i$  удовлетворяет уравнению (1.26), в которое входит число молей  $N_i$   $i$ -го газа, температура  $T$  и объем  $V$ , занимаемый смесью. Так что

$$P_i V = N_i R T.$$

Давление  $P_i$  называют парциальным давлением  $i$ -го газа. Общее давление смеси равно сумме парциальных давлений (закон Дальтона):

$$P = \sum_{i=1}^M P_i = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^M N_i. \quad (1.32)$$

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

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

Подсчитаем изменение энтропии газов при их смешении при фиксированной температуре  $T$  и давлении  $p$ , взяв для простоты два газа с числом молей  $N_1$  и  $N_2$  и объемами  $V_1$  и  $V_2$  соответственно. По формуле (1.31) энтропия системы до смешения равна

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

После смешения энтропия определяется выражением

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

так как каждый из газов занял весь объем  $V = V_1 + V_2$ . Учтем, что при одинаковых температурах и давлениях объемы газов пропорциональны числу молей  $N_1$ , так что

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

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

$$\Delta S_{\text{см}} = R \left( N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2} \right). \quad (1.33)$$

В расчете на один моль смеси

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

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

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

Нетрудно показать, что в этом случае  $\Delta S_{\text{см}} = 0$ .

Чтобы получить зависимость химического потенциала от температуры и давления для идеального газа, используем равенство (1.24) для дифференциала энергии Гиббса чистого вещества:

$$d\Phi = V dP - S dT + \mu dN.$$

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

$$\left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial N \partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P \partial N} \right)_T \quad (1.34)$$

или

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

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

$$d\mu = RT \frac{dP}{P}.$$

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

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln P. \quad (1.35)$$

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

В смеси идеальных газов каждая составляющая характеризуется парциальным давлением  $P_i$ , и уравнение (1.35) примет форму

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.36)$$

Так как  $P_i = \frac{N_i}{V} RT = C_i RT$ , то

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

где  $\mu_{iC}^0(T)$  — химический потенциал чистого вещества. Если концентрации веществ в смеси исчисляются в мольных долях, то  $P_i = Px_i$  и

$$\mu_i(x_i, P, T) = \mu_i^0 + RT \ln(Px_i) = \bar{\mu}_{iC}(T, P) + RT \ln x_i. \quad (1.37)$$

Сумма  $\bar{\mu}_{iC}(T, P)$  первых двух слагаемых в правой части этого равенства равна химическому потенциалу  $i$ -го газа, взятого в чистом виде при давлении и температуре смеси. По аналогии со смесями идеальных газов другие смеси, у которых химические потенциалы подчиняются равенствам (1.36), (1.37), называют идеальными растворами.

### Идеальные растворы

Рассмотрим систему, состоящую из жидкости, содержащей несколько компонент, и паров этой жидкости. Если температура и давление таковы, что каждая из компонент жидкости способна в рассматриваемых условиях находиться в конденсированном состоянии, то газовая фаза будет смесью насыщенных паров тех же компонент. Газовую фазу можно считать смесью идеальных газов, так что химический потенциал  $i$ -й компоненты в ней имеет вид (1.36)

$$\mu_i^\Gamma = \mu_i^0 + RT \ln P_i.$$

Для жидкости, являющейся идеальным раствором, химические потенциалы в соответствии с (1.36) равны

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

В условиях равновесия  $\mu_i^\Gamma = \mu_i^{\text{ж}}$ , так что

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

откуда после преобразований следует

$$\frac{P_i}{x_i} = \exp \left( \frac{\bar{\mu}_i - \mu_i^0}{RT} \right). \quad (1.38)$$

Правая часть этого выражения зависит от давления и температуры.

Обозначим ее как  $F_i(P, T)$ , оставив пока функцию  $F_i$  неопределенной. В таких обозначениях из (1.38) следует равенство

$$P_i = F_i x_i. \quad (1.39)$$

Чтобы найти функцию  $F_i$ , устремим  $x_i$  к единице, т.е. рассмотрим случай, когда раствор приближается к чистому  $i$ -му компоненту. При этом давление  $i$ -го компонента над раствором должно приближаться к равновесному давлению пара чистого вещества  $\bar{P}_i$ . Так что  $F_i = \bar{P}_i$ , и уравнение (1.39) примет вид

$$P_i = \bar{P}_i x_i. \quad (1.40)$$

Давление насыщенного пара над раствором пропорционально давлению насыщенного пара чистого вещества и концентрации рассматриваемого вещества в растворе. Соотношение (1.40) называют законом Рауля.

### Обратимая работа разделения

Формула (1.37) для химических потенциалов позволяет рассчитать потери свободной энергии при смешении газов или идеальных растворов. Рассмотрим смесь двух веществ  $A$  и  $B$ . Их химические потенциалы равны

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

Свободная энергия Гиббса для моля смеси:

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

Свободная энергия чистых веществ, взятых в тех же количествах:

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

Потери энергии при смешении чистых веществ:

$$A_0 = \bar{\Phi} - \Phi_{\text{см}} = -RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \quad (1.41)$$

Очевидно, что  $A_0 > 0$ . Эту величину называют обратимой работой разделения, так как она равна минимальной работе, которую нужно затратить для разделения одного моля смеси на чистые компоненты. Функция  $A_0(x_A)$  показана на рис. 1.1, при этом учтено, что  $x_B = 1 - x_A$ . Сравнение функции  $A_0(x)$  с энтропией смешения (1.33) приводит к соотношению

$$\Delta S_{\text{см}} = \frac{A_0}{T}. \quad (1.42)$$

В более общем случае для смеси  $m$  компонент совершенно аналогичным образом потери энергии при смешении примут форму

$$A_0 = -RT \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i. \quad (1.43)$$

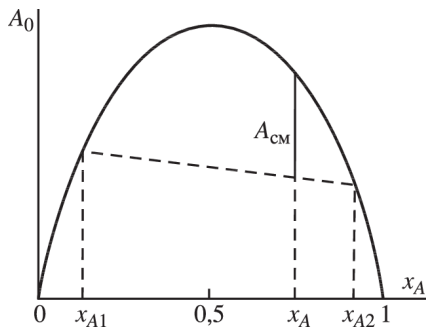


Рис. 1.1. Зависимость потерь энергии при смешении от концентрации ключевого компонента

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

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

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

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

$$A_{\text{см}} = A_0(x_A) - [\gamma A_0(x_{A1}) + (1 - \gamma)A_0(x_{A2})]. \quad (1.44)$$

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

Работа разделения пропорциональна числу молей  $N$  разделяемой смеси. Если учесть это обстоятельство и разделить левые и правые части равенств для работы разделения на величину, определяющую масштаб времени, то в левых частях этих равенств мы получим «обратимую мощность» разделения, а в правых вместо числа молей — молярный расход смеси.

### Изменение энтропии при фазовых превращениях

При фазовых превращениях, проходящих при постоянном давлении и температуре  $T$ , энтропия меняется на величину отношения прироста энтальпии к температуре фазового превращения. Так, при плавлении льда

$$\Delta S_a = \frac{\Delta H}{T_a} = \frac{6008}{273,2} = 29,99 \text{ [Дж/моль} \times \text{K]}, \quad (1.45)$$

а при испарении воды при нормальном атмосферном давлении

$$\Delta S_b = \frac{\Delta H}{T_b} = \frac{40673}{373,2} = 108,93 \text{ [Дж/моль} \times \text{K]}. \quad (1.46)$$

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

$$\Delta S_\nu = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} C d \ln T. \quad (1.47)$$

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

Следует отметить, что расчет по формулам (1.45)–(1.47) предполагает равновесный характер процессов. Они непригодны, например, для расчета изменения энтропии при застывании переохлажденной жидкости или кристаллизации из пересыщенного раствора. Изменение фазового состояния системы нужно разбить в этом случае на равновесные стадии. Пусть температура замерзания  $T_0$ , а температура жидкости  $T_1 < T_0$ . Для подсчета изменения энтропии нужно переход от жидкости к твердому телу провести в три равновесных стадии:

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

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

### 1.3. Термодинамические балансы

#### Открытая система

Термодинамические балансы устанавливают связь между потоками по каждому из веществ, энергии и энтропии, которыми система обменивается с окружением, а также возникновением этих величин в системе и скоростью изменения их количества. Все потоки далее мы будем суммировать, считая входящие потоки положительными, а выходящие — отрицательными. Разделим потоки на конвективные и диффузионные, отметив последнее индексом  $d$ . В отличие от конвективного потока диффузионный зависит от различия между интенсивными переменными исследуемой системы в точке, куда он входит или откуда выходит, и интенсивными переменными окружения. Кроме того, будем использовать следующие обозначения:  $j$  — индекс потока,  $e_j, v_j$  — внутренняя энергия и объем одного моля соответствующего потока, а  $P_j$  — его давление,  $h_j = e_j + P_j v_j$  — мольная энтальпия,  $h_{dj}$  — мольная энтальпия в потоке, поступающем диффузионно,  $q_j$  —  $j$ -й поток теплоты,  $N_a$  — мощность, производимая системой.

Общий вид балансовых уравнений:

*Энергетический баланс.* Скорость изменения энергии  $E$  системы определяется потоками энергии, приносимой и уносимой вместе с конвективными потоками вещества, изменением энергии за счет диффузионного обмена

веществом, потоками тепла, передаваемого кондуктивно, и мощностью совершаемой работы:

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

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

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

Здесь  $x_{ij}$  — мольная доля  $i$ -го компонента в  $j$ -м потоке;  $\alpha_{i\nu}$  — стехиометрический коэффициент, с которым  $i$ -й компонент входит в уравнение  $\nu$ -й реакции;  $W_\nu$  — скорость  $\nu$ -й реакции.

*Энтропийный баланс.* Изменение энтропии  $S$  системы происходит вследствие притока энтропии вместе с веществами, поступающими конвективно и диффузионно, притока или отвода теплоты ( $q_j = T_j dS_j/dt$ , откуда  $q_j/T_j$  — изменение энтропии под влиянием  $j$ -го потока тепла с температурой  $T_j$ ) и производства энтропии  $\sigma$  вследствие неравновесности процессов, проходящих внутри самой системы:

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

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

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

где  $\mu_{dij}$  — химический потенциал  $i$ -го компонента в  $j$ -м диффузионном потоке. Тогда уравнение энтропийного баланса приобретает вид

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

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

$$\frac{dE}{dt} = \sum_j g_j h_j + \sum_j q_{dj} + \sum_j q_j - N_a, \quad (1.48)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j g_j x_{ij} + \sum_j g_{dj} + \sum_\nu \alpha_{i\nu} W_\nu, \quad (1.49)$$

$$\frac{dS}{dt} = \sum_j g_j s_j + \sum_j \frac{q_{dj} - \sum_i g_{dj} \mu_{di}}{T_{dj}} + \sum_{i\nu} \frac{\mu_{i\nu} n_{i\nu}}{T_\nu} + \sum_j \frac{q_j}{T_j} + \sigma. \quad (1.50)$$

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

$$\frac{dE}{dt} = \sum_j g_j h_j + \sum_j q_j - N_a, \quad (1.51)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j g_j x_{ij} + \sum_\nu \alpha_{i\nu} W_\nu, \quad (1.52)$$

$$\frac{dS}{dt} = \sum_j g_j s_j + \sum_j \frac{q_j}{T_j} + \sum_{i\nu} \frac{\mu_{i\nu} n_{i\nu}}{T_\nu} + \sigma, \quad (1.53)$$

где в число тепловых потоков включены потоки тепла, выделяющиеся или поглощаемые при химических реакциях, которые зависят от скорости реакций.

Если рассматривается стационарный режим процесса, когда

$$dE/dt = dN_i/dt = dS/dt = 0,$$

то записанные условия из дифференциальных уравнений превращаются в конечные соотношения. При рассмотрении циклического процесса балансы можно записать не для каждого момента времени, а в среднем за цикл работы установки. Так как в начале и конце цикла состояние системы одинаково, то общее изменение энергии, количества вещества и энтропии за цикл равно нулю. Балансы в этом случае также сводятся к системе соотношений, связывающих средние за цикл значения слагаемых, стоящих в правых частях уравнений.

Для замкнутых систем, состоящих из нескольких равновесных подсистем, термодинамические балансы имеют форму

$$\dot{E}_0 = \sum_i \dot{E}_i, \quad \dot{N}_0 = \sum_i \dot{N}_i, \quad \dot{S}_0 = \sum_i \dot{S}_i,$$

где  $i$  — номер подсистемы, а индекс 0 относится к системе в целом. В свою очередь,  $\dot{E}_i$ ,  $\dot{N}_i$  и  $\dot{S}_i$  определяются соотношениями (1.48)–(1.50).

Термодинамические балансы связывают интенсивность и составы потоков, поступающих в систему, скорости химических превращений в ней и производство энтропии. Они же позволяют найти производство энтропии в неоднородной изолированной системе, когда подсистемы обмениваются друг с другом веществом и энергией.

**Производство энтропии в неоднородной изолированной системе**

В изолированной неоднородной системе между  $i$ -й и  $j$ -й подсистемами возникают потоки тепла, диффузионные потоки вещества, протекают химические реакции. Внешние потоки отсутствуют и изменение энтропии каждой из подсистем с учетом ее равновесия ( $\sigma_j = 0$ ) имеет вид

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T_j} \left[ \sum_i \left( q_{ij} + q_{dij} + \sum_k g_{dij} x_{ijk} \mu_{jk} \right) + \sum_{k\nu} \mu_{k\nu} n_{k\nu} \right]. \quad (1.54)$$

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

$$\sigma = \sum_j \frac{dS_j}{dt}. \quad (1.55)$$

Она неотрицательна и в том случае, когда те или иные процессы отсутствуют, так что зависимости потоков от интенсивных переменных подсистем

$$q_{ij}(T_i, T_j, \mu_i, \mu_j, P_i, P_j), \quad g_{dij}(T_i, T_j, \mu_i, \mu_j, P_i, P_j), \quad n_{kj\nu}(P_j, T_j, \mu_j)$$

должны быть таковы, чтобы сумма по  $j$  определяющихся ими слагаемых в (1.53) была неотрицательна при отсутствии остальных потоков.

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

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

что совпадает с выражением (1.50) для равновесной подсистемы, если учесть, что

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

Покажем на примерах, как из термодинамических балансов вытекают выражения для производства энтропии:

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

$$\text{sign } q(T_1, T_2) = \text{sign}(T_1 - T_2), \quad q(T_1, T_2) = 0/T_1 = T_2. \quad (1.56)$$

В соответствии с (1.54) имеем

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

так что

$$\dot{S} = \sigma = q(T_1, T_2) \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (1.57)$$

В силу равенства (1.57) производство энтропии неотрицательно.

*Перенос тепла в слое.* Найдем производство энтропии в слое теплопроводного вещества. Для этого выражение (1.57) запишем через градиент температуры как

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

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

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

*Изотермический массоперенос.* Для двух однородных подсистем, имеющих температуру  $T$  и химические потенциалы  $\mu_1$  и  $\mu_2$ ,  $g_k$  — поток  $k$ -го вещества. Согласно (1.54)

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

Скорость изменения суммарной энтропии:

$$\sigma = \dot{S} = \dot{S}_1 = \dot{S}_2 = \frac{1}{T} \sum_j g_j(\mu_1, \mu_2) (\mu_{2j} - \mu_{1j}). \quad (1.58)$$

При этом законы массопереноса удовлетворяют условию неотрицательности  $\sigma$  при  $\mu_1$ , не равном  $\mu_2$ .

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

$$\sigma = \sum_k \left[ g_k \left( \frac{\mu_1 k}{T_1} - \frac{\mu_2 k}{T_2} \right) + q_k \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right], \quad (1.59)$$

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

*Деформационное взаимодействие.* Рассмотрим две подсистемы, разделенные поршнем;  $P_1$  и  $P_2$  — давления в подсистемах,  $T$  — их температура. Разность давлений вызывает перемещение поршня. Обозначим через  $v$  скорость изменения объема каждой из подсистем, связанную с перемещением поршня.

Производство энтропии определяется отношением энергии, рассеивающейся при перемещении поршня  $q = v(P_1, P_2)(P_1 - P_2)$ , к температуре:

$$\sigma = \frac{v(P_1, P_2)}{T} (P_1 - P_2). \quad (1.60)$$

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

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

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

Ввиду того, что в изотермическом процессе подводимое тепло равно

$$q = g(h_2 - h_1),$$

а также учитывая, что химические потенциалы имеют вид

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

получим

$$\sigma = g(P_1, P_2)(\mu_1 - \mu_2)/T. \quad (1.61)$$

Для идеальных газов энтальпия зависит только от температуры, поэтому

$$\sigma = g(P_1, P_2)(s_1 - s_2) = g(P_1, P_2)R \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right). \quad (1.62)$$

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

$$\sum_{i \in I_{j1}} \alpha_{ij} B_i, \quad \xrightleftharpoons[k_{2j}]{k_{1j}} \sum_{i \in I_{j2}} \alpha_{ij} B_i, \quad j = 1, \dots, r. \quad (1.63)$$

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

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

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_j \alpha_{ij} W_j, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.64)$$

Производство энтропии вследствие химического превращения имеет вид

$$\sigma_x = -\frac{1}{T} \sum_i \mu_i \frac{dN_i}{dt} = \frac{1}{T} \sum_j W_j A_j, \quad (1.65)$$

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

*Тепломассоперенос.* Подсистемы, контактирующие друг с другом, имеют фазные температуры  $T_1$  и  $T_2$  и векторы химических потенциалов  $\mu_1$  и  $\mu_2$  с составляющими  $\mu_{ji}$  ( $j = 1, 2; i = 1, \dots, n$ ). Эти различия вызывают поток тепла  $q$  и векторный поток вещества  $g = \{g_1, \dots, g_h\}$ , каждый из которых зависит и от температуры  $T_j$ , и от химических потенциалов  $\mu_j$ . Производство энтропии примет форму

$$\sigma = q(T_1, T_2, \mu_1, \mu_2) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \sum_i g_i(T_1, T_2, \mu_1, \mu_2) \left( \frac{\mu_{i2}}{T_2} - \frac{\mu_{i1}}{T_1} \right). \quad (1.66)$$

*Смешение потоков.* Рассмотрим первоначально случай, когда в системе смешиваются потоки чистых веществ, имеющих одинаковую температуру  $T$ . Обозначим через  $N_k$  число молей  $k$ -го вещества, поступающего в систему в единицу времени (мольный расход). Процесс смешения необратим, производство энтропии может быть найдено как разность между энтропией выходного и входных потоков. С учетом неизменности их энтальпии получим

$$\sigma = -\frac{1}{T} \sum_k N_k (\mu_k - \mu_k^0). \quad (1.67)$$

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

$$\sigma = -R \sum_k N_k x_k \ln x_k,$$

где

$$x_k = \frac{N_k}{\sum_\nu N_\nu}.$$

В более общем случае в смеситель поступают потоки с мольными расходами  $g_j$ , каждый из которых содержит  $x_{kj}$  мольных долей  $k$ -го компонента. Химический потенциал  $k$ -го компонента в  $j$ -м потоке обозначим как  $\mu_{kj}$ . Состав смеси на выходе определяется соотношением

$$x_k = \frac{\sum_j g_j x_{kj}}{\sum_j g_j} = \frac{N_k}{\sum_\nu N_\nu}, \quad (1.68)$$

а производство энтропии — соотношением

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

Здесь  $\mu_k(x_k)$  — химический потенциал  $k$ -го вещества в выходном потоке. С учетом (1.68)

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

или, переходя к приращениям химических потенциалов,

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

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

$$\sigma_{\text{см}} = \left( g_1 \ln \frac{T_{\text{см}}}{T_1} + g_2 \ln \frac{T_{\text{см}}}{T_2} \right) C_P,$$

где температура смеси  $T_{\text{см}}$  определяется из уравнения теплового баланса

$$T_{\text{см}}(g_1 + g_2) = T_1 g_1 + T_2 g_2.$$

Теплоемкость потоков  $C_P$  предполагается одинаковой, как и их давление  $P$ .

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

$$\Delta S = S(\tau) - S(0) = \Delta S_{\text{см}} + \Delta S_x. \quad (1.69)$$

Первое слагаемое в этом выражении — прирост энтропии за счет смешения:

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

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

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

$x_{k0}$  — начальная концентрация  $k$ -го компонента.

Прирост энтропии за счет протекания химической реакции подсчитывается через химические потенциалы и концентрации в момент окончания процесса  $\tau$ :

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

Число молей в момент  $\tau$  для  $k$ -го компонента зависит от стехиометрических коэффициентов и скоростей реакции как

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

Суммируя приросты энтропии, получим

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

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

$$\sigma = \sigma_{\text{см}} + \sigma_x. \quad (1.70)$$

Обозначая через  $\bar{x}$  вектор концентраций на выходе из реактора (а значит, и в его объеме), получим для первого слагаемого в (1.70) (см. (1.69))

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

Второе слагаемое, аналогично выражению (1.67), равно

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

Вектор  $\bar{x}$  определяется из уравнений материального баланса:

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

*Циклические процессы.* В циклических процессах переменные, характеризующие состояние системы, периодически принимают одно и то же значение, так что справедливы условия цикличности

$$E(0) = E(\tau), \quad S(0) = S(\tau), \quad N_k(0) = N_k(\tau), \quad k = 1, \dots, K.$$

В силу условий цикличности интегралы за период  $[0, \tau]$  от правых частей в уравнениях термодинамических балансов (1.48)–(1.50) равны нулю. Если режим системы статический, то переменные состояния неизменны и левые части уравнений термодинамических балансов равны нулю.

## 1.4. Связь эффективности систем с производством энтропии

Уравнение (1.50) позволяет качественно проследить связь показателей эффективности процесса с производством энтропии  $\sigma$ . Действительно, рассмотрим установившийся процесс, в котором левая часть уравнения (1.50) равна нулю (в каждый момент времени или в среднем за цикл). Согласно принятому выше правилу положительным считается направление потоков

вещества и энергии, поступающих в систему, а отрицательным — выходящих из нее. Организация процессов в системе определяет ее необратимость и, в силу уравнения (1.50), сказывается при фиксированных параметрах входных потоков на характеристике выходных. Рост  $\sigma$  приводит к росту энтропии выходных потоков, при прочих равных условиях этот рост уменьшает температуру потоков на выходе либо при фиксированной температуре увеличивает отходящий поток теплоты. И в том, и в другом случае это приводит к уменьшению механической работы, вырабатываемой системой, или работы разделения. Энергетическая эффективность термодинамической системы, характеризующаяся отношением полезной работы, вырабатываемой в ней, к затратам энергии, достигает максимума в обратимых процессах, когда  $\sigma = 0$ .

В таблице 1.3 даны уравнения термодинамических балансов и вытекающие из этих уравнений зависимости между показателем эффективности процесса и производством энтропии  $\sigma$  для некоторых термодинамических систем. Покажем последовательность получения этих зависимостей на примерах конкретных систем.

*Тепловая машина.* Тепловая машина преобразует тепло, получаемое от резервуара с температурой  $T_+$  (горячего источника), в работу. Состояние рабочего тела меняется циклично, при этом оно отдает часть энергии холодному источнику с температурой  $T_-$ . Показателем эффективности может служить отношение произведенной работы к количеству тепла, отобранного у горячего источника (термический КПД  $\eta = p/q_+$ ).

Введя обозначения для средних интенсивностей потоков тепла, отбираемого от горячего ( $q_+$ ) и отдаваемого холодному ( $q_-$ ) источникам, а также для мощности  $p$ , запишем уравнения балансов энергии и энтропии для рабочего тела:

$$q_+ - q_- - p = 0, \quad (1.71)$$

$$\frac{q_+}{T_+} - \frac{q_-}{T_-} + \sigma = 0. \quad (1.72)$$

Нули в правых частях этих уравнений соответствуют тому факту, что состояние рабочего тела либо вообще не меняется во времени (паровые и газовые турбины), либо меняется циклически (паровые машины). В последнем случае в левой части уравнений стоят средние значения соответствующих потоков за цикл.

Из уравнения (1.71) выразим термический КПД как

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

В свою очередь, из (1.72) следует, что

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

Таким образом,

$$\eta = \left(1 - \frac{T_-}{T_+}\right) - \sigma \frac{T_-}{q_+} = \frac{1 - T_-/T_+}{1 + \sigma T_-/N}. \quad (1.73)$$

Таблица 1.1. Связь эффективности систем с производством энтропии.

Процесс	Уравнения термодинамических балансов (матерный, энерг-кий, энтроп-ный)	Связь показателя эффективности с производством энтропии
Цикл тепловой машины. Рис. 1.2а	$q^+ - q^- - p = 0, \quad \frac{q^+}{T^+} - \frac{q^-}{T^-} + \sigma = 0$	$\eta = \frac{p}{q^+} = \frac{1 - T^-/T^+}{1 + T^- \sigma / p}$
Цикл теплового насоса и холодильный цикл. Рис. 1.2б	$q^+ + q^- - p = 0, \quad \frac{q^+}{T^+} + \frac{q^-}{T^-} + \sigma = 0$	$\eta_r = \frac{q^-}{ p } = \frac{1}{T^+ / T^- - 1} - \frac{T^+ \sigma}{ p }$ $\eta_{hp} = \frac{q^+}{ p } = 1 + \eta_r$
Прям. и обрат. диф.-механич. циклы. Рис. 1.2в	$q^+ + q^- - p = 0, \quad g^+ + g^- = 0,$ $\frac{q^+ + q^- - \mu^+ g^+ - \mu^- g^-}{T} + \sigma = 0$	$\eta_d = \frac{p}{g^+} = \frac{T \sigma}{\mu^+ - \mu^- - \frac{T \sigma}{g^+}}$ $\eta_r = \frac{g^-}{g^+} = \frac{1 - T \sigma /  p }{\mu^+ - \mu^-}$
Циклическое разделение бинарных смесей. Рис. 1.2г	$q^{cb} + q^c + q^b - q^o - p = 0, g_c^{cb} - g^c = 0,$ $g_b^{cb} - g^b = 0, \quad g^{cb} = g_c^{cb} + g_b^{cb},$ $\frac{1}{T} (q^{cb} + q^c + q^b + q^o - \mu_c^- g_c^{cb} - \mu_b^- g_b^{cb} - \mu_c^+ g^c - \mu_b^+ g^b) + \sigma = 0$	$\eta = \frac{g^{cb}}{ p } = \frac{g^{cb}}{ g^c (\mu_c^+ - \mu_c^-) +  g^b (\mu_b^+ - \mu_b^-) + T \sigma}$
Нециклическое разделение бинарных смесей. Рис. 1.2д	$g_0 = g_1 + g_2, \quad g_0 x_0 - g_1 x_1 - g_2 x_2 = 0,$ $q^+ - q^- - g_0 h_0 - g_1 h_1 - g_2 h_2 = 0,$ $\frac{q^+}{T^+} - \frac{q^-}{T^-} + g_0 s_0 - g_1 s_1 - g_2 s_2 + \sigma = 0$	$\eta = \frac{g_1}{q^+} = \frac{1}{F} (1 - \frac{T^-}{T^+}) - \sigma F q^+,$ $F = T^- (\Delta S_{01} + a \Delta S_{02}) - \Delta h_{01} - a h_{02},$ $\Delta h_{0i} = C_p (T_0 - T_i),$ $\Delta S_{0i} = \Delta S_{cm0} - \Delta S_{cmi} + C_p \ln(\frac{T_0}{T_i}) - C_p \ln(\frac{P_0}{P_i}), i = 1, 2$
Абсорбционно-десорб-ционный цикл. Рис. 1.2е	$q^a + q^s = 0, \quad g^a + g^s = 0,$ $\frac{q^a}{T_a} + q^s T_s - \frac{\mu_a g^a}{T_a} - \frac{\mu_s g^s}{T_s} + \sigma = 0$	$\eta = \frac{g^s}{q^s} = \frac{1/T_a - 1/T_s}{1/g^s} - \frac{\mu_s/T_s - \mu_a/T_a}{1/g^s}$ $-\sigma \frac{\mu_s/T_s - \mu_a/T_a}{1/g^s}$
Ректификация. Рис. 1.2ж	$g_g h_g + g_b h_b + g_f h_f + q^+ + q^- = 0,$ $g_g x_{gi} + g_b x_{bi} + g_f x_{fi} = 0, \quad i = 1, \dots, l,$ $g_g s_g + g_b s_b + g_f s_f + q^+ / T_b + q^- / T_g + \sigma = 0$	$\eta = \frac{g_f}{q^+} = \frac{g_f (1/T_g - 1/T_b)}{\sum_{i=b,g,f} (g_i s_i - g_i h_i / T_g) + \sigma}$
Двигатель внутреннего сгорания. Рис. 1.2з	$g_1 h_1 + g_2 h_2 + q_0 - p = 0,$ $g_1 s_1 + g_2 s_2 + \frac{q_0}{T} + \sigma = 0$	$\eta = \frac{P}{g_1} = \frac{T}{g_1} = \frac{g_1^1 - g_2^2 - \sigma \frac{T}{g_1}}{g_1^1 - T s_i, i = 1, 2} \quad g_1 + g_2 = 0$

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

$$\eta_0 = 1 - \frac{T_-}{T_+}.$$

Если же есть возможность как-то оценить производство энтропии, т.е. найти  $\sigma_0$  такое, что реальное  $\sigma > \sigma_0 > 0$ , то, подставив  $\sigma_0$  в формулу (1.73), можно найти более точную оценку для  $\eta$ .

*Стационарный теплообмен.* Рассмотрим термодинамическую систему (рис. 1.3), состоящую из двух потоков, обменивающихся друг с другом теплом. Будем предполагать, что изменением давления потоков можно пренебречь. Обозначим через  $g_i$ ,  $C_i$ ,  $T_{i0}$ ,  $T_{iB}$ ,  $s_{i0}$ ,  $s_{iB}$  расход, теплоемкость, температуру и энтропию  $i$ -го потока на входе и выходе соответственно ( $i = 1, 2$ ),  $W_i = C_i g_i$  — теплоемкость  $i$ -го потока. Она имеет размерность Вт/К.

Уравнения баланса энергии и энтропии имеют форму

$$\begin{aligned} W_1(T_{10} - T_{1B}) + W_2(T_{20} - T_{2B}) &= 0, \\ g_1(s_{10} - s_{1B}) + g_2(s_{20} - s_{2B}) &= \sigma. \end{aligned} \quad (1.74)$$

Здесь  $\sigma$  — производство энтропии за счет необратимости процессов теплопереноса.

Пусть нагрузка теплообменника  $q = W_1(T_{10} - T_{1B})$  задана, тогда из (1.74) следуют равенства

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

После подстановки этих выражений в уравнение баланса энтропии получим

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

Если потоки по своим свойствам близки к идеальным газам, то при изохорическом теплообмене приросты энтропии потоков равны

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

Так что уравнение (1.74) примет форму

$$\frac{\ln(T_{20}/T_{2B})}{T_{20} - T_{2B}} - \frac{\ln(T_{10}/T_{1B})}{T_{10} - T_{1B}} = \frac{\sigma}{q}. \quad (1.75)$$

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

Из (1.75) следует, что с уменьшением необратимости процесса эффективная температура нагреваемого потока возрастает. Действительно,

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

При заданной тепловой нагрузке и температуре  $T_{10}$  величина  $\Theta_1$  фиксирована. Минимизация производства энтропии  $\sigma$  за счет выбора  $W_1$ ,  $W_2$  и организации теплообмена позволяет при фиксированной поверхности теплообменника увеличить эффективную температуру второго потока, а значит, при заданной  $T_{20}$  повысить  $T_{2в}$ .

*Процесс термического разделения двухкомпонентной смеси.* Рассмотрим процесс разделения смеси, состоящей из двух компонентов. Обозначим через  $q_i, T_i, s_i, p_i, h_i, x_i, \mu_i$  расход, температуру, энтропию, давление, концентрацию ключевого компонента и его химический потенциал в  $i$ -м потоке. Примем индекс  $i = 0$  для разделяемого потока,  $i = 1$  — для потока, обогащенного ключевым веществом (так что  $x_1 > x_0$ ), индекс  $i = 2$  для потока, очищенного от ключевого вещества ( $x_2 < x_0$ ). К схеме разделения подводится тепловой поток  $q_+$ , от источника с температурой  $T_+$  и отводится тепло  $q_-$  к источнику с температурой  $T_-$ . Производство энтропии обозначим через  $\sigma$ .

Запишем первоначально уравнения материального, энергетического и энтропийного балансов для схемы разделения в целом, а затем рассмотрим балансовые соотношения только для рабочего тела. В последнем случае масса рабочего тела за цикл остается постоянной и производство энтропии связано только с необратимостью потоков тепло- и массопереноса.

Термодинамические балансы схемы:

$$\begin{aligned} g_0 &= g_1 + g_2, \quad g_0 x_0 - g_1 x_1 - g_2 x_2 = 0, \\ q_+ - q_- + g_0 h_0 - g_1 h_1 - g_2 h_2 &= 0, \\ \frac{q_+}{T_+} - \frac{q_-}{T_-} + g_0 s_0 - g_1 s_1 - g_2 s_2 + \sigma &= 0. \end{aligned} \quad (1.76)$$

Два последних равенства удобно переписать так, чтобы в них вошли не абсолютные значения, а приращения энтальпии и энтропии. С учетом (1.76), выразив  $g_0$  через  $g_1$  и  $g_2$ , получим

$$q_+ - q_- + g_1 \Delta h_{01} + g_2 \Delta h_{02} = 0, \quad (1.77)$$

$$g_2 \Delta s_{02} + g_1 \Delta s_{01} + \frac{q_+}{T_+} - \frac{q_-}{T_-} + \sigma = 0. \quad (1.78)$$

Здесь  $\Delta s_{01} = s_0 - s_1$ ,  $\Delta s_{02} = s_0 - s_2$  — приросты энтропий;  $\Delta h_{01} = h_0 - h_1$ ,  $\Delta h_{02} = h_0 - h_2$  — приросты энтальпий соответствующих потоков.

Как правило, концентрации ключевого вещества в потоках заданы, а в качестве термического КПД процесса разделения может быть принято отношение расходов целевого потока  $g_1$  и потока тепла  $q_+$ :

$$\eta = \frac{g_1}{q_+}. \quad (1.79)$$

Из уравнений материального баланса (1.76) выразим  $g_2$  через  $g_1$ . Обозначим

$$a = (x_1 - x_0)/(x_0 - x_2).$$

Тогда расход второго потока  $g_2 = ag_1$ . Уравнения (1.77), (1.79) перепишутся в форме

$$q_+ - q_- + g_1(\Delta h_{01} + a\Delta h_{02}) = 0, \quad (1.80)$$

$$\frac{q_+}{T_+} - \frac{q_-}{T_-} + g_1(\Delta s_{01} + a\Delta s_{02}) + \sigma = 0. \quad (1.81)$$

Исключим из (1.80)  $q_-$ , получим  $q_- = q_+ + g_1(\Delta h_{01} + a\Delta h_{02})$  и подставим это выражение в (1.81). Приходим к равенству

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

из которого следует, что

$$\eta = \frac{g_1}{q_+} = \frac{1}{F} \left( 1 - \frac{T_-}{T_+} \right) - \sigma \frac{T_-}{Fq_+}. \quad (1.82)$$

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

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

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

Энтропия смешения одного моля смеси  $i$ -го потока:

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

Первое слагаемое в выражении (1.82), как и отношение  $T_-/F$ , зависит только от параметров внешних потоков. В обратимом процессе производство энтропии  $\sigma$  равно нулю, и величина термического КПД достигает максимума, равного первому слагаемому в (1.82). Оценив снизу тем или иным способом необратимость процесса, т.е. найдя минимально возможную при данной производительности и кинетике тепло- и массопереноса величину  $\sigma$ , можно уточнить обратимую оценку термического КПД процесса разделения.

В том случае, когда разделение осуществляется за счет циркуляции рабочего тела с поочередным поглощением им примеси в первом полуцикле (абсорбция или адсорбция) и выделением во втором полуцикле (десорбция), выражение для термического КПД, близкое к (1.82), но включающее химические потенциалы потоков, можно получить из термодинамических балансов для рабочего тела.

Так как параметры рабочего тела периодически меняются, то изменение его массы  $\Delta M$ , внутренней энергии  $\Delta E$  и энтропии  $\Delta S$  за цикл равны

нулю. Из этих условий следует, что расход вещества, поглощенного из смеси в первом полувцикле, равен  $g_1$ . Уравнения термодинамических балансов примут форму

$$q_+ - q_1 + g_1 \Delta h_{01} = \frac{\Delta E}{\tau} = 0, \quad (1.83)$$

$$\frac{q_+}{T_+} - \frac{q_-}{T_-} + g_1 \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_0}{T_0} \right) + \sigma = \frac{\Delta S}{\tau} = 0. \quad (1.84)$$

Исключая из (1.83)  $q_1 = q_+ + g_1 \Delta h_{01}$  и подставляя в (1.84), получим термический КПД цикла разделения в форме

$$\eta = \frac{g_1}{q_+} = \frac{1}{\varphi} \left( 1 - \frac{T_-}{T_+} \right) - \sigma \frac{T_-}{q_+ \varphi}. \quad (1.85)$$

Функция  $\varphi$  зависит, как и  $F$  в выражении (1.82), от параметров входного потока и потока, обогащенного целевым компонентом:

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

В том частном случае, когда температуры разделяемого потока и первого потока одинаковы ( $T_0 = T_1 = T$ ), приращение энтальпии  $\Delta h_{01} = 0$  и функция  $\varphi$  примет вид

$$\varphi = \frac{T_-}{T} (\mu_1 - \mu_0).$$

Для оценки производства энтропии  $\sigma$  весь процесс можно разбить на стадии. Например, абсорбционно-десорбционный цикл можно условно разбить на стадии тепло- и массопереноса. Оценив снизу производство энтропии  $\sigma_+$  на стадии теплообмена, когда горячий раствор, выходящий из десорбера, отдает свое тепло раствору, поступающему в десорбер, производство энтропии  $\sigma_2$  на стадии абсорбции,  $\sigma_3$  на стадии нагрева раствора в десорбере внешним источником и  $\sigma_4$  на стадии выделения примеси

в десорбере, можно найти  $\sigma = \sum_{i=1}^4 \sigma_i$ . Эта величина после подстановки в

(1.85) позволяет найти необратимую верхнюю оценку для термического КПД цикла.

*Диффузионно-механический и термо-диффузионный циклы.* Механическая работа может быть получена не только за счет передачи тепла от более горячего к более холодному резервуару, как это происходит в цикле тепловой машины, но и за счет передачи вещества от тела с большим к телу с меньшим химическим потенциалом. Рассмотрим систему, состоящую из двух источников, в одном из которых химический потенциал некоторого вещества равен  $\mu_+$ , а в другом  $\mu_-$  (для определенности  $\mu_+ > \mu_-$ ) и рабочего тела, параметры которого циклически изменяются. Как и ранее, запишем балансы вещества, энергии и энтропии, учтя, что в среднем за цикл внутренняя энергия, энтропия и количество молей  $N$  вещества для рабочего тела не изменяются.

Получим:

а) для энергии

$$q_+ - q_- - p = \dot{E} = 0; \quad (1.86)$$

б) для вещества

$$g_+ - g_- = \dot{N} = 0; \quad (1.87)$$

в) для энтропии

$$\frac{1}{T}(q_+ - q_- - \mu_+ g_+ + \mu_- g_-) + \sigma = \dot{S} = 0. \quad (1.88)$$

Здесь принято, что температуры потоков  $g_+$  и  $g_-$  одинаковы.

В качестве критерия эффективности цикла может быть принято отношение средней мощности к потоку  $g_+$ :

$$\eta = \frac{p}{g_+}.$$

Из условий (1.86)–(1.88), исключая  $g_-$ ,  $g_+$  и  $q_-$ , получим

$$\eta = \mu_+ - \mu_- - \sigma \frac{T}{g} = \frac{\mu_+ - \mu_-}{1 + \sigma T/p}. \quad (1.89)$$

Обратимая оценка показателя эффективности диффузионно-механического цикла равна разности химических потенциалов  $\mu_+ - \mu_-$ . Этого следовало ожидать по смыслу химического потенциала как величины свободной энергии Гиббса, отнесенной к одному моллю вещества. Исследуя необратимость массопереноса и оценив величину  $\sigma$ , можно с использованием (1.89) существенно улучшить обратимую оценку и связать показатель эффективности с коэффициентами массопередачи и другими факторами, определяющими необратимость.

Читателю предлагается проделать аналогичные выкладки в том случае, когда температуры резервуаров различны, а показатель эффективности цикла равен отношению механической мощности к суммарному потоку энергии, отбираемой от одного из источников:

$$\eta = \frac{p}{g_+ \mu_+ + q_+}.$$

В целом ряде процессов происходит затрата высокопотенциального тепла с температурой  $T_+$  с целью передачи потока  $g$  от источника с низким потенциалом  $\mu_-$  к источнику с высоким потенциалом  $\mu_+$  [154]. Из выражений (1.51)–(1.53) следует, что коэффициент эффективности таких термодиффузионных циклов равен

$$\eta = \frac{g}{q} = \frac{1/T_- - 1/T_+}{\mu_+/T_+ - \mu_-/T_-} - \frac{\sigma}{q(\mu_+/T_+ - \mu_-/T_-)}. \quad (1.90)$$

**Использование уравнений балансов для выделения области реализуемых значений параметров.** Рассмотрим стационарный процесс, в котором  $\dot{E} = \dot{N} = \dot{S} = 0$ . В этом случае из уравнений термодинамических балансов (1.48)–(1.50) и неравенства  $\sigma \geq \sigma_{\min}$  вытекают условия,

которым должны удовлетворять реализуемые значения переменных в стационарном режиме термодинамического процесса:

$$\sum_j g_j h_j + \sum_j q_{dj} + \sum_j q_j - N_a = 0, \quad (1.91)$$

$$\sum_j g_j x_{ij} + \sum_j g_{dj} + \sum_{\nu} \alpha_{i\nu} W_{\nu} = 0, \quad (1.92)$$

$$\sum_j g_j s_j + \sum_j \frac{q_{dj} - \sum_i g_{di} \mu_{di}}{T_{dj}} + \sum_{i\nu} \frac{\mu_{i\nu} n_{i\nu}}{T_{\nu}} + \sum_j \frac{q_j}{T_j} \leq -\sigma_{\min}. \quad (1.93)$$

При этом нужно учесть, что величина  $\sigma_{\min}$ , в свою очередь, зависит от интенсивности потоков, коэффициентов кинетики и других переменных.

## 1.5. Последовательность решения оптимизационных задач термодинамики

Как видно из всех рассмотренных примеров, из уравнений термодинамических балансов следует, что показатель эффективности использования энергии в термодинамических системах (термический КПД) монотонно уменьшался с ростом производства энтропии  $\sigma$ , т.е. с ростом необратимых потерь энергии. Величина  $\sigma$  зависит от кинетики тепло- и массообменных процессов, а также от кинетики химических реакций. Уравнения кинетики связывают диссипативные потоки энергии и вещества с интенсивными переменными взаимодействующих подсистем. Связь показателя эффективности с производством энтропии дана в табл. 1.3.

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

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

Как правило, для реализации найденных законов изменения температур, давлений, химических потенциалов мы можем изменять объемы подсистем, коэффициенты тепло- и массообмена. Самым простым и самым распространенным способом изменения коэффициентов тепло- и массообмена является установление и разрыв контактов между подсистемами. В тех случаях, когда перечисленные способы управления не позволяют реализовать оптимальное решение, величина  $\sigma^*$ , соответствующая этому решению, дает оценку снизу для производства энтропии. Таким образом, при заданной интенсивности процесса нельзя получить производство энтропии меньшее, чем  $\sigma^*$ . Подстановка  $\sigma^*$  в выражение для термического КПД или другого показателя эффективности, монотонно зависящего от  $\sigma$ , позволяет получить верхнюю оценку, которую при заданной интенсивности нельзя превзойти. Естественно, что эта оценка ниже обратимой, она зависит от производительности, коэффициентов тепло- и массообмена, т.е. от конструкции и размеров аппарата, что позволяет сопоставить термодинамические показатели со стоимостными и найти компромиссное решение. Подстановка в условия (1.91)–(1.93) позволяет выделить область реализуемости необратимых процессов.

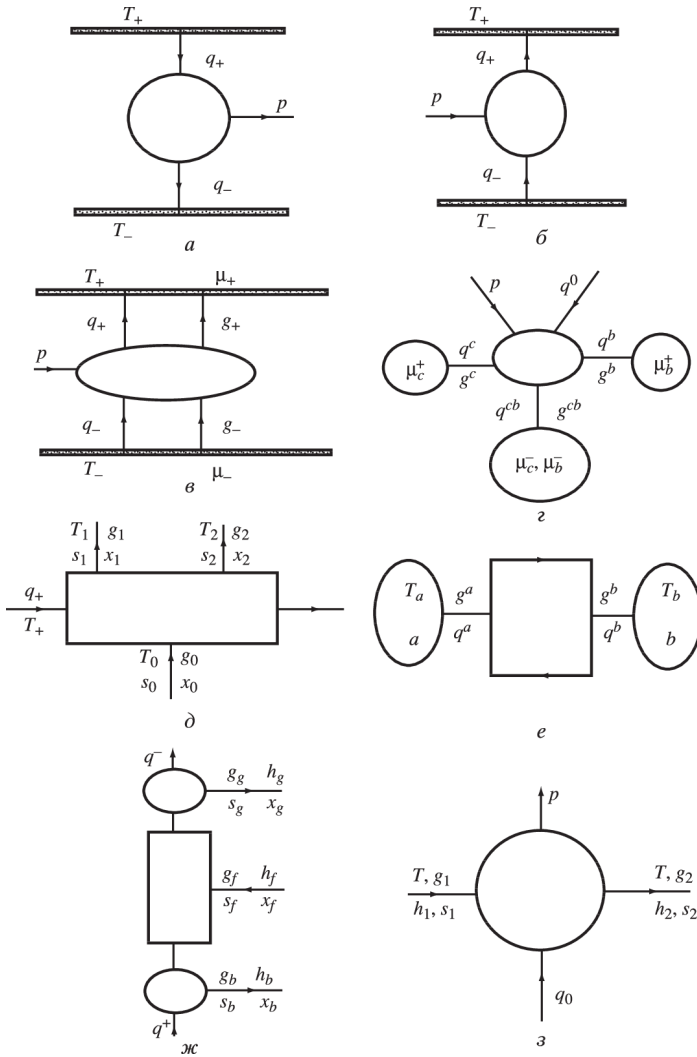


Рис. 1.2. Структуры потоков для систем из табл. 1.1.

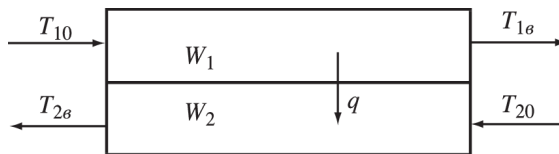


Рис. 1.3. Схема организации стационарного теплообмена

## Глава 2

# Процессы минимальной диссипации

Из примеров, приведенных в параграфе 1.4, видно, что предельные возможности термодинамических систем ограничены необратимостью протекающих в них процессов. Показателем этой необратимости является диссипация (производство энтропии). В данной главе рассмотрены процессы, которые при заданной средней интенсивности (средней величине движущих сил) имеют минимальную диссипацию. В этих процессах движущие силы так распределены во времени или пространстве, что необратимость процесса, оцениваемая производством энтропии, минимальна. В ряде случаев точный минимум найти не удастся или для его определения требуется слишком много исходных данных. Тогда стремятся получить оценку диссипации снизу.

Так как в сложной системе производство энтропии аддитивно связано с производством энтропии в каждом из ее элементов, то при проектировании системы достаточно оптимально распределить между подсистемами значение средней интенсивности процессов. Каждому значению средней интенсивности соответствует минимально возможная величина диссипации энергии. При проектировании сложных систем необходимо предварительно найти предельные возможности входящих в них подсистем.

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

Процессы минимальной диссипации тесно связаны с одной из центральных в термодинамике задач о максимальной работе. В этой главе задача о максимальной работе решена в классе необратимых процессов и получены необратимые оценки работоспособности для некоторых типов систем.

Класс процессов минимальной диссипации столь же важен, как и класс обратимых процессов. Он сужает границы наших возможностей настолько, что иногда эти границы оказываются реализуемыми и расширить их

можно лишь за счет добавочных вложений (увеличение поверхностей контакта) либо за счет уменьшения интенсивности процесса. В двух последних параграфах рассмотрены условия И. Пригожина, согласно которым стационарному состоянию открытой системы соответствует минимум производства энтропии.

## 2.1. Условия минимальной диссипации

### Постановка задачи

Термодинамический процесс характеризуют два типа переменных — интенсивные (температура, давление, концентрация и пр.) и экстенсивные (объем, внутренняя энергия, число молей, энтропия и др.). При делении однородной системы на две подсистемы интенсивные переменные для каждой из них оказываются неизменными, а экстенсивные переменные уменьшаются во столько раз, во сколько объем подсистемы меньше исходного суммарного объема.

Будем обозначать интенсивные переменные для  $i$ -й системы через  $u_i$ , а экстенсивные через  $x_i$ . Когда две подсистемы контактируют друг с другом, различие между  $u_1$  и  $u_2$  приводит к возникновению потока  $J(u_1, u_2)$ . Будем считать поток положительным, если он направлен от первой подсистемы ко второй. Функция  $J$  для скалярных  $u_1$  и  $u_2$  непрерывна, дифференцируема по совокупности аргументов и обладает следующими свойствами:

$$\frac{\partial J}{\partial u_1} > 0, \quad \frac{\partial J}{\partial u_2} < 0, \quad J(u_1, u_2) = 0, \quad u_2 = u_1. \quad (2.1)$$

Поток при этом иногда записывают как

$$J(u_1(l), u_2(l)) = a(l)\tilde{J}(u_1(l), u_2(l)), \quad (2.2)$$

где  $a(l) > 0$  — коэффициент, характеризующий распределение поверхности переноса по  $l \in [0, L]$ . Когда общий коэффициент переноса  $A$  задан, то

$$\int_0^L a(l)dl = A. \quad (2.3)$$

Если  $a$  постоянно, то  $a(l) = A/L$ . Аргумент  $l$  может иметь смысл времени или поверхности контакта.

В более общем случае вектор потоков обозначим как

$$J = (J_1, \dots, J_j, \dots, J_m),$$

а вектор интенсивных переменных  $\nu$ -ой подсистемы ( $\nu = 1, 2$ ):

$$u_\nu = (u_{\nu 1}, \dots, u_{\nu j}, \dots, u_{\nu m}).$$

Первое из условий (2.1) примет вид

$$\frac{\partial J_j}{\partial u_{1k}} > 0, \quad \frac{\partial J_j}{\partial u_{2k}} < 0, \quad k = 1, \dots, m, \quad j = 1, \dots, m. \quad (2.4)$$

Второе условие не изменится.

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

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{L} \int_0^L \sum_{j=1}^m J_j(u_1, u_2) X_j(u_{1j}, u_{2j}) dl. \quad (2.5)$$

Из приведенных выше условий, которым удовлетворяют функции  $J_j$  и  $X_j$ , следует, что сумма, стоящая под знаком интеграла, положительно определенная.

Будем предполагать, что в нашем распоряжении находится одна из интенсивных переменных (для определенности  $u_2(l)$ ), которая может принимать значения из некоторого множества  $V$ . Вторая же переменная в силу изменения  $X_1$  изменяется так, что

$$\frac{du_{1j}}{dl} = \varphi_j(u_1, u_2), \quad u_1(0) = u_{10}, \quad j = 1, \dots, m. \quad (2.6)$$

Кроме того, средние значения всех или части потоков заданы:

$$\frac{1}{L} \int_0^L J_j(u_1, u_2) dl = \bar{J}_j, \quad j = 1, \dots, k_1, \quad k_1 \leq m. \quad (2.7)$$

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

### Скалярный случай

Получим условия оптимальности задачи (2.5)–(2.7) первоначально для скалярного случая ( $m = 1$ ), а затем для векторного. В скалярном случае задача запишется в форме

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{L} \int_0^L J(u_1, u_2) X(u_1, u_2) dl \rightarrow \min_{u_2 \in V} \quad (2.8)$$

при условиях

$$\frac{du_1}{dl} = \varphi(u_1, u_2), \quad u_1(0) = u_{10}, \quad (2.9)$$

$$\frac{1}{L} \int_0^L J(u_1, u_2) dl = \bar{J}. \quad (2.10)$$

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

$$dl = \frac{du_1}{\varphi(u_1, u_2)}. \quad (2.11)$$

После этой замены задача (2.8)–(2.10) примет вид (считаем первоначально значение  $L$  заданным)

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{L} \int_{u_{10}}^{u_1(L)} \frac{J(u_1, u_2)X(u_1, u_2)}{\varphi(u_1, u_2)} du_1 \rightarrow \min_{u_2 \in V} \quad (2.12)$$

при условиях

$$\frac{1}{L} \int_{u_{10}}^{u_1(L)} \frac{J(u_1, u_2)}{\varphi(u_1, u_2)} du_1 = \bar{J}, \quad (2.13)$$

$$\frac{1}{L} \int_{u_{10}}^{u_{1L}} \frac{du_1}{\varphi(u_1, u_2)} = 1, \quad (2.14)$$

и фиксированном значении  $u_{10}$ .

Эта задача существенно проще исходной задачи (2.8)–(2.10), так как не содержит дифференциальной связи (2.9). Ее решение  $u_2^*$  получается не как функция  $l$ , а как функция  $u_1$ , что во многих случаях гораздо полезнее. Функция Лагранжа для задачи (2.1)–(2.12) в предположении невырожденности решения (см. приложение) запишется как

$$R = \frac{1}{\varphi(u_1, u_2)} [J(u_1, u_2)(X(u_1, u_2) + \lambda_1) + \lambda_2]. \quad (2.15)$$

Условия оптимальности в форме принципа максимума [162] имеют вид

$$u_2^*(u_1, \lambda) = \arg \max_{u_2 \in V} R(u_1, u_2, \lambda). \quad (2.16)$$

При отсутствии ограничений или внутри допустимой области  $V$  условие стационарности  $R$  по  $u_2$  примет форму

$$(X + \lambda_1)(\varphi J'_{u_2} - \varphi'_{u_2} J) + \varphi J X'_{u_2} - \lambda_2 \varphi'_{u_2} = 0. \quad (2.17)$$

Условие (2.17) совместно с равенствами (2.1), (2.13), а также с требованием

$$R(u_{1L}, u_2(u_{1L}), \lambda) = 0 \quad (2.18)$$

позволяет найти  $u_2^*(u_1)$ ,  $u_{1L}$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ .

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

$$\varphi(u_1, u_2) = c(u_1)J(u_1, u_2). \quad (2.19)$$

В этом случае первое слагаемое в условии (2.17) обращается в нуль, и оно примет форму

$$J^2(u_1, u_2) = \lambda_2 \left( \frac{\partial J(u_1, u_2)}{\partial u_2} : \frac{\partial X(u_1, u_2)}{\partial u_2} \right). \quad (2.20)$$

Условие (2.13) в этом случае переписывается как

$$\int_{u_{10}}^{u_{1L}} \frac{du_1}{c(u_1)} = \bar{J} \cdot L, \quad (2.21)$$

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

*Распределение поверхности.* В том случае, когда коэффициент переноса  $a$  не постоянен, поток задан в форме (2.2) и удовлетворяет ограничению (2.3), функция  $a(l)$  подлежит оптимальному выбору. Условие стационарности по  $a(u_1)$  функции Лагранжа:

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

где  $R$  определяется выражением (2.15), приводит к равенству

$$\tilde{J}(u_1, u_2)(X(u_1, u_2) + \lambda_1) = \lambda_3, \quad (2.22)$$

которое нужно добавить к условиям (2.17), (2.18) вместе с ограничением (2.3) и условием неотрицательности  $a(u_1) \geq 0$ .

### Векторный случай

Условия оптимальности для задачи (2.5)–(2.7) имеют форму принципа максимума Понтрягина (см. [162]). Функция Гамильтона для этой задачи:

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

Сопряженные переменные  $\psi_j$  удовлетворяют уравнениям

$$\frac{d\psi_j}{dl} = -\frac{\partial H}{\partial u_{1j}}, \quad j = 1, \dots, k, \quad \psi_j(L) = 0, \quad (2.23)$$

а переменные  $u_2^*$  определяются по условию максимума  $H$ :

$$u_{2j}^*(l) = \arg \max_{u_{2j} \in V} H(u_1^*(l), \psi(l), \lambda), \quad j = 1, \dots, k, \quad (2.24)$$

где  $\lambda_j = 0$  при  $j > k_1$ . В невырожденном случае  $\psi_0 = -1$ .

*Линейная зависимость потоков от движущих сил.* Аналитическое решение уравнений (2.23), (2.24) совместно с уравнениями (2.6) и условиями (2.7) возможно лишь в редких случаях. При малом отклонении от

термодинамического равновесия, когда потоки  $J$  и силы  $X$  связаны соотношениями Онсагера

$$J = AX^T, \quad (2.25)$$

в которых матрица феноменологических коэффициентов  $A$  положительно определенная, выражение, стоящее под знаком интеграла в (2.5), представляет собой положительно определенную квадратичную форму от термодинамических сил.

В этом случае решение задачи кардинально упрощается. На первом ее этапе можно отбросить условия (2.6) и перейти к задаче о минимуме среднего значения квадратичной формы

$$\bar{\sigma} = \overline{(XAX^T)} \rightarrow \min \quad (2.26)$$

при условиях

$$\sum_{\nu=1}^k a_{\nu j} \overline{X_{\nu}} = \overline{J_j}, \quad j = 1, \dots, k_1, \quad (k_1 \leq k). \quad (2.27)$$

Переменными в этой усредненной задаче является вектор движущих сил  $X$ . Так как задача (2.26), (2.27) выпуклая, то ее решение соответствует постоянству искомым переменных, а значит, определение  $X_{\nu}^*$  сводится к решению простой задачи квадратичного программирования.

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

$$X_j(u_{1j}, u_{2j}) = X_j^*, \quad j = 1, \dots, k \quad (2.28)$$

и уравнениям (2.6). Для этого можно рассматривать условия (2.28) как уравнения, определяющие зависимость  $u_2(u_1)$ . После подстановки этой зависимости в (2.6) и решения этих уравнений получим  $u_1^*(l)$ , а значит, и  $u_2^*(u_1^*(l)) = u_2^*(l)$ . Если найденное решение удовлетворяет ограничениям, то задача (2.26), (2.27) эквивалентна исходной, и мы нашли процесс минимальной диссипации. Если  $u_2^*(l) \notin V$ , то решение задачи (2.26), (2.27) дает оценку снизу для минимального производства энтропии.

*Потоки не связаны друг с другом.* Второй случай, когда решение многомерной задачи упрощается, это случай независимости взаимодействий, когда каждый из потоков зависит только от своих переменных:

$$J_j = J_j(u_{1j}, u_{2j}), \quad j = 1, \dots, k,$$

то же относится и к силам  $X_j$ , причем

$$\frac{du_{1j}}{dl} = \varphi_j(u_{1j}, u_{2j}), \quad u_1(0) = u_{10}, \quad u_1(L) = \overline{u_1}, \quad j = 1, \dots, k. \quad (2.29)$$

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

$$\bar{\sigma}_j = \frac{1}{L} \int_0^L J_j(u_{1j}, u_{2j}) X_j(u_{1j}, u_{2j}) dl \rightarrow \min \quad (2.30)$$

при условии (2.29) и

$$\frac{1}{L} \int_0^L \varphi_j(u_{1j}, u_{2j}) dl = \frac{u_1(L) - u_1(0)}{L}. \quad (2.31)$$

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

$$u_{2j}^* = \arg \max_{u_{2j} \in V_j} \left[ \frac{1}{\varphi_j} (J_j X_j + \lambda_j) \right] \quad (2.32)$$

или, в более слабой форме,

$$\frac{J_j(u_{1j}, u_{2j})}{dJ_j/d u_{2j}} \frac{d}{du_{2j}} (J_j X_j) - J_j X_j = \text{const} = \lambda_j. \quad (2.33)$$

Величины  $\lambda_j$  определяют из условий

$$\int_{u_{1j}(0)}^{\bar{u}_{1j}} \frac{du_{1j}}{\varphi_j(u_{1j}, u_{2j}^*(\lambda_j, u_{1j}))} = L, \quad j = 1, \dots, k. \quad (2.34)$$

Может оказаться, что значения  $\bar{u}_{1j}$  заданы не для всех  $j$ , а только для  $j = 1, \dots, k_1$ ,  $k_1 < k$ . Тогда для определения  $\lambda_j$  совместно с  $u_{1j}$  при  $j = k_1 + 1, k$  имеем дополнительно условия равенства нулю выражения, стоящего под знаком  $\arg \max$  в (2.32), причем в функциях  $\varphi_j, g_j, f_j$  вместо  $u_{1j}$  стоит искомое  $\bar{u}_{1j}$ , а вместо  $u_{2j}$  стоит  $u_{2j}^*(\lambda_j, \bar{u}_{1j})$ . Эти требования следуют из принципа максимума Потрягина (см. приложение).

*Выбор значения  $L$ .* Введение множителя  $1/L$  в критерий (2.5) и условия (2.7) при фиксированном значении  $L$  никак не влияет на оптимальное решение, однако оно делает задачу осмысленной и при стремлении  $L$  к бесконечности. Кроме того, само значение  $L$  может подлежать оптимальному выбору. При таком выборе функционал Лагранжа для соответствующей экстремальной задачи должен быть стационарен по  $L$ .

Например, в задаче (2.12)–(2.14) функционал Лагранжа

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

где функция  $R$  определяется равенством (2.15). Условие стационарности  $\bar{R}$  по  $L$  приводит к уравнению

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

В общей задаче (2.5)–(2.7) для выбора  $L$  к условиям (2.23), (2.24) добавятся условия

$$\sum_{j=1}^k J_j(u_1(L), u_2(L)) [X_j(u_1(L), u_2(L)) + \lambda_j] =$$

$$= \frac{1}{L} \int_0^L \sum_{j=1}^k J_j(u_1, u_2) (X_j(u_1, u_2) + \lambda_j) dl, \quad (2.35)$$

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

## 2.2. Конкретизация условий минимальной диссипации

Запишем условия минимальной диссипации для некоторых процессов.

### Теплоперенос

Термодинамическая сила  $X$  в задаче о минимальной диссипации процесса теплопереноса равна

$$X(T_1, T_2) = \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (2.36)$$

а поток  $J$  равен  $q(T_1, T_2)$ . Функция  $\varphi$  в условиях (2.9) определяет скорость изменения температуры  $T_1$  при передаче теплоты от первого тела (горячего источника) ко второму. В большинстве случаев можно считать, что

$$\frac{dT_1}{dl} = -\frac{1}{c_1(T_1)} q(T_1, T_2), \quad T_1(0) = T_{10}, \quad (2.37)$$

где  $c_1(T_1)$  — теплоемкость горячего источника. Для процесса, протекающего во времени, с сосредоточенными параметрами горячего источника аргумент  $l$  имеет смысл времени, а  $L$  — продолжительности процесса. Для непрерывного теплообменника, в котором температура горячего потока меняется от сечения к сечению, величина  $s$  представляет собой водяной эквивалент потока (произведение его расхода на удельную теплоемкость), а  $L$  — длину теплообменника.

В соответствии с условиями (2.1), (2.20), (2.21) минимальной диссипации при заданной средней интенсивности теплового потока  $\bar{q}$  для процесса теплообмена получим

$$q^2(T_1, T_2) = -\lambda_2 \frac{\partial q}{\partial T_2} \cdot T_2^2, \quad (2.38)$$

$$\int_{T_{1L}}^{T_{10}} c_1(T_1) dT_1 = \bar{q} \cdot L, \quad (2.39)$$

$$\int_{T_{1L}}^{T_{10}} \frac{c_1(T_1) dT_1}{q(T_1, T_2)} = L. \quad (2.40)$$

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

Для линейного закона теплопереноса

$$q = \alpha(T_1 - T_2) \quad (2.41)$$

с постоянной теплоемкостью  $c$  из условий (2.37)–(2.39) получим

$$\alpha^2(T_1 - T_2)^2 = -\lambda_2(-\alpha)T_2^2 \Rightarrow \alpha \left( \frac{T_1}{T_2} - 1 \right)^2 = \lambda_2. \quad (2.42)$$

Таким образом, для любого  $l$  отношение  $\frac{T_1}{T_2}$  постоянно и равно

$$\frac{T_1}{T_2} = 1 + \sqrt{\frac{\lambda_2}{\alpha}}. \quad (2.43)$$

Из (2.2) следует, что  $T_{1L} = T_{10} - \bar{q}L/c$ ; наконец, из условия (2.39) вытекает, что

$$\sqrt{\frac{\lambda_2}{\alpha}} = -\frac{c}{\alpha L} \ln \left( 1 - \frac{\bar{q}L}{cT_{10}} \right). \quad (2.44)$$

Минимальное производство энтропии, получаемое после подстановки (2.2), (2.43) в выражение

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

равно

$$\sigma^* = \frac{c^2 \ln^2 \left( 1 - \frac{\bar{q}L}{cT_{10}} \right)}{\alpha L - c \ln \left( 1 - \frac{\bar{q}L}{cT_{10}} \right)}.$$

Отметим, что производство энтропии в каждом сечении теплообменника или в каждый момент времени для процесса минимальной диссипации одинаково, так что энтропия системы растет линейно.

Для закона теплопереноса вида

$$q(T_1, T_2) = \alpha(T_1^n - T_2^n) \quad (2.45)$$

условия (2.38) примут форму

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

или

$$\frac{q(T_1, T_2)}{\alpha T_2^{(n+1)/2}} = \left( \frac{T_1^n}{T_2^{(n+1)/2}} - T_2^{(n-1)/2} \right) = \sqrt{\frac{\lambda_2 n}{\alpha}} = \text{const.} \quad (2.46)$$

При  $n > -1$  (закон Фурье) тепловой поток с ростом температуры  $T_2$  растёт, а при  $n < -1$  падает. При  $n = -1$  тепловой поток, соответствующий минимальной диссипации, постоянен и равен  $\bar{q}$ , а само минимальное производство энтропии в соответствии с (2.8) равно

$$\sigma^* = \frac{\bar{q}^2}{\alpha}. \quad (2.47)$$

При этом как и для ньютоновского закона минимуму диссипации соответствует постоянство производства энтропии для каждого сечения теплообменника или для каждого момента времени.

Для лучистого теплообмена  $n = 4$ , и из (2.46) получим условие

$$\frac{T_1^4 - T_2^4}{\sqrt{T_2^5}} = \text{const.} \quad (2.48)$$

Не всегда в процессе минимальной диссипации производство энтропии постоянно. Это справедливо лишь для некоторого класса кинетических зависимостей.

### Изотермический массоперенос

Интенсивными переменными подсистем в этом случае являются векторы концентраций  $C_i$  ( $i = 1, 2$ ) с составляющими  $C_{ik}$ , характеризующими состав подсистем. Как потоки веществ, так и химические потенциалы зависят от концентраций. В выражении (2.5) потоки и движущие силы имеют вид

$$J_j(u_1, u_2) = J_j(C_1, C_2), \\ X_j(u_{1j}, u_{2j}) = \frac{1}{T(C_1, C_2)} \left( \mu_{1j}(C_{2j}, T) - \mu_{2j}(C_{1j}, T) \right). \quad (2.49)$$

Остановимся на случае, когда из одной подсистемы в другую переходит только один ключевой компонент. При этом давление в подсистеме вследствие диффузии не меняется. Концентрацию ключевого компонента в первой подсистеме обозначим через  $C_1$ , а во второй — через  $C_2$ . Начальный состав каждой подсистемы задан, а так как задана средняя интенсивность массопереноса

$$\int_0^L g(C_1, C_2) dl = \bar{g}L, \quad (2.50)$$

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

$$\bar{\sigma}_g = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{g(C_1, C_2)}{T(C_1, C_2)} \left( \mu_1(C_1, T) - \mu_2(C_2, T) \right) dl \rightarrow \min. \quad (2.51)$$

Чтобы получить зависимость от  $C_1$  и  $C_2$  скорости изменения концентрации  $C_1$ , необходимо учесть, что поток  $g$  меняет как состав первой подсистемы, так и общее количество вещества  $G_1$  в ней, так как это поток лишь ключевого компонента:

$$\frac{d(G_1 C_1)}{dl} = \frac{dG_1}{dl} = -g(C_1, C_2). \quad (2.52)$$

Из условий (2.51) следует, что

$$\frac{dC_1}{dl} = -\frac{1 - C_1}{G_1} g(C_1, C_2), \quad C_1(0) = C_{10}, \quad (2.53)$$

а

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

откуда

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

где  $\tilde{G}$  — количество инертного компонента в первой подсистеме. После подстановки  $G_1(C_1)$  в (2.52) получим

$$\frac{dC_1}{dl} = -\frac{1}{\tilde{G}}(1 - C_1)^2 g(C_1, C_2), \quad C_1(0) = C_{10}. \quad (2.54)$$

Вид правой части этого уравнения позволяет использовать условия оптимальности (2.20), (2.21), которые примут форму

$$\frac{\partial T}{\partial C_2} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial T} - \frac{\partial \mu_2}{\partial T} - \frac{\mu_1 - \mu_2}{T} \right) - \frac{\partial \mu_2}{\partial C_2} = \lambda_2 \left( \frac{\partial g}{\partial C_2} \right) \frac{T}{g^2(C_1, C_2)}, \quad (2.55)$$

$$C_{1L} = \frac{C_{10}G_{10} - \bar{g}L}{G_{10} - \bar{g}L}. \quad (2.56)$$

Для химических потенциалов в форме

$$\mu_i = \mu_0(p, T) + RT \ln C_i, \quad i = 1, 2, \quad (2.57)$$

производная  $\frac{\partial \mu_2}{\partial C_2} = \frac{RT}{C_2}$ , так что условие (2.55) примет вид

$$-\frac{R}{C_2} = \lambda_2 \left( \frac{\partial g}{\partial C_2} \right) \frac{1}{g^2}. \quad (2.58)$$

Константу  $\lambda_2$  находят из условия

$$\int_{C_{1L}}^{C_{10}} \frac{\tilde{G}}{T(C_1, C_2)(1 - C_1)^2} dC_1 = L \quad (2.59)$$

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

Особенно простое решение соответствует случаю, когда поток диффузии пропорционален разности химических потенциалов и температура  $T$  постоянна:

$$g = \alpha (\mu_1(C_1) - \mu_2(C_2)).$$

В этом случае из (2.55) следует, что

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

$$\frac{dC_1}{dl} = \frac{\bar{g}(1 - C_1)}{G_{10} - \bar{g}l} \Rightarrow C_1(l) = 1 - (1 - C_{10}) \frac{G_{10}}{G_{10} - \bar{g}l}. \quad (2.60)$$

Для химических потенциалов в форме (2.57) постоянству потока соответствует постоянство отношения

$$\frac{C_1}{C_2} = \exp\left(\frac{\bar{g}}{2T}\right). \quad (2.61)$$

Минимальное производство энтропии при этом

$$\bar{\sigma}^* = \frac{\bar{g}^2}{\alpha T}. \quad (2.62)$$

Другие законы массопереноса рассмотрены в [152].

### Деформационное взаимодействие

В данном случае функция  $g(u_1, u_2)$  соответствует зависимости скорости перемещения поршня  $v$  от давлений  $p_1$  и  $p_2$ . В большинстве случаев скорость зависит только от разности  $p_1 - p_2$ , так что производство энтропии можно записать как

$$\sigma(p_1 - p_2) = \frac{v(p_1 - p_2)}{T}(p_1 - p_2) \rightarrow \min; \quad (2.63)$$

среднее значение этой величины минимизируют при заданном среднем значении скорости  $\bar{v}$ :

$$\frac{1}{L} \int_0^L v(p_1(l) - p_2(l)) dl = \bar{v}. \quad (2.64)$$

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

$$\bar{\sigma}(v) = \overline{\frac{1}{T} v \Delta p(v)} \rightarrow \min / \bar{v} = v_0. \quad (2.65)$$

Если  $\sigma(v)$  выпукла вниз, то оптимальная скорость должна быть постоянна и равна  $\bar{v}$ . В противном случае решению усредненной задачи нелинейного программирования (2.65) (см. приложение) соответствует ордината выпуклой оболочки функции  $\sigma(v)$  для  $v = \bar{v}$ . Скорость принимает не более двух значений  $v^1$  и  $v^2$ , определяющихся условиями

$$L(\lambda^*, v^i) = \max_{\lambda} \min_v [\sigma(v) + \lambda(v - \bar{v})]. \quad (2.66)$$

Значения функции  $L$  в точках  $v^i$  ( $i = 1, 2$ ) одинаковы. Доля  $\gamma$  периода  $L$ , в течение которой  $v^*(l) = v^1$ , находится из условия

$$\gamma v^1 + v^2(1 - \gamma) = \bar{v}, \quad \gamma \geq 0.$$

### Дросселирование

Обозначим через  $p_1$  и  $p_2$  давление до и после сужающего устройства, а через  $g(p_1, p_2)$  — расход через него. Будем предполагать, что процесс происходит изотермически. Производство энтропии:

$$\sigma = g(p_1, p_2) \frac{\mu_1(p_1, T) - \mu_2(p_2, T)}{T}. \quad (2.67)$$

Для идеального газа выражение (2.67) примет форму

$$\sigma = g(p_1, p_2) \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (2.68)$$

Пусть  $p_1$  — давление в замкнутой емкости объема  $V$ , оно снижается при истечении газа через сужающее устройство. Задана продолжительность процесса  $\tau$  и средняя интенсивность потока  $\bar{g}$ . Требуется минимизировать диссипацию:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau g(p_1, p_2) \frac{\mu_1(p_1, T) - \mu_2(p_2, T)}{T} dt \rightarrow \min \quad (2.69)$$

при условиях

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau g(p_1, p_2) dt = \bar{g}, \quad (2.70)$$

$$\frac{dp_1}{dt} = -\frac{RTg(p_1, p_2)}{V}, \quad p_1(0) = p_{10}. \quad (2.71)$$

Условия оптимальности этой задачи в соответствии с равенствами (2.20), (2.21) имеют форму

$$Tg^2(p_1, p_2) = -\lambda_2 \left( \frac{\partial g}{\partial p_2} : \frac{\partial \mu_2}{\partial p_2} \right), \quad (2.72)$$

$$p_1(\tau) = p_{10} - \frac{RT}{V} \bar{g} \tau. \quad (2.73)$$

Для идеального газа и зависимости

$$g(p_1, p_2) = \alpha(p_1 - p_2)^{1/2}$$

условие (2.72) приводит к соотношению

$$\frac{(p_1 - p_2)^3}{p_2^2} = \text{const} = \eta. \quad (2.74)$$

Подстановка условия (2.74) в уравнения (2.69) и (2.71) позволяет найти оптимальный закон изменения  $p_2^*(t)$  и минимальное производство энтропии  $\bar{\sigma}^*$ . Оптимальный закон изменения давления определяется после решения уравнений (2.71), (2.74) с точностью до константы  $\eta$ :

$$p_2^*(t, \eta) = \left\{ \sqrt{\frac{4}{3}\eta^{2/3} - \frac{2}{3}\eta^{1/6} \left[ \frac{\gamma RT}{V}t - f(p_{20}, \eta) \right]} - \frac{2}{3}\eta^{1/3} \right\}^3, \quad (2.75)$$

где

$$f(p_{20}, \eta) = \frac{3}{2}\eta^{-1/6}p_{20}^{2/3} + 2\eta^{1/6}p_{20}^{1/3}. \quad (2.76)$$

Величина  $p_{20}$  находится из (2.74) как решение уравнения

$$p_{20} + \eta^{1/3}p_{20}^{2/3} = p_{10}. \quad (2.77)$$

Минимальное производство энтропии:

$$\bar{\sigma}^* = \frac{V}{RT\tau} \left[ p_{10}(\ln p_{10} - 1) - p_1(\tau)(\ln p_1(\tau) - 1) - r(p_{20}) - r(p_2(\tau)) \right]. \quad (2.78)$$

Здесь

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

### Кристаллизация

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

$$\sigma = g(C_1, C_2) \frac{\mu_1(C_1) - \mu_2(C_2)}{T}. \quad (2.79)$$

Для идеальных растворов химический потенциал кристаллизующегося вещества в растворе при постоянных температуре и давлении зависит от его мольной доли или в первом приближении от концентрации  $C_1$ :

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

Потенциал  $\mu_2$  определяется равновесной концентрацией  $C_2 = C_p$ :

$$\mu_2 = \mu^0(T, p) + RT \ln C_p,$$

так что

$$\sigma = g(C_1, C_p) R \ln \frac{C_1}{C_p}. \quad (2.80)$$

Поток  $g$  зависит от поверхности кристаллов  $F$ , которая, в свою очередь, определяется массой кристаллов  $M$ . Масса изменяется в соответствии с уравнением

$$\frac{dM}{dt} = \alpha F(C_1 - C_p),$$

$$M(0) = M_0, \quad M(\tau) = \bar{M}.$$

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

$$\dot{M} = KM^{2/3}(C_1 - C_p). \quad (2.81)$$

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

Задача о минимуме диссипации в процессе кристаллизации примет форму

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau KM^{2/3}(C_1 - C_p)R \ln \frac{C_1}{C_p} dt \rightarrow \min_{C_1}, \quad (2.82)$$

$$\int_0^\tau KM^{2/3}(C_1 - C_p)dt = (\bar{M} - M_0). \quad (2.83)$$

Условия оптимальности этой задачи вытекают из требований (2.20), (2.21) и имеют вид

$$\frac{M^{2/3}(C_1 - C_p)^2}{C_1} = \frac{\lambda_2}{KR} = \text{const} = \eta. \quad (2.84)$$

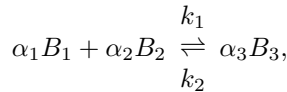
Из условий (2.84) и уравнения (2.81) получим дифференциальное уравнение, которое с точностью до константы  $\tilde{\eta} = \eta$  определяет  $C^*(t)$ . Для этого заменим  $\dot{M}$  и  $M$  через  $\dot{C}_1$  и  $C_1$ :

$$\dot{C}_1^* = -\sqrt{\tilde{\eta}} \frac{\sqrt{C_1^*}(C_1^* - C_p)^3}{C_1^* + C_p}, \quad C_1(0) = C_{10}. \quad (2.85)$$

Нетрудно видеть, что для случая, когда начальные массы кристаллов различны, использование уравнения (2.81) для средней начальной массы дает (в силу выпуклости вверх зависимости поверхности от  $M$ ) оценку снизу для производства энтропии.

### Химические превращения

Рассмотрим изотермический реактор идеального смешения периодического действия, в котором протекает реакция вида



где  $B_i$  — реагенты,  $\alpha_i$  — стехиометрические коэффициенты. Далее будем считать, что  $\alpha_1 < 0$ ,  $\alpha_2 < 0$ ,  $\alpha_3 > 0$ . Скорость реакции определяется законом действующих масс:

$$W(X) = W_1 - W_2 = k_1 X_1^{-\alpha_1} X_2^{-\alpha_2} - k_2 X_3^{\alpha_3}, \quad (2.86)$$

где  $X_i = \frac{N_i(t)}{N(t)}$  — мольная доля  $i$ -го компонента;  $n_i$  — число молей  $i$ -го

компонента в аппарате,  $N(t) = \sum_i n_i(t)$ .

Производство энтропии:

$$\sigma = \frac{W}{T} A, \quad (2.87)$$

где

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

— химическое сродство реакций.

Для идеальных растворов:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln X_i,$$

откуда

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

Первое слагаемое в этом выражении равно [116]

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

Константа равновесия  $k_p$  равна отношению констант скоростей прямой и обратной реакций:

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

Таким образом,

$$A = RT \left( \ln \frac{k_1}{k_2} - \sum_i \ln X_i^{\alpha_i} \right) = RT \ln \frac{k_1 X_1^{-\alpha_1} X_2^{-\alpha_2}}{k_2 X_3^{\alpha_3}} = RT \ln \frac{W_1}{W_2}.$$

Пусть задана средняя скорость реакции:

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} W(t) dt = \overline{W}, \quad (2.88)$$

а скорость реакции  $W(t)$  является управлением. Она определяет изменение степени превращения  $\xi(t)$ :

$$\frac{d\xi}{dt} = W \quad (2.89)$$

и числа молей компонентов в ходе реакции:

$$\frac{dN_i}{dt} = \alpha_i W, \quad i = \overline{1, 3}.$$

Отсюда

$$N_3(t) = N_{30} + \alpha_3 \xi(t),$$

а общее число молей —

$$N(t) = N_0 + \xi(t) \sum_{i=1}^3 \alpha_i.$$

Скорость обратной реакции —

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

С учетом сказанного, задача о минимуме диссипации примет вид

$$\sigma = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} RW \ln \frac{W + W_2(\xi)}{W_2(\xi)} dt \rightarrow \min \quad (2.90)$$

при условиях

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} W(t) dt = \bar{W}, \quad (2.91)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = W, \quad \xi(0) = 0, \quad (2.92)$$

$$W_2(\xi) = k_2 \frac{N_{30} + \alpha_3 \xi}{N_0 + \xi \sum_i \alpha_i}. \quad (2.93)$$

Используя замену переменных

$$dt = \frac{d\xi}{W},$$

запишем функцию Лагранжа:

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

Из условия стационарности  $L$  по  $W$  получим

$$\frac{W^2}{W + W_2(\xi)} = \frac{\lambda \tau}{R} = \text{const.} \quad (2.94)$$

Это требование вместе с уравнением (2.89) и условием на среднее значение  $W$  позволяют найти  $W^*(t)$ ,  $\xi^*(t)$  и оценку для производства энтропии.

Условия минимальной диссипации и минимальное производство энтропии для некоторых процессов приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Условия минимальной диссипации некоторых процессов

Процесс	Условия минимальной диссипации	Минимальное производство энтропии
Теплообмен $q = \alpha(T_1 - T_2)$	$\frac{T_1(l)}{T_2(l)} = 1 - \frac{\beta}{\alpha L}$ $\beta = W \ln(1 - \frac{\bar{q}}{WT_1(0)})$	$\sigma^* = \frac{\beta^2}{\alpha L - \beta}$
Линейные соотношения между потоками и силами $J = AX$	$X = \text{constant};$ $J = \bar{J}$	$\sigma^* = \bar{J}L^{-1}\bar{J}$
Односторонний изотермический массоперенос $g(c_1, c_2) = \alpha(c_1(f) - c_2(f))$	$c_2(l) = c_1(l) + \frac{m}{2} - \sqrt{c_1(l)m + \frac{m}{4}}$ $\int_{c_1(L)}^{c_1(0)} \frac{Gdc_1}{(1 - c_1^2)\alpha\sqrt{c_1m + \frac{m}{4}} - \frac{m}{2}} = L$	$\sigma^* = \int_{c_1(L)}^{c_1(0)} \frac{RG}{(1 - c_1)^2} \times$ $\times \ln \frac{c_1dc_1}{c_1 + \frac{m}{2} - \sqrt{c_1m + \frac{m^2}{4}}}$
Двусторонний изотермический Эквимолярный массоперенос (бинарная ректификация)	$\frac{\partial g}{\partial c_1} / \frac{\partial g}{\partial c_2} = m \frac{c_2(l)(1 - c_2(l))}{c_1(l)(1 - c_1(l))}$ $\frac{dc_1}{dl} = -\frac{g(c_1, c_2)}{G_1}$ $c_1(0) = C_{10}, c_1(L) = c_{1L}$	$\sigma^* = R \int_0^L g(c_1, c_2) \ln \left[ \frac{c_1(1 - c_2)}{c_2(1 - c_1)} \right] dl$

## 2.3. Эксергия и работоспособность термодинамических систем

При термодинамическом анализе технологических систем широко используют эксергетический подход. При этом под *эксергией* понимают максимальное количество работы, которое может быть получено при переходе системы из исходного состояния в состояние равновесия с окружающей средой [117]. Так как продолжительность процесса или его интенсивность не оговорены, то максимуму работы соответствует обратимый процесс.

Найдем работу, которую может произвести система в обратимом процессе, если она находится в среде с температурой  $T^0$  и давлением  $p^0$ . Для простоты считаем, что химические процессы отсутствуют. Обратимый процесс должен состоять из двух участков: изменения температуры  $T$  в адиабатическом процессе от начальной температуры до температуры окружения и изменения давления в изотермическом процессе при  $T = T^0$  от начального давления в системе до  $p^0$ . Работа на каждом участке процесса равна

$$A^0 = -\Delta E - T^0 \Delta S + p^0 \Delta V,$$

где  $\Delta E, \Delta S, \Delta V$  — изменения внутренней энергии, энтропии и объема системы.

На адиабатическом участке энтропия системы не меняется и работа

$$A_a = -\Delta E_a + p^0 \Delta V_a = \Delta I_a$$

равна изменению энтальпии системы.

На изотермическом участке неизменна внутренняя энергия, так что изменение энтальпии равно  $\Delta I_t = p^0 \Delta V_t$ , а работа  $A_t = \Delta I_t - T^0 \Delta S$ . Общая работа:

$$A = A_a + A_t = \Delta I - T^0 \Delta S.$$

Если ввести обозначение  $L = I - TS$  и учесть, что при совпадении начального состояния системы с состоянием окружающей среды никакой работы получить нельзя, то максимальная работа, которую может совершить система при выравнивании своих параметров с параметрами окружения, *эксергия*, равна  $A = \Delta L$ .

Эксергия зависит не только от состояния системы, но и от состояния окружающей среды. Так как процесс при подсчете  $A$  предполагался обратимым, то она не учитывает значений кинетических коэффициентов (тепло- и массообмена, скоростей реакций и пр.). При эксергетическом анализе термодинамическое совершенство процесса или его отдельной стадии определяется потерями эксергии.

Эксергетический метод имеет три основных недостатка:

1. Он позволяет анализировать необратимость в конкретных системах, но не ставит задачи о синтезе систем с минимальной необратимостью.
2. Сравнение с обратимым процессом не учитывает объективной неизбежной необратимости, связанной с интенсивностью потоков, конечными коэффициентами тепло- и массопередачи и другими ограничениями.

3. Рассматриваются только системы с резервуаром, интенсивные переменные которого совпадают с интенсивными переменными окружающей среды (температура, концентрация и пр.). Они изменяются и не всегда могут быть точно найдены. Кроме того, многие системы вообще не содержат резервуара.

В необратимом процессе изменяется суммарная энтропия системы и окружения на величину  $\Delta S_\Sigma$ . При этом работа системы в необратимом процессе может быть выражена через обратимую работу и прирост энтропии как

$$L_n = L - T^0 \Delta S_\Sigma. \quad (2.95)$$

Второе слагаемое учитывает потери от диссипации, которые всегда положительны. Записанное равенство (2.95) называют *уравнением Гюи-Стодола*. Оно справедливо только для систем, содержащих резервуар с  $T = T^0$ ,  $p = p^0$  и пр.

Будем называть *работоспособностью* системы при тех или иных ограничениях максимальную работу, которая может быть из нее извлечена при этих ограничениях. Работоспособность имеет смысл для систем как содержащих, так и не содержащих резервуара, при ограниченной продолжительности процесса или при заданной средней интенсивности потоков. Будем обозначать ее через  $L_\tau$  или  $L_p$  соответственно в зависимости от типа наложенных ограничений.

## Расчет работоспособности для некоторых систем

### Системы с одним источником

Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из источника бесконечной емкости с температурой  $T_0(t)$  и рабочего тела с температурой  $T(t)$ , взаимодействующих конечное время  $\tau$ . Время  $\tau$  может стремиться к бесконечности, однако при этом фиксируем среднюю интенсивность процесса. И в том, и в другом случае процессы необратимы.

Рабочее тело (тепловая машина), получая от источника тепло в количестве  $Q$ , производит работу  $A$  со средней мощностью  $\bar{p} = A/\tau$ . Обозначим через  $E$  и  $S$  соответственно внутреннюю энергию и энтропию рабочего тела; те же обозначения с индексом 0 относятся к источнику. Закон теплопередачи обозначим через  $q(T_0, T)$  и будем конкретизировать полученные результаты для закона

$$q = \alpha(T_0^n - T^n), \quad (2.96)$$

где  $\alpha$  и  $n$  имеют одинаковые знаки.

В этих обозначениях запишем уравнения термодинамических балансов для источника и рабочего тела в предположении отсутствия между ними

механического контакта:

$$\begin{cases} \dot{E} = q(T_0, T) - p(t), \\ \dot{E}_0 = -q(T_0, T), \\ \dot{S} = \frac{q(T_0, T)}{T}, \\ \dot{S}_0 = -\frac{q(T_0, T)}{T_0}. \end{cases} \quad (2.97)$$

Здесь  $p(t)$  — мощность, отбираемая от рабочего тела в момент  $t$ .

Из (2.97) следуют выражения для мощности и работы:

$$p(t) = q(T_0, T) - \dot{E}, \quad (2.98)$$

$$\begin{aligned} A = \int_0^\tau p(t)dt &= \int_0^\tau q(T_0, T)dt - \\ &- [E(S(\tau), V(\tau)) - E(S(0), V(0))] = Q - \Delta E. \end{aligned} \quad (2.99)$$

Зависимость внутренней энергии от энтропии и объема  $E(S, V)$  определяется уравнением состояния рабочего тела.

Изучение предельных возможностей тепломеханических систем сводится к задаче о получении предельной работы при фиксированном количестве полученной теплоты:

$$Q = \int_0^\tau q(T_0, T)dt = Q_0. \quad (2.100)$$

Задача имеет форму

$$A \rightarrow \max_{T(t)} \left/ \begin{array}{l} \tau = \text{fix}, \\ Q = Q_0. \end{array} \right. \quad (2.101)$$

Из формулы (2.99) следует, что максимальная работа соответствует минимуму внутренней энергии рабочего тела в конце процесса:

$$E(S(\tau), V(\tau)) \rightarrow \min_{T(t)} \left/ \int_0^\tau q(T_0, T)dt = Q_0. \right. \quad (2.102)$$

Объем рабочего тела в момент  $\tau$  не влияет на  $S(\tau)$ . Его выбирают из условия

$$V^*(\tau) = \arg \min_{V(\tau)} E(S^*(\tau), V(\tau)), \quad (2.103)$$

где  $S^*(\tau)$  — оптимальное решение задачи (2.102) по  $S$ . Зависимость  $E$  от  $S$  для любого уравнения состояния монотонно возрастает при всех  $V$ , так как

$$\frac{\partial E}{\partial S} = T > 0,$$

так что минимуму  $E(\tau)$  соответствует минимум  $S(\tau)$ , и на оптимальном решении задачи (2.102) имеем

$$\Delta S = \int_0^\tau \dot{S} dt = \int_0^\tau \frac{q(T_0, T)}{T} dt \rightarrow \min / Q = Q_0. \quad (2.104)$$

Управляющей переменной в задаче о минимуме  $\Delta S$  при фиксированном значении  $Q$  является объем рабочего тела, изменения которого в силу уравнения состояния меняют его температуру  $T$ . Но так как зависимость  $T(V)$  монотонна и при изменении  $V$  от 0 до  $\infty$  температура изменяется от бесконечности до нуля и объем не входит непосредственно в условия задачи (2.104), то удобно выбрать в качестве управления температуру рабочего тела, оптимальная форма изменения которой  $T^*(t)$  не зависит от уравнения состояния. Зная же  $T^*(t)$ , из уравнения состояния для конкретного рабочего тела можно найти зависимость  $V^*(t)$  для изменения объема.

В силу сказанного общая структура процесса получения максимальной работы в резервуарной системе следующая.

1. При заданных начальной температуре и начальном объеме рабочего тела  $T(0)$  и  $V(0)$  объем мгновенно меняется таким образом, чтобы температура оказалась равной значению  $T^*(0)$ , найденному в результате решения задачи (2.104) — первый адиабатический участок.

2. Объем изменяется по закону  $V^*(t)$ , соответствующему найденному при решении задачи (2.104) значению температуры  $T^*(t)$  и уравнению состояния системы.

3. В момент  $t = \tau$  объем изменяется в соответствии с условием (2.103) — второй адиабатический участок.

В силу фиксированности  $\tau$  задачу (2.104) перепишем в усредненной форме как

$$\bar{\sigma} = \bar{S} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \dot{S} dt = \int_0^\tau \frac{q(T_0, T)}{T} dt \rightarrow \min_{T(t)} / \frac{1}{\tau} \int_0^\tau q(T_0, T) dt = \bar{q} = \frac{Q_0}{\tau}. \quad (2.105)$$

Приведенные выше рассуждения показывают, что задача получения предельной работы при фиксированном количестве тепла на интервале  $(0, \tau)$  имеет то же оптимальное решение, что и задача минимизации средней скорости производства энтропии. Зная минимальную величину энтропии  $S^*(\tau)$ , можно найти предельную работу  $A^*$  как

$$A^* = Q_0 + E(S(0), V(0)) - E(S^*(\tau), V^*(\tau)). \quad (2.106)$$

Выбор объема по формуле (2.103) приводит к тому, что часть работы получается за счет уменьшения внутренней энергии рабочего тела по отношению к начальному ее значению. Чтобы охарактеризовать предельные возможности рассматриваемой системы, целесообразно исключить эту составляющую и принять

$$V(\tau) = V(0) = V_0,$$

где величина  $V_0$  либо фиксирована, либо подлежит оптимальному выбору. В последнем случае она должна выбираться из условия минимума по  $V_0$  приращения внутренней энергии рабочего тела  $\Delta E = E(S^*(\tau), V_0) - E(S(0), V_0)$ , так что

$$\frac{\partial E(\tau)}{\partial V_0} = \frac{\partial E(0)}{\partial V_0} \Rightarrow p(\tau) = p(0),$$

где  $p$  — давление рабочего тела.

Между величиной минимально возможного прироста энтропии  $\Delta S^*$  и количеством тепла  $Q_0$ , переданного рабочему телу, существует монотонная зависимость: чем больше  $Q_0$ , тем больше  $\Delta S^*$ . Ввиду этого задаче (2.105) можно противопоставить эквивалентную задачу:

$$\bar{q} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau q(T_0, T) dt \rightarrow \max \left/ \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{q(T_0, T)}{T} dt = \bar{\sigma}. \right. \quad (2.107)$$

Постановка (2.107) для  $\bar{\sigma} = 0$  и с условием равенства давлений рабочего тела в начале и конце процесса имеет смысл и для случая, когда  $T_0(t)$  — периодический или стационарный случайный процесс, в этом случае усреднение в (2.107) проводится на сколь угодно большом интервале времени.

Если изменение температуры источника  $T_0$  не зависит от  $T$ , то обе задачи являются усредненными и к ним могут быть применены методы, изложенные в [184] (см. приложение). Однако и в том случае, когда  $T_0(t)$  зависит от  $T(t)$ , методы усредненной оптимизации позволяют судить о характере связи  $T^*$  и  $T_0$  в зависимости от закона теплопередачи  $q$ .

Так как время явно не входит в условия задачи (2.107), то условия оптимальности определяют связь между  $T^*$  и  $T_0$ . Причем каждому значению  $T_0$  могут соответствовать не более двух значений  $T^*$  (базовых). Число базовых значений (одно либо два) определяется видом функции  $q$ . Ниже этот вопрос рассмотрен подробнее.

Температура  $T_0$  фиксирована (источник бесконечной емкости). При фиксированной температуре  $T_0$  условие

$$\overline{q(T, T_0)} = \frac{Q_0}{\tau} \quad (2.108)$$

соответствует заданию средней скорости изменения энтропии источника:

$$\bar{\sigma}_0 = \frac{\overline{q(T, T_0)}}{T_0} = -\frac{Q_0}{\tau T_0}, \quad (2.109)$$

а минимум прироста энтропии рабочего тела — минимуму производства энтропии в системе, т.е. процессу минимальной диссипации.

Оптимальное решение задачи (2.107) определяется условием

$$L = \sigma + \lambda \left( \sigma_0 + \frac{Q_0}{\tau T_0} \right) = \frac{q(T, T_0)}{T} + \lambda \left( \frac{q(T, T_0)}{T_0} + \frac{Q_0}{\tau T_0} \right) \rightarrow \max_{\lambda} \min_T.$$

Исследуем зависимость  $\sigma(T_0, \sigma_0)$  для закона теплопередачи (2.96). Эта зависимость имеет вид

$$\sigma = -\frac{\sigma_0 T_0}{\left(T_0^n + \frac{\sigma_0 T_0}{\alpha}\right)^{1/n}} = \frac{q}{\left(T_0^n - \frac{q}{2}\right)^{1/n}}. \quad (2.110)$$

Характер этой функции для различных  $n$  показан на рис. 2.1. Область допустимых значений  $\sigma_0$  определяется условием неотрицательности температуры  $T$ :

$$\sigma_0 > -\frac{T_0^{n-1}}{\alpha} = \sigma_0^{\min}.$$

Значение  $\sigma_0^{\max}$  определяется величиной предельно допустимой температуры рабочего тела. Исследование второй производной зависимости  $\sigma(\sigma_0)$  показывает, что эта функция выпукла вниз, значит, базовое решение единственно для всех  $n \leq 0$  и  $n \geq 1$ , причем минимум этой зависимости достигается в точке

$$\sigma_0^* = \alpha \frac{n}{1-n} T_0^{n-1}.$$

Лишь при  $0 < n < 1$  происходит изменение знака второй производной в точке  $\sigma_0^{**} = 2\sigma_0^*$ .

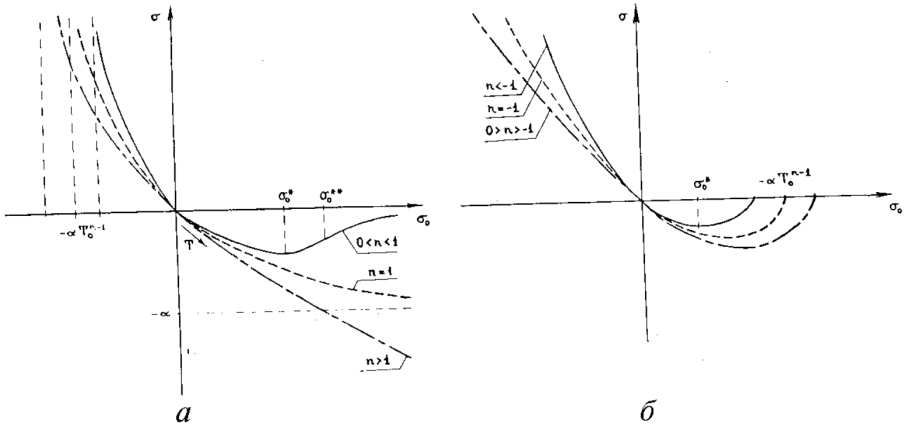


Рис. 2.1. Зависимость скорости изменения энтропии рабочего тела от скорости изменения энтропии источника для  $n > 0$  (а) и  $n < 0$  (б)

Из сказанного следует утверждение: *оптимальный режим взаимодействия с резервуаром для закона теплопереноса (2.96) соответствует переключению температуры рабочего тела между двумя значениями лишь тогда, когда:*

- $0 < n < 1$ ;
- происходит охлаждение рабочего тела со средней интенсивностью:

$$-\frac{Q_0}{\tau} > T_0 \sigma_0^{**} = \frac{2\alpha n}{1-n} T_0^n.$$

При этом одно из базовых значений  $T^*$  соответствует максимально возможной температуре рабочего тела  $T = T_{\max}$ , а второе вместе с множителем  $\lambda$  находится из условия стационарности по  $T$  функции Лагранжа  $L$  и равенства значения  $L$  в точке стационарности значению в точке  $T_{\max}$ .

Для всех остальных  $n$ , когда базовое значение температуры единственно, оно, как следует из (2.96) и (2.108), равно

$$T^* = \left( T_0^n - \frac{Q_0}{\tau \alpha} \right)^{1/n}. \quad (2.111)$$

Когда базовое решение единственно и определяется равенством (2.111), оптимальный процесс состоит из двух адиабатических и одного изотермического участка с  $T = T^*$ . Для случая, когда базовых решений два, оптимальный процесс состоит из трех адиабатических участков и двух изотермических участков. Каждый из изотермических участков соответствует базовой температуре рабочего тела. Продолжительность их такова, чтобы среднее на интервале  $\tau$  приращение энтропии источника  $\bar{\sigma}_0$  удовлетворяло условию (2.109). Переход же с одной изотермы на другую происходит адиабатически. Так как в этом случае существенны лишь значения температур изотерм и доли времени пребывания на каждой из них, то оптимальное решение не единственно, так как одной и той же доле времени той или иной изотермы может соответствовать множество переключательных процессов.

Тот факт, что оптимальный процесс теплового контакта с источником постоянной температуры может иметь больше чем один изотермический участок, обнаружен В.Н. Орловым [67] для весьма экзотического закона теплопереноса:

$$q(T_0, T) = \alpha_1 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \alpha_2 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)^9.$$

Можно показать, что для любой кинетики теплообмена (разной для каждого из источников), которая определяется равенством вида

$$q(T_0, T) = \alpha z(T_0, T)$$

и удовлетворяет второму закону термодинамики (знак  $z$  совпадает со знаком  $T_0 - T$ ), цикл, соответствующий максимуму КПД, состоит лишь из двух изотерм и двух адиабат.

Максимальная работа  $A^*$  вычисляется по формуле (2.99):

$$A^* = Q_0 + E(0) - E(S^*(\tau), V^*(\tau)), \quad (2.112)$$

где

$$S^*(\tau) = S(0) + \tau \cdot \overline{\sigma(T_0, T^*)}.$$

Если рабочее тело — идеальный газ, то, используя его уравнение состояния (см гл. 1), можно конкретизировать формулу (2.112):

$$A^*(\tau^*) = Q_0 - E(0) \cdot \left[ \left( \frac{V^*(\tau)}{V(0)} \right)^{-R/C_v} \exp \left( \frac{\Delta S^*(\tau)}{c_v} \right) - 1 \right], \quad (2.113)$$

где  $\Delta S^*(\tau) = Q_0/T^*(\tau)$ ;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $c_v$  — теплоемкость газа при постоянном объеме.

Функция  $A^*(\tau)$ , подсчитанная согласно равенству (2.113), показана на рис. 2.2. Она определена при  $\tau > \tau_{\min} = \frac{Q_0}{\alpha T_0^n}$ , что соответствует положительности температуры  $T^*$ . Предельная мощность процесса, имеющего продолжительность  $\tau$ :

$$p(\tau) = \frac{A^*(\tau)}{\tau},$$

равна тангенсу угла наклона прямой, соединяющей начало координат с точкой графика  $A^*(\tau)$ . Значение  $p(\tau)$  достигает максимума в точке  $\tau^*$ , для которой

$$\left( \frac{dA^*}{d\tau} \right)_{\tau^*} = \frac{A^*(\tau^*)}{\tau^*}.$$

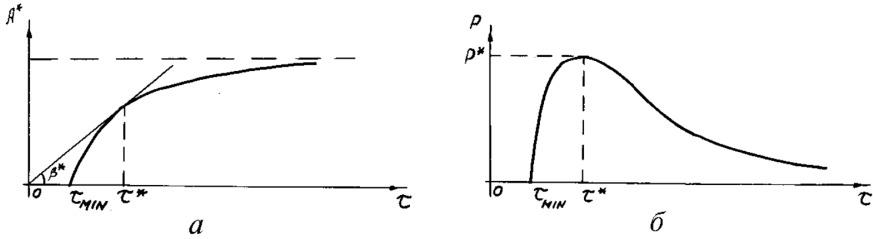


Рис. 2.2. Максимальная работа (а) и средняя мощность (б) в зависимости от продолжительности процесса

При  $\tau \rightarrow \infty$  работа  $A^*$  стремится к своему значению в обратимом процессе, а  $p(\tau)$  стремится к нулю.

**Источник конечной емкости.** Рассмотрим случай, когда температура источника изменяется, причем скорость ее изменения зависит от теплового потока  $q$ :

$$\dot{T}_0 = -\frac{1}{c} q(T_0, T), \quad T_0(0) = T_0^0; \quad (2.114)$$

здесь  $c$  — теплоемкость источника.

Будем искать оптимальный закон изменения температуры рабочего тела для извлечения максимальной работы  $A$  при фиксированном времени процесса  $\tau$  и количестве тепла  $Q_0$ , переданного (отданного) источником рабочему телу. При этом уравнение (2.114) нужно добавить к ограничениям задачи (2.105). Задача в такой постановке рассмотрена в п. 2.1, ее решение — процесс минимальной диссипации. Условия оптимальности решения имеют вид (2.38)

$$\left( \frac{T}{q(T_0, T)} \right)^2 \frac{\partial q}{\partial T} = \text{const} = \frac{1}{\lambda} \quad \forall t. \quad (2.115)$$

Решение  $T^*$ , удовлетворяющее соотношению (2.115), зависит от  $T_0$  и  $\lambda$ . Для того чтобы исключить  $\lambda$  и найти  $T^*(T_0)$ , следует решить (2.114)

совместно с интегральным условием, соответствующим ограничению на продолжительность процесса.

Применим этот алгоритм для закона теплопередачи (2.96), считая теплоемкость источника  $c$  не зависящей от  $T_0$ . Условие (2.115) и ограничение на продолжительность примут вид

$$T^{n+1} = \frac{\alpha}{n\lambda} (T_0^n - T^n)^2, \quad (2.116)$$

$$\int_{T_0^o - Q_0/c}^{T_0^o} \frac{dT_0}{\alpha(T_0^n - T^n)} = \frac{\tau}{c}. \quad (2.117)$$

Уравнение (2.116) может быть решено аналитически относительно  $T(T_0, \lambda)$  лишь при некоторых  $n$  ( $n = \pm 1$ ), для других  $n$  возможно численное решение.

Примечание: решение для случая  $n = 1$ .

Уравнение (2.116) примет вид

$$T^2 = \frac{\alpha}{\lambda} (T_0 - T)^2,$$

откуда с учетом того, что  $T_0 > T^*$ , получим

$$T^* = mT_0 \quad \forall t,$$

где  $m$  — некоторая константа.

Исключая  $m$  с использованием (2.117), получим

$$T^*(T_0) = T_0 \cdot \frac{\left( \alpha\tau - c \ln \frac{T_0^o}{T_0^o - \frac{Q_0}{c}} \right)}{\alpha\tau}.$$

После подстановки  $T^*(T_0)$  в уравнение (2.114) можно также найти зависимость  $T^*(t)$ :

$$T^*(t) = \left( T_0^o - \frac{Q_0}{c} \right) \cdot \frac{\alpha\tau - c \ln \frac{T_0^o}{T_0^o - \frac{Q_0}{c}}}{\alpha\tau} \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad t \in (0, \tau).$$

Найдем связь между продолжительностью процесса  $\tau$ , приращением энтропии системы  $D$  и приращением энтропии источника  $\Delta S_0$ . В оптимальном процессе скорости изменения  $D$  и  $\Delta S_0$  постоянны, так что

$$\Delta S_0 = \alpha(m-1)\tau, \quad D = \Delta S + \Delta S_0 = \frac{\alpha(1-m)^2}{m}\tau.$$

Исключив  $m$  из этих равенств, получим

$$D = \frac{\Delta S_0^2}{\Delta S_0 + \alpha\tau}.$$

Таким образом, для любого процесса с линейным законом теплопереноса в системе, состоящей из источника и рабочего тела, справедливо неравенство

$$\frac{1}{D} - \frac{\alpha\tau}{\Delta S_0^2} - \frac{1}{\Delta S_0} \leq 0. \quad (2.118)$$

В свою очередь,  $\Delta S_0$  зависит от количества переданного тепла  $Q_0$ , теплоемкости источника  $c$  и его начальной температуры  $T_0^0$  как

$$\Delta S_0 = c \ln \left( 1 - \frac{Q_0}{cT_0} \right).$$

Неравенство (2.118) задает области достижимых значений параметров состояния в плоскости с координатами  $(D, \Delta S_0)$  при каждом  $\tau$  (линии изохрон), показанные на рис. 2.3. Оптимальные траектории — прямые линии, выходящие из начала координат, так как

$$\frac{dD}{d\Delta S_0} = 1 - \frac{1}{m}.$$

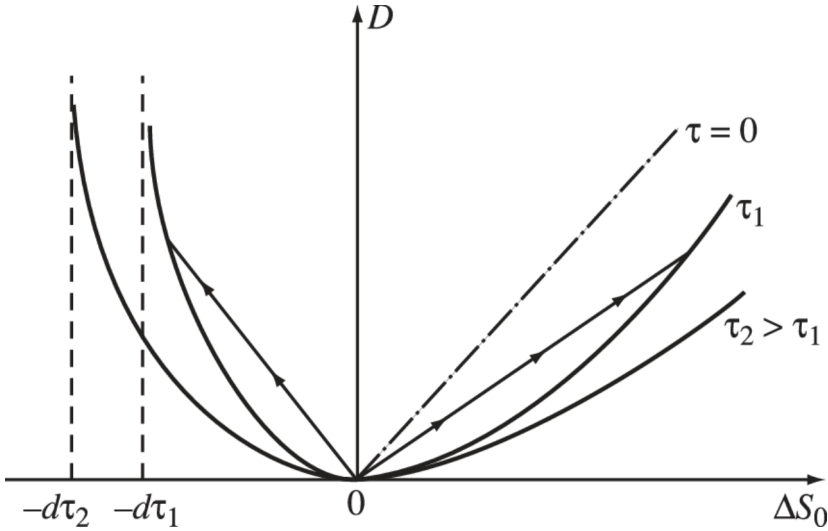


Рис. 2.3. Зависимость минимальной диссипации от прироста энтропии источника и продолжительности процесса

В том случае, когда рабочее тело — идеальный газ, максимальная работа  $A^*$  определяется, как нетрудно показать, выражением

$$A^* = Q_0 - E(V(0), T_0^0) \left[ \left( \frac{V^*(\tau)}{V(0)} \right)^{R/c} \exp \frac{\Delta S}{c} - 1 \right],$$

где  $c$  — объемная теплоемкость рабочего тела;  $\Delta S$  — прирост его энтропии, равный

$$\Delta S = \frac{\alpha \tau c \ln \left( 1 + \frac{Q_0}{cT_0^0 - Q_0} \right)}{\alpha \tau - c \ln \left( 1 + \frac{Q_0}{cT_0^0 - Q_0} \right)}.$$

### Источник с переменной температурой

Рассмотрим систему, в которой температура источника изменяется во времени. Это может быть заданная функция времени  $T_0(t)$  или случайный стационарный процесс. К системам с одним нестационарным источником относятся тепловые машины, нагрев и охлаждение рабочего тела в которых осуществляется потоком жидкости или газа с переменной температурой, а также солнечные электростанции, в которых рабочее тело нагревается днем и охлаждается ночью в горных районах с интенсивной солнечной радиацией.

Применительно к рассматриваемой системе будем решать задачу о максимальной средней мощности  $\bar{p}$ , которой эквивалентна постановка о максимальной интенсивности теплового потока при средней интенсивности изменения энтропии рабочего тела, равной нулю. Оптимальное решение этой задачи удовлетворяет условию

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \max_T \left[ q(T_0, T) + \lambda \left( \frac{q(T_0, T)}{T} - \bar{\sigma} \right) \right] dt \rightarrow \min_{\lambda}. \quad (2.119)$$

Достижение максимума подинтегрального выражения в (2.119) в одной или двух базовых точках зависит от того, выпукла ли вверх зависимость  $q(T_0, T)$  от  $\sigma = \frac{q(T_0, T)}{T}$ , полученная после исключения из этих выражений  $T$ . Нетрудно видеть, что, как и в случае постоянной температуры источника, для законов теплопереноса вида (2.96), неединственность базового значения возможна лишь при  $0 < n < 1$ . В остальных случаях оптимальное решение соответствует стационарности по  $T$  подинтегрального выражения в (2.119). Отсюда следует, что для любого значения  $t$  температуры  $T^*(t)$  и  $T_0(t)$  связаны соотношением

$$\frac{1}{T^2} \cdot \frac{q(T_0, T)}{\frac{\partial q(T_0, T)}{\partial T}} - \frac{1}{T} = \text{const}. \quad (2.120)$$

Для законов теплопереноса вида (2.96) получим равенство

$$\frac{T_0^n}{T^{n+1}} + \frac{n-1}{T} = \text{const}. \quad (2.121)$$

В частности, для линейного закона ( $n = 1$ ) имеем

$$T^*(T_0) = m\sqrt{T_0}. \quad (2.122)$$

В задаче с переменной температурой источника в постановке (2.107) целесообразно перейти от усреднения по времени к усреднению по множеству значений  $T_0$ . Как регулярной, так и случайной функции  $T_0(t)$  может быть сопоставлена вероятностная мера  $f(T_0) \geq 0$ , а задача (2.107) переписана в форме

$$\bar{q} = \int_0^\infty f(T_0) q(T_0, T) dT_0 \rightarrow \max \bigg/ \int_0^\infty f(T_0) \frac{q(T_0, T)}{T} dT_0 = \bar{\sigma} = 0. \quad (2.123)$$

Для случайной функции  $T_0(t)$   $f_0$  — это плотность распределения вероятности ее значений.

Величина  $m$  определяется после подстановки в условие задачи (2.123) зависимости

$$T_0^*(T, \text{const}),$$

найденной из (2.120). Для линейного закона, подставляя (2.122) в (2.123), получим

$$\int_0^\infty f(T_0) \sqrt{T_0} dT_0 = m.$$

Так что  $m$  представляет собой среднее значение квадратного корня температуры источника, а

$$T^*(t) = \sqrt{T_0} \sqrt{T_0(t)}. \quad (2.124)$$

Для закона (2.96) и  $n = -1$  условия оптимальности (2.121) приводят к выражению

$$T^*(T_0) = 2\lambda \frac{T_0}{T_0 + \lambda},$$

где

$$\lambda = \sqrt{T_0^2}.$$

Здесь черта соответствует усреднению квадрата функции  $T_0(t)$  по времени либо по множеству.

Пусть, например,  $f(T_0)$  — это равномерное распределение значений  $T_0$ , определенное на  $(T_{01}, T_{02})$ , что соответствует линейному изменению температуры источника вида

$$T_0(t) = T_{01} + \frac{t}{\tau}(T_{02} - T_{01}).$$

Тогда для  $n = 1$  по формуле (2.124) получим

$$T^*(T_0) = \frac{2(T_{02}^{3/2} - T_{01}^{3/2})}{3(T_{02} - T_{01})} \sqrt{T_0}.$$

Для  $n = -1$  получим

$$T^*(T_0) = \frac{2T_0(T_{02}^3 - T_{01}^3)}{3T_0(T_{02} - T_{01}) + (T_{02}^3 - T_{01}^3)}.$$

При  $\bar{\sigma} = 0$  предельная средняя мощность  $\bar{p}$  для  $n = 1$  равна

$$\bar{p}_{\max} = \alpha \left[ \frac{T_{01} + T_{02}}{2} - \frac{4}{9} \left( \frac{(T_{02}^{3/2} - T_{01}^{3/2})^2}{(T_{02} - T_{01})} \right) \right].$$

### Система со стационарным резервуаром и источниками конечной емкости

*Продолжительность процесса не ограничена.* Пусть система содержит резервуар с температурой  $T_-$ ,  $k$  подсистем конечной емкости с начальными температурами  $T_{i0}$  и теплоемкостями  $c_i (i = 1, \dots, k)$  и рабочее тело, которое может вступать с подсистемами в тепловой, но не механический, как предполагалось выше, контакт.

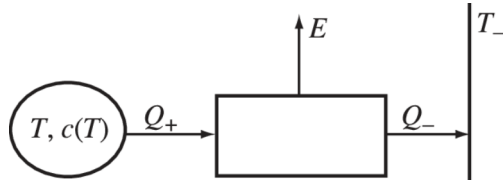


Рис. 2.4. Система, состоящая из подсистемы конечной емкости, рабочего тела и резервуара

Будем далее предполагать, что объемы подсистем постоянны, работа может быть получена за счет изменения объема, а значит, и температуры рабочего тела при контакте с подсистемами.

Найдем  $A_\infty$  для одной подсистемы. Для этого запишем уравнения баланса по энергии и энтропии для обратимой тепловой машины, работающей за счет обмена энергией подсистемы и резервуара (рис. 2.4):

$$dQ_+ - dQ_- - dE = 0, \quad \frac{dQ_+}{T} - \frac{dQ_-}{T_-} = 0 \Rightarrow dQ_- = dQ_+ \frac{T_-}{T}. \quad (2.125)$$

Второе уравнение вытекает из того факта, что прирост энтропии рабочего тела равен нулю. Из уравнений (2.125) следует:

$$dE = dQ_+ \left( 1 - \frac{T_-}{T} \right) = -c(T) \left( 1 - \frac{T_-}{T} \right) dT,$$

так что

$$A_\infty = \int_{T_-}^{T_0} c(T) \left( 1 - \frac{T_-}{T} \right) dT. \quad (2.126)$$

При постоянной теплоемкости

$$A_\infty = c \left( T_0 - T_- \left( 1 + \ln \frac{T_0}{T_-} \right) \right).$$

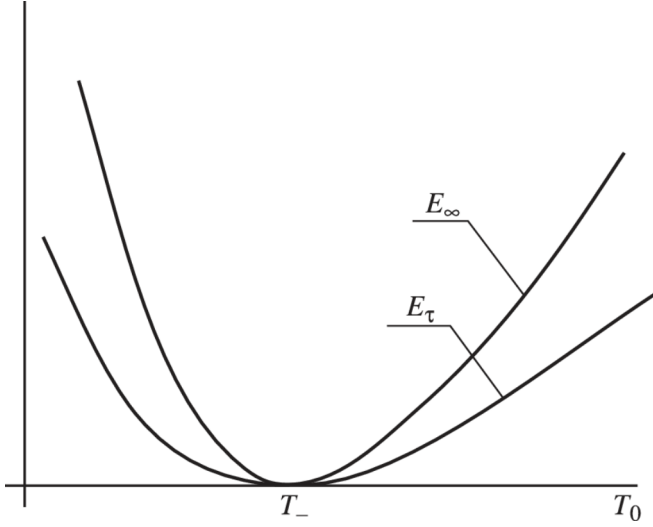


Рис. 2.5. Работоспособность системы (рис. 2.4) при ограниченной и неограниченной продолжительности процесса

Эта функция неотрицательна и равна нулю в точке  $T_0 = T_-$  (рис. 2.5).

Для  $k$  подсистем  $A_\infty = \sum_{i=1}^n A_{i\infty}$ . При  $c_i = \text{const}$

$$A_\infty = \sum_{i=1}^n c_i \left( T_{0i} - T_- \left( 1 + \ln \frac{T_{i0}}{T_-} \right) \right). \quad (2.127)$$

*Продолжительность процесса задана.* В этом случае для каждой подсистемы (индекс  $i$  опускаем) нужно решить задачу о выборе таких температур рабочего тела  $T_1(t)$  и  $T_2(t)$ , чтобы извлеченная работа была максимальной:

$$A_\tau = \int_0^\tau (q_+(T, T_1) - q_-(T_2, T_-)) dt \rightarrow \max_{T_1, T_2}, \quad (2.128)$$

при условии неизменности в среднем энтропии и других параметров состояния рабочего тела:

$$\int_0^\tau \left( \frac{q_+(T, T_1)}{T_1} - \frac{q_-(T_2, T_-)}{T_2} \right) dt = 0, \quad (2.129)$$

и изменения температуры подсистемы при отборе тепла в соответствии с уравнением

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{q_+(T, T_1)}{c(T)}, T(0) = T_0. \quad (2.130)$$

Выражение (2.128) следует из энергетического, а условие (2.129) — из энтропийного баланса рабочего тела. Здесь через  $q_+$  и  $q_-$  обозначены тепловые потоки от подсистемы к машине и от машины к резервуару.

Обозначим прирост энтропии рабочего тела при получении тепла через  $\Delta S$ , тогда задачу (2.128)–(2.130) можно разбить на две подзадачи:

$$Q_+ = \int_0^\tau q_+(T, T_1) dt \rightarrow \max_{T_1(t)} \quad (2.131)$$

при условиях (2.130) и условии

$$\int_0^\tau \frac{q_+(T, T_1)}{T_1} dt = \Delta S. \quad (2.132)$$

Вторая подзадача в силу постоянства  $T_-$ , а значит, и  $T_2$ , примет вид

$$Q_- = q_-(T_2, T_-)\tau \rightarrow \min_{T_2} \quad (2.133)$$

при условии

$$\frac{q_-(T_2, T_-)}{T_2} = \frac{\Delta S}{\tau}. \quad (2.134)$$

Условие (2.134) связывает  $T_2$  и  $\Delta S$ , так что  $Q_-$  зависит от  $\Delta S$ , как и максимум  $Q_+$ . Величину  $\Delta S$  надо выбрать так, чтобы

$$A_\tau(\Delta S) = [Q_+^*(\Delta S) - Q_-^*(\Delta S)] \rightarrow \max_{\Delta S > 0}. \quad (2.135)$$

Задача (2.130)–(2.132) рассмотрена выше. Условия оптимальности этой задачи с точностью до обозначений совпадают с условиями минимальной диссипации (2.38), (2.115):

$$\frac{\partial q_+}{\partial T_1} \left( \frac{T_1^*(T)}{q_+(T, T_1^*(T))} \right)^2 = \text{const} \quad \forall T. \quad (2.136)$$

Они определяют  $T_1(T)$  с точностью до константы  $k$ .

Величину константы  $k$  вычисляют после подстановки найденной из (2.136) зависимости

$$T_1^*(T, k)$$

в (2.130), (2.132). Она зависит от  $\Delta S$ , что и приводит к зависимости  $Q_+^*$  от  $\Delta S$ , или, что то же самое, от  $k$ .

Для ньютоновских (линейных по температурам) законов теплообмена

$$q_- = \alpha_-(T_2 - T_-), \quad q_+ = \alpha_+(T - T_1) \quad (2.137)$$

и постоянной теплоемкости  $c$  равенство (2.136) примет форму

$$\frac{T_1^2}{\alpha_+(T - T_1)^2} = \text{const} \Rightarrow T_1 = kT,$$

где  $k$  — некоторая константа ( $0 < k < 1$ ).

Условия (2.130), (2.132) после подстановки в них  $T_1(T, k)$  приводят к уравнениям, связывающим  $k, \Delta S$  и  $\bar{T}$ :

$$\Delta S = \frac{c}{k} \ln \frac{T_0}{\bar{T}}, \quad \tau = \frac{c}{\alpha_+(1-k)} \ln \frac{T_0}{\bar{T}} \quad (2.138)$$

или

$$\bar{T} = T_0 \exp \left( -\frac{\tau \alpha_+(1-k)}{c} \right). \quad (2.139)$$

После подстановки  $\bar{T}$  в условие (2.138) получим

$$\Delta S = \frac{\tau \alpha_+(1-k)}{k}, \quad (2.140)$$

а после подстановки  $T_1 = kT$  и  $\bar{T}$  в (2.131) найдем

$$Q_+^*(k) = T_0 c \left( 1 - \exp \left( -\frac{\tau \alpha_+(1-k)}{c} \right) \right). \quad (2.141)$$

Из условия (2.134)

$$\alpha_-(T_2 - T_-) = \frac{\Delta S T_2}{\tau} = \frac{\alpha_+(1-k)}{k} T_2$$

следует, что

$$T_2 = T_- \frac{\alpha_- k}{\alpha_- k - \alpha_+(1-k)}.$$

Так как  $T_2 > 0$ , то  $\alpha_- k - \alpha_+(1-k) > 0$ , откуда  $k > \frac{\alpha_+}{\alpha_- + \alpha_+}$ . Величина

$$Q_-^*(k) = \frac{\tau T_- \alpha_+ \alpha_- (1-k)}{\alpha_- k - \alpha_+(1-k)}. \quad (2.142)$$

По условию (2.135) получим уравнение для  $k$ :

$$\frac{\partial Q_+^*}{\partial k} = \frac{\partial Q_-}{\partial k} \Rightarrow T_0 \exp \left( -\frac{\alpha_+ \tau}{c} (1-k) \right) = \frac{T_- \alpha_-^2}{(\alpha_- k - \alpha_+(1-k))^2}. \quad (2.143)$$

Левая часть этого уравнения монотонно растет с изменением  $k$  от нуля до единицы, а правая испытывает разрыв при  $k^0 = \frac{\alpha_+}{\alpha_- + \alpha_+}$ . При  $k < k^0$  правая часть уравнения отрицательна, а при  $k > k^0$  она монотонно уменьшается от бесконечности до  $T_-$ . решение уравнения (2.143) существует единственно и при  $T_0 > T_-$  удовлетворяет неравенству

$$\frac{\alpha_+}{\alpha_- + \alpha_+} < k \leq 1.$$

После того, как для каждой подсистемы найдено значение  $k_i$ , доставляющее максимум  $A_{i\tau}(\Delta S_i(k_i))$ , работоспособность системы примет вид

$$A_\tau = \sum_i A_{i\tau}^*.$$

### Системы без резервуара

*Процесс неограниченной продолжительности.* При отсутствии ограничения на продолжительность процесса максимальной работе, извлеченной из системы (рис. 2.6), соответствует обратимый процесс, в котором температуры всех подсистем выравниваются и в пределе становятся равными некоторому значению  $\Theta$ .

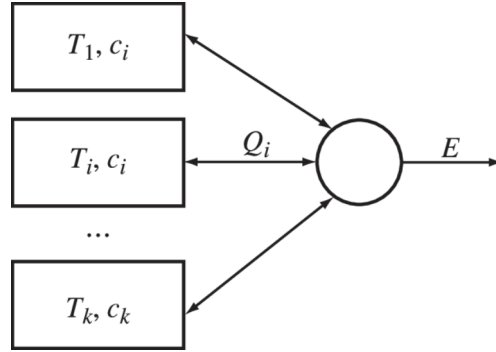


Рис. 2.6. Термодинамическая система с идеальной тепловой машиной, не содержащая резервуара

Энтропия системы при этом не возрастает, так как рабочее тело получает и отдает тепло при температуре, сколь угодно близкой к температуре подсистемы. работоспособность системы  $A_\infty$  равна уменьшению ее внутренней энергии:

$$A_\infty = \sum_{i=1}^k \int_{\Theta}^{T_{i0}} c_i(T) dT.$$

Значение  $\Theta$  определяется из условия постоянства энтропии рабочего тела

$$\sum_{i=1}^k \Delta S_i = \sum_{i=1}^k \int_{\Theta}^{T_{i0}} \frac{c_i(T)}{T} dT = 0. \quad (2.144)$$

В частности, для постоянных теплоемкостей из равенства (2.144) следует, что конечная температура

$$\Theta = \prod_{i=1}^k T_{i0}^{\gamma_i}, \quad \gamma_i = \frac{c_i}{\sum_{\nu=1}^k c_\nu},$$

так что

$$A_{\infty} = \sum_{i=1}^k c_i (T_{i0} - \Theta) = (\bar{T} - \Theta) \sum_{i=1}^k c_i. \quad (2.145)$$

*Связь потерь работоспособности с изменением энтропии системы.* При определении эксергии как потенциальной работоспособности энергии в системе с резервуаром потери эксергии в необратимом процессе пропорциональны приросту энтропии системы. Так, для тепловой системы, содержащей резервуар с температурой  $T_-$ , и подсистемы с теплоемкостями  $c_i$  и начальными температурами  $T_{i0}$  при необратимом выравнивании температур потеря работоспособности (она в данном случае равна потере эксергии) есть

$$A_{\infty} = T_- \Delta S,$$

где прирост энтропии

$$\Delta S = \sum_i c_i \left( \frac{T_{i0}}{T_-} - \ln \frac{T_{i0}}{T_-} - 1 \right).$$

Найдем аналогичную зависимость для системы, состоящей из подсистем с теплоемкостями  $c_i$  и начальными температурами  $T_{i0}$  и не содержащей резервуара. работоспособность такой системы определяется выражением (2.145), в котором  $\bar{T} = \sum_i T_{i0} \gamma_i$  — средняя начальная температура подсистем, а  $\gamma_i = \frac{c_i}{\sum_{\nu} c_{\nu}}$  — относительная теплоемкость  $i$ -й подсистемы.

Прирост энтропии системы в необратимом процессе выравнивания температур подсистем от  $T_{i0}$  до  $\bar{T}$  равен

$$\Delta S = \sum_i \Delta S_i = \sum_i c_i \ln \frac{\bar{T}}{T_{i0}} = \ln \frac{\bar{T}}{\Theta} \sum_i c_i,$$

откуда

$$\frac{\bar{T}}{\Theta} = \exp \frac{\Delta S}{\sum_i c_i}.$$

После подстановки в выражение (2.145) получим работоспособность системы в форме

$$A_{\infty} = \sum_i c_i \bar{T} \left( 1 - \frac{\Theta}{\bar{T}} \right) = \sum_i c_i T_{i0} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\Delta S}{\sum_i c_i} \right) \right]. \quad (2.146)$$

Эта зависимость монотонна, а ее наклон при  $\Delta S = 0$  есть

$$\left( \frac{dA_{\infty}}{d\Delta S} \right)_{\Delta S=0} = \bar{T}.$$

*Продолжительность процесса задана.* Рассмотрим ту же задачу при фиксированной продолжительности процесса  $\tau$ . Она отличается от рассмотренной выше тем, что температуры каждой подсистемы в конце процесса  $\bar{T}_i$  различны и прирост энтропии системы положителен. Нулю равны приращения внутренней энергии и энтропии рабочего тела. Формально задача примет вид

$$A_\tau = \sum_{i=1}^k \int_{\bar{T}_i}^{T_{i0}} c_i(T) dT \rightarrow \max_{\bar{T}_i, T_{pi}(T)} \quad (2.147)$$

при условиях

$$\Delta S_p = \sum_{i=1}^k \int_{\bar{T}_i}^{T_{i0}} \frac{c_i(T)}{T_{pi}(T)} dT = 0, \quad (2.148)$$

$$\int_{\bar{T}_i}^{T_{i0}} \frac{c_i(T) dT}{q_i(T, T_p)} = \tau, \quad i = 1, \dots, k. \quad (2.149)$$

Здесь  $T_{pi}$  — температура рабочего тела при контакте с  $i$ -й подсистемой, условие (2.147) соответствует максимальному уменьшению внутренней энергии системы, условие (2.148) — равенству нулю прироста энтропии рабочего тела, а (2.149) — ограничению на продолжительность процесса.

Задача (2.147)–(2.149) сепарабельна и может быть разбита на  $k$  подзадач об оптимальном контакте рабочего тела с каждой из подсистем. При этом первоначально считаем прирост энтропии рабочего тела при контакте с  $i$ -й подсистемой  $\Delta S_i$  фиксированным.

Задача об оптимальном контакте примет форму (индекс  $i$  опускаем)

$$A_\tau = \int_{\bar{T}}^{T_0} c(T) dT \rightarrow \max_{\bar{T}, T_p(T)} \quad (2.150)$$

при условиях

$$\int_{\bar{T}}^{T_0} \frac{c(T)}{T_p(T)} dT = \Delta S, \quad (2.151)$$

$$\int_{\bar{T}}^{T_0} \frac{c(T) dT}{q(T, T_p)} = \tau. \quad (2.152)$$

Задача (2.150)–(2.152) с точностью до обозначений совпадает с задачей (2.130)–(2.132), поэтому температура рабочего тела при контакте с  $i$ -й подсистемой удовлетворяет условию (2.136), определяющему  $T_{pi}(T_i, k_i)$ . После подстановки этой зависимости в (2.151), (2.152) получим систему из двух уравнений с тремя неизвестными  $\bar{T}_i$ ,  $\Delta S_i$ ,  $k_i$ .

На втором этапе нужно решать задачу о таком выборе этих переменных, чтобы

$$A_\tau = \sum_{i=0}^m A_{\tau i}(\Delta S_i, k_i, \overline{T}_i) \rightarrow \max_{\Delta S_i, \overline{T}_i, k_i} \quad (2.153)$$

при условиях

$$\sum_{i=1}^m \Delta S_i(k_i, \overline{T}_i) = \Delta S_p = 0, \quad (2.154)$$

$$\varphi_i(\Delta S_i, k_i, \overline{T}_i) = \tau, \quad i = 1, \dots, m. \quad (2.155)$$

Здесь через  $\varphi_i$  обозначена функция, которая получается в результате взятия интеграла в (2.152) при подстановке туда зависимости  $T_{pi}(T, k)$ , найденной по условию (2.136).

В частности, для ньютоновских законов теплообмена

$$q_i = \alpha_i(T_i - T_{pi}), \quad i = 1, \dots, m, \quad (2.156)$$

условия (2.136), как было показано, приводят к зависимости

$$T_{pi}(T_i) = k_i T_i, \quad i = 1, \dots, m. \quad (2.157)$$

После подстановки этого выражения в (2.151) и (2.152) получим для постоянных теплоемкостей зависимости  $\overline{T}_i(k_i)$  и  $\Delta S_i(k_i)$  в форме (2.139), (2.140).

Задача (2.153)–(2.155) состоит в таком выборе  $k_i$ ,  $\Delta S_i$ ,  $\overline{T}_i$ , чтобы достичь максимума:

$$A_\tau = \sum_{i=1}^m c_i(T_{i0} - \overline{T}_i) \rightarrow \max_{\overline{T}_i, \Delta S_i, k_i} \quad (2.158)$$

при условиях (2.139), (2.140), (2.154), которые после исключения  $\Delta S_i$  можно привести к виду

$$\overline{T}_i(k_i) = T_{i0} \exp\left(-\frac{\tau \alpha_i(1 - k_i)}{c_i}\right), \quad i = 1, \dots, m, \quad (2.159)$$

$$\sum_{i=1}^m \frac{\alpha_i(1 - k_i)}{k_i} = 0. \quad (2.160)$$

Подставляя  $\overline{T}_i(k_i)$  в (2.158), получим сепарабельную задачу (2.158), (2.160) с  $m$  неизвестными  $k_i$ . Условия стационарности  $i$ -го слагаемого функции Лагранжа этой задачи

$$R_i = c_i(T_{i0} - \overline{T}_i(k_i)) - \lambda \frac{\alpha_i(1 - k_i)}{k_i}$$

по  $k_i$  приводят к системе уравнений

$$k_i^2 \overline{T}_i(k_i) = \text{const} = \frac{\lambda}{\tau}, \quad i = 1, \dots, m, \quad (2.161)$$

определяющих  $k_i(\lambda)$ . Значение  $\lambda$  находят после подстановки этих зависимостей в (2.160).

## 2.4. Структура оптимального решения в задаче о максимальной работе

Выше были рассмотрены различные частные случаи задачи об извлечении максимальной работы в термодинамических системах. Здесь мы рассмотрим общую структуру оптимальных решений в подобных задачах. Отметим, что значительный интерес представляет и обратная задача: какую минимальную работу нужно затратить, чтобы равновесную систему разделить на несколько подсистем с заданными значениями интенсивных переменных. В обратимом случае при отсутствии в прямой задаче равновесных необратимых процессов (смешение, прямой тепловой контакт) ее решение очевидно: нужно затратить ровно ту же работу, которая получена в прямой задаче  $A_3^0 = A_n^0$ . В более общем случае  $A_3^0 = A_n^0 + A_p^0$ , где  $A_p^0$  — обратимая работа разделения. В дальнейшем будем называть эту задачу *задачей о минимальной затраченной работе*.

В оптимизационной термодинамике задача о максимальной работе имеет ту же постановку, что и в обратимой термодинамике с той разницей, что продолжительность процессов  $\tau$  ограничена. При этом каждая подсистема считается внутренне равновесной, а источником необратимости являются процессы, протекающие на границах контактирующих подсистем. Решение задачи при конечном времени дает оценку  $A_n^*(\tau)$ , существенно более близкую к реальности и учитывающую, в отличие от  $A_n^0$ , кинетические факторы — законы тепло- и массообмена, кинетику химических превращений и пр. При этом возникает и задача о максимальной мощности, т.е. о выборе такого значения  $\tau$ , для которого средняя мощность процесса

$$p = \frac{A_p^*(\tau)}{\tau}$$

максимальна. В обратимом случае значение  $p$  сколь угодно близко к нулю.

Аналогичным образом обобщается задача о минимальной работе при конечном времени  $\tau$ , при этом задача о минимальной затраченной мощности смысла не имеет, так как мощность монотонно уменьшается с ростом  $\tau$  и стремится к нулю при стремлении продолжительности процесса к бесконечности.

Извлечь работу из термодинамической системы или перевести систему из однородного в неоднородное состояние можно лишь при условии, если в ее состав входит управляющая система (рабочее тело), которая устанавливает и прерывает контакты с другими подсистемами, выбирая при этих контактах значения своих интенсивных переменных — температур, давлений, химических потенциалов. Эти величины, как и функции контакта, равные единице при наличии и нулю при отсутствии контакта, являются управляющими воздействиями.

Задача о максимальной работе в оптимизационной термодинамике при тех или иных условиях контакта для тепломеханических подсистем с од-

ним резервуаром сформулирована Л.И. Розоноэром [172] как задача оптимального управления, там же показано, что она сводится к усредненной задаче нелинейного программирования и получены условия оптимальности управления.

Рассмотрим задачи о максимальной извлеченной и минимальной затраченной работе в постановке, позволяющей включить в рассмотрение не только тепломеханические системы, и исследуем характер оптимального решения этих задач, а также задачи о максимальной мощности. Покажем, что в оптимальном процессе для широкого класса систем независимо от законов тепло- и массообмена энтропия системы возрастает линейно либо кусочно-линейно. Общие условия оптимальности конкретизируем для нескольких структур систем.

### Формальная постановка и характер оптимального решения.

Разобьем все подсистемы, входящие в рассматриваемую термодинамическую систему, на три категории:

- 1) источники бесконечной емкости (резервуары);
- 2) источники конечной емкости (пассивные подсистемы);
- 3) подсистемы с управляемыми интенсивными переменными (рабочие тела).

Векторы интенсивных переменных подсистем каждого типа будем обозначать соответственно как  $z_n, z_e, z_p$ . Составляющими этих векторов являются температуры, давления и химические потенциалы подсистем. Вектор экстенсивных переменных каждой  $i$ -й подсистемы характеризуется внутренней энергией  $E_i$ , энтропией  $S_i$  и количеством каждого из веществ  $N_{ij}$  ( $j = 1, \dots, m, i = 1, \dots, n$ ). При наличии контакта между подсистемами возникают энергетические и материальные потоки  $q_{i\nu}(z_i, z_\nu)$  и  $g_{i\nu}(z_i, z_\nu)$ . Здесь порядок индексов означает, что поток направлен от  $i$ -й подсистемы к  $\nu$ -й. При этом поток  $g_{i\nu}$  векторный и содержит  $m$  составляющих — по числу веществ, содержащихся в системе. Функции  $q_{i\nu}$  и  $g_{i\nu}$  равны нулю при  $z_i = z_\nu$ . В силу законов сохранения вещества и энергии

$$\begin{aligned} q_{i\nu}(z_i, z_\nu) &= -q_{\nu i}(z_\nu, z_i), \\ g_{i\nu}(z_i, z_\nu) &= -g_{\nu i}(z_\nu, z_i) \quad \forall i, \nu. \end{aligned} \quad (2.162)$$

Интенсивные переменные резервуаров  $z_n$  предполагаются заданными и неизменными; интенсивные переменные рабочего тела  $z_p$  для каждого момента  $t$  принадлежат некоторому множеству  $D_z$  и являются в задаче управляющими воздействиями; наконец, интенсивные переменные пассивных подсистем являются функциями их экстенсивных переменных:

$$z_e = f(E_e, S_e, N_e). \quad (2.163)$$

Наряду с вектором  $z_p(t)$  управляющими воздействиями являются и функции контакта  $U_{i\nu}^q(t)$  и  $U_{i\nu}^g(t)$ , принимающие значения нуль или единица. Если функция контакта равна единице, то соответствующий поток возможен; если она равна нулю, поток отсутствует.

Экстенсивные переменные каждой из подсистем удовлетворяют уравнениям термодинамических балансов:

1) условию энергетического баланса:

$$\dot{A}_\nu = \sum_{i=1}^n \left[ U_{i\nu}^q q_{i\nu}(z_i, z_\nu) + U_{i\nu}^g \mu_{i\nu} g_{i\nu}(z_i, z_\nu) \right] - r_\nu(t), \quad \nu = 1, \dots, n. \quad (2.164)$$

Здесь суммирование производится по всем  $i$ , включая  $i = \nu$ , с учетом того, что  $q_{\nu\nu} = g_{\nu\nu} = 0$ ;  $r_\nu(t)$  — получаемая от  $\nu$ -й подсистемы механическая работа, если  $r > 0$ , и затрачиваемая, если  $r < 0$ ; второе слагаемое в квадратных скобках представляет собой скалярное произведение, т.е. сумму по индексу  $j$  от единицы до  $m$  для каждого сочетания  $i$  и  $\nu$ ;

2) условиям материального баланса по каждому из веществ:

$$\dot{N}_j = \sum_{i=1}^n U_{ij}^g g_{ij}(z_i, z_j) = n_j(u, z) \quad j = 1, \dots, m; \quad (2.165)$$

3) балансу по энтропии:

$$\dot{S}_\nu = \frac{1}{T_\nu} \sum_{i=1}^n \left[ U_{i\nu}^q q_{i\nu}(z_i, z_\nu) + U_{i\nu}^g \mu_{i\nu} g_{i\nu}(z_i, z_\nu) \right] = \sigma_\nu(u, z), \quad \nu = 1, \dots, n. \quad (2.166)$$

На функции контакта кроме упомянутых условий могут быть наложены дополнительные требования, так что будем предполагать, что  $U \in D_u$ , где множество  $D_u$  представляет собой подмножество вершин куба с единичными гранями, расположенного в положительном квадранте с одной из вершин в начале координат.

Критерием оптимальности задачи является работа  $A$ , извлеченная из системы:

$$A_n = \int_0^\tau \sum_{\nu=1}^n r_\nu(t) dt \rightarrow \max$$

или через приращение внутренней энергии:

$$E_n = \sum_{\nu=1}^n (E_\nu(0) - E_\nu(\tau)) \rightarrow \max. \quad (2.167)$$

Начальное состояние системы задано, поэтому критерий (2.167) соответствует условию

$$E(\tau) = \sum_{\nu=1}^n E_\nu(\tau) \rightarrow \min.$$

Так как внутренняя энергия каждой из подсистем зависит от  $S_\nu, V_\nu, N_\nu$ , то приходим к требованию

$$E(\tau) = \sum_{\nu=1}^n E_\nu \left[ (S_{\nu 0} + \tau \overline{\sigma_\nu(u, z)}), (N_{\nu 0} + \tau \overline{n_\nu(u, z)}), V_\nu(\tau) \right] \rightarrow \min_{u, z_p, V}. \quad (2.168)$$

Здесь черта означает усреднение соответствующей функции на интервале  $(0, \tau)$ . Так,

$$\overline{n_\nu(u, z)} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau n_\nu(u(t), z(t)) dt.$$

Минимум внутренней энергии нужно искать при заданном начальном состоянии системы с учетом уравнений (2.165), (2.166), связей (2.163) для пассивных подсистем, ограничений, наложенных на объем подсистем —

$$V(t) \in D_V, \quad (2.169)$$

на переменные  $U$  и  $z_p$  —

$$U(t) \in D_u, \quad z_p(t) \in D_z \quad (2.170)$$

на конечные значения энтропии и состава для некоторых подсистем —

$$\begin{aligned} S_\nu(\tau) &= S_\nu^k, \quad \nu = 1, 2, \dots, x \leq n, \\ N_{\nu j}(\tau) &= N_{\nu j}^k, \quad (j, \nu) \in \Omega. \end{aligned} \quad (2.171)$$

Здесь  $\Omega$  — множество сочетаний индексов  $j, \nu$ , для которых содержание  $j$ -го компонента в  $\nu$ -й подсистеме фиксировано.

Пусть общее число условий типа (2.171) равно  $m$ . При этом справедливы соотношения:

$$\left( \frac{\partial E_\nu}{\partial S_\nu} \right)_{t=\tau} = T_\nu(\tau), \quad - \left( \frac{\partial E_\nu}{\partial V_\nu} \right)_{t=\tau} = p_\nu(\tau), \quad \left( \frac{\partial E_\nu}{\partial N_{\nu j}} \right)_{t=\tau} = \mu_{\nu j}(\tau), \quad (2.172)$$

где  $p_\nu$  — давление;  $\mu_{\nu j}$  — химический потенциал  $j$ -го вещества в  $\nu$ -й подсистеме.

Остановимся на математических особенностях задачи, позволяющих в ряде случаев существенно упростить ее решение.

1. Объемы  $V_\nu(\tau)$  входят только в критерий оптимальности (2.168) и ограничения (2.169) и никак не влияют на  $S(\tau)$  и  $N(\tau)$ , поэтому для их оптимального выбора достаточно решить задачу

$$E(\tau) = \sum_{\nu=1}^n E_\nu(S_\nu^*(\tau), N_\nu^*(\tau), V_\nu) \rightarrow \min_{V \in D_V}. \quad (2.173)$$

В частности, если суммарный объем системы в конце процесса фиксирован, то

$$\sum_{\nu=1}^n V_\nu(\tau) = V_0. \quad (2.174)$$

Задача (2.173), (2.174) является сепарабельной задачей распределения ресурсов, ее функция Лагранжа  $L = E(\tau) + \lambda \sum_{\nu=1}^n V_\nu(\tau)$ . Условия стационарности  $L$  по  $V_\nu$  для выпуклых вниз функций  $E_\nu$  приводят к равенствам

$$\left( \frac{\partial E_\nu}{\partial V_\nu} \right)_\tau = -p_\nu(\tau) = \text{const} \quad \forall \nu. \quad (2.175)$$

Таким образом, в конечный момент объемы подсистем при оптимальных либо заданных значениях  $S_\nu(\tau)$  и  $N_\nu(\tau)$  должны выбираться из условия равенства давлений. Если среди подсистем имеется резервуар, давление в котором неизменно, то из условия (2.175) следует, что в момент  $\tau$  давления всех подсистем, объемы которых можно менять, должны совпадать с давлением этого резервуара  $p_n$ .

2. Если среди подсистем отсутствуют пассивные подсистемы, то задача (2.165), (2.166), (2.168) оказывается не задачей оптимального управления, а усредненной задачей нелинейного программирования [184]. Действительно, в этом случае уравнения (2.165), (2.166) не содержат в своих правых частях переменных состояния  $N$  и  $S$ . Эти уравнения могут быть отброшены и заменены условиями (2.171), которые можно записать в форме  $m$  равенств:

$$\begin{aligned}\overline{\sigma_\nu(u, z)} &= \frac{1}{\tau}(S_\nu^k - S_{\nu 0}) = \overline{\sigma_\nu}, \quad \nu = 1, 2, \dots, x \leq n, \\ \overline{n_{\nu j}(u, z)} &= \frac{1}{\tau}(N_{\nu j}^k - N_{\nu j 0}), \quad (j, \nu) \in \Omega.\end{aligned}\quad (2.176)$$

Оптимальное решение, как показано в [184],  $W^*(t) = (U^*(t), z^*(t))$ , задачи (2.168), (2.176) представляет собой кусочно-постоянную вектор-функцию, принимающую на  $(0, \tau)$  не более  $(m+1)$ -го значения  $W^l$ . Каждое из этих базовых значений управление  $W^*(t)$  принимает в течение доли  $\gamma_l$  интервала  $(0, \tau)$   $\left(\gamma_l \geq 0, \sum_{l=0}^m \gamma_l = 1\right)$ , причем последовательность, в которой следуют значения  $W^l$ , роли не играет. Каждое из базовых решений удовлетворяет условию

$$\begin{aligned}L = \left\{ \left[ \sum_{\nu=x+1}^n T_\nu(\tau) \sigma_\nu(u, z) + \sum_{\nu, j \notin \Omega} \mu_{\nu j}(\tau) n_{\nu j}(u, z) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{\nu=1}^x \lambda_\nu (\sigma_\nu(u, z) - \overline{\sigma_\nu}) + \sum_{\nu, j \in \Omega} \lambda_{\nu j} (n_{\nu j}(u, z) - \overline{n_{\nu j}}) \right] \right\} \rightarrow \min_{u, z} \max_{\lambda}.\end{aligned}\quad (2.177)$$

Здесь множители  $T_\nu(\tau)$  и  $\mu_{\nu j}(\tau)$  обязаны своим появлением свойствам (2.172) уравнения состояния.

Для определения значений этих переменных, которые в общем случае отличаются от оптимальных значений  $T_\nu(t)$  и  $\mu_{\nu j}(t)$  на интервале  $(0, \tau)$ , условие (2.177) нужно дополнить равенствами

$$\begin{aligned}S_\nu(T_\nu(\tau), V_\nu^*, \mu_\nu(\tau), N_\nu(\tau)) &= S_\nu(0) + \tau \sigma_\nu(u, z), \quad \nu = x+1, \dots, n, \\ N_{\nu, j}(\tau) &= N_{\nu, j}(0) + \tau n_{\nu j}(u, z), \quad \nu, j \notin \Omega.\end{aligned}\quad (2.178)$$

В задачах о предельной мощности время  $\tau^*$  определяется по условию

$$r(\tau) = \frac{A_n^*(\tau)}{\tau} \rightarrow \max_{\tau > 0},$$

что для дифференцируемой и выпуклой вверх зависимости полученной работы от продолжительности процесса приводит к уравнению для  $\tau^*$

$$\left( \frac{dA_n^*}{d\tau} \right)_{\tau^*} = \frac{A_n^*(\tau^*)}{\tau^*}. \quad (2.179)$$

Если условия (2.166) отсутствуют ( $m = 0$ ), то решение  $W^*(t)$  определяется из условия

$$\sum_{\nu=1}^n T_{\nu}(\tau) \sigma_{\nu}(u, z) + \sum_{\nu, j} \mu_{\nu j}(\tau) n_{\nu j}(u, z) \rightarrow \min_{u \in D_u, z \in D_z} \quad (2.180)$$

совместно с равенствами (2.178). Оно постоянно во времени для любых кинетических зависимостей, определяющих  $\sigma_{\nu}$  и  $n_{\nu j}$ .

Если функция  $L$  в (2.177) при всех значениях  $\lambda$  выпукла вниз по  $W$ , то базовое значение единственно; если, наконец, множество  $D_w = D_u \times D_z$  можно разбить на несколько подмножеств, число которых  $M^0$  меньше  $m + 1$  и на каждом из которых  $L$  выпукла вниз, то число базовых решений не превосходит числа  $M^0$ . Справедливость этого утверждения следует из (2.177).

Доли  $\gamma_l$  определяют из условий (2.176), которые после подстановки в них базовых решений примут форму

$$\begin{aligned} \sum_l \gamma_l \sigma_{\nu}(W^l) &= \overline{\sigma_{\nu}}, \quad \nu = 1, 2, \dots, x, \\ \sum_l \gamma_l n_{\nu j}(W^l) &= \overline{n_{\nu j}}, \quad (j, \nu) \in \Omega, \end{aligned} \quad (2.181)$$

$$\gamma_l \geq 0, \quad \sum_l \gamma_l = 1.$$

В качестве вывода из вышеизложенного сформулируем следующее важное утверждение, определяющее структуру оптимального решения в задаче о максимальной работе.

*Для любых законов тепло- и массопереноса в термодинамической системе, состоящей из резервуаров и рабочих тел с заданным начальным состоянием, максимальная полученная работа за время  $\tau$ , если внутренняя энергия системы уменьшается, или минимальная затраченная работа, если внутренняя энергия увеличивается, достигаются в процессе, для которого:*

— вектор интенсивных переменных и функций контакта на интервале  $(0, \tau)$  кусочно-постоянен, причем число значений, которые он принимает, не превосходит  $m + 1$ , где  $m$  — число фиксированных значений энтропии и количества вещества для рабочих тел в момент  $\tau$ ;

— в начале и конце процесса интенсивные переменные рабочих тел изменяются скачком до некоторых оптимальных значений;

— энтропия системы растет на интервале  $(0, \tau)$  как кусочно-линейная функция.

**С л е д с т в и е.** *Когда на состав и энтропию рабочих тел при  $t = \tau$  ограничений не наложено ( $m = 0$ ), энтропия системы в оптимальном процессе при любых законах тепло- и массопереноса растет с постоянной скоростью, а каждое из рабочих тел на протяжении всего процесса контактирует только с одним из резервуаров.*

При наличии пассивных подсистем задача о максимальной работе оказывается задачей оптимального управления с целочисленными переменными  $U(t)$  и может быть решена аналитически лишь в редких случаях.

Очевидно, что задача о минимальной затраченной работе  $A_3^*$  в точности совпадает по постановке с задачей о максимальной полученной работе  $A_p^*$ . разница заключается лишь в знаке полученного решения и в том, что задано не только начальное, но и конечное состояние. Однако все выводы, касающиеся структуры оптимального решения, справедливы и в этом случае. Если работа  $A_p$  на оптимальном решении положительна, то  $A_3^* = A_p^* + A_p^0$ , если же она отрицательна, то  $|A_p^*| + A_p^0 = A_3^*$ .

## 2.5. Примеры задач

Примеры решения задач о максимальной работе в тепломеханических системах с одним рабочим телом (тепловой машиной) были даны в предыдущем параграфе. Ниже рассмотрим тепломеханические системы с несколькими рабочими телами и системы, в которых протекают процессы массопереноса, покажем связь задач о минимальной затраченной и задач о максимальной полученной работе.

### Тепломеханические системы

Для тепломеханических систем, где интенсивной переменной является температура, а экстенсивными — объем, энтропия и внутренняя энергия, из сформулированной в предыдущем разделе теоремы следует, что оптимальные процессы в задаче о максимальной работе состоят из изотермических и адиабатических участков. Число изотермических участков не более  $M + 1$ , а адиабатических скачков температур не более  $M + 2$ , причем два из них приходятся на начало и конец процесса.

Скорость изменения энтропии в тепломеханических системах:

$$\dot{S}_\nu = \sigma_\nu(u, T) = \frac{1}{T_\nu} \sum_{i=1}^n U_{i\nu} q_{i\nu}(T_i, T_\nu). \quad (2.182)$$

Для резервуара энтропия, объем и внутренняя энергия связаны друг с другом как  $E_0 = T_0 S_0 - p_0 V_0$ . В системе, состоящей из резервуара и  $(n - 1)$ -й подсистемы, как показано выше, работу можно выразить через производство энтропии в форме

$$A = \sum_{\nu=1}^{n-1} (T_0 \Delta S_\nu - \Delta A_\nu) - T_0 \sum_{\nu=1}^n \overline{\sigma_\nu(u, T)}. \quad (2.183)$$

В последнее слагаемое включена и средняя скорость изменения энтропии резервуара. Таким образом, при заданных начальных и конечных состояниях подсистем максимуму полученной (минимуму затраченной) работы соответствует минимум производства энтропии в системе. В силу этого в системе с резервуаром оптимальными оказываются процессы минимальной диссипации.

Рассмотрим конкретизацию записанных условий для некоторых структур тепломеханических систем.

*Независимые подсистемы, контактирующие с резервуаром.* Рассмотрим систему, показанную на рис. 2.7, когда  $n$  рабочих тел, изолированных друг от друга, контактируют с источником, имеющим температуру  $T_0$  и давление  $p_0$ .

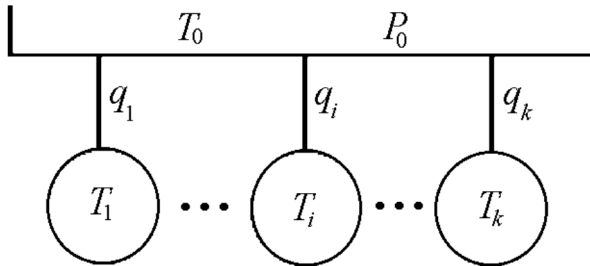


Рис. 2.7. Структура термодинамической системы, состоящей из изолированных подсистем и резервуара

Считаем заданными начальные состояния всех подсистем и параметры источника, суммарный объем всей системы неизменен.

Каждый из тепловых потоков  $q_\nu(T_0, T_\nu)$ , как и  $\sigma_\nu(T_\nu) = \frac{1}{T_\nu} q_\nu(T_0, T_\nu)$ , зависит только от одного управляющего воздействия  $T_\nu$ , причем для рабочего тела выбором  $T_\nu = T_0$  этот поток можно сделать равным нулю, поэтому вводить функции контакта  $U_\nu$  для рабочего тела не имеет смысла.

Задача о максимальной работе в рассматриваемой системе распадается на  $n$  подзадач оптимального контакта каждой из подсистем с резервуаром. При этом в силу условий (2.175) давления всех подсистем в момент  $\tau$  равно  $p_0$ . Задача о максимальной мощности требует учета характеристик всех подсистем.

Рассмотрим первоначально первую из них для контакта резервуара с рабочим телом. Индекс  $\nu$  опускаем. Если энтропия рабочего тела  $S(\tau)$  в конце процесса задана, а объем  $V^*$  определен условием  $p = p_0$ , то внутренняя энергия рабочего тела  $E(\tau)$  фиксирована и минимуму внутренней

энергии системы соответствует минимум  $E_0$ . Мы приходим к постановке

$$\overline{q(T_0, T)} \rightarrow \max_T / \left( \overline{\left( \frac{q(T_0, T)}{T} \right)} \right) = \frac{\Delta S}{\tau}. \quad (2.184)$$

Эта подзадача для линейного закона теплопереноса

$$q(T_0, T) = \alpha(T_0, T) \quad (2.185)$$

рассмотрена выше, как и для более общего закона

$$q(T_0, T) = \alpha(T_0^k - T^k), \quad (2.186)$$

в котором  $\alpha$  и  $k$  имеют одинаковый знак.

Для линейного закона теплопереноса задача (2.184) выпукла, оптимальное решение единственно:

$$T^* = \frac{T_0}{1 + \Delta S / \alpha \tau}, \quad \alpha \tau + \Delta S > 0.$$

Оптимальная работа имеет вид

$$A^*(\tau) = \frac{T_n \Delta S \alpha \tau}{\alpha \tau + \Delta S} - \Delta E. \quad (2.187)$$

Здесь  $\Delta E = E(S(\tau), V^*(\tau)) - E(S(0), V(0))$ .

Работа, найденная по формуле (2.187), соответствует максимальной полученной работе  $A_n^*(\tau)$ , если она положительна, и соответствует минимальной затраченной работе  $A_3^*(\tau) = |A_i^*(\tau)|$ , если она отрицательна.

Для того чтобы конкретизировать зависимость (2.187), будем предполагать, что каждая из подсистем близка к идеальному газу, при этом

$$\Delta S = c_p \ln \frac{T(\tau)}{T(0)} - R \ln \frac{p_0}{p(0)}. \quad (2.188)$$

Здесь учтены условия равенства давлений подсистем в момент  $\tau$  давлению источника.

Равенство (2.188) позволяет найти  $T(\tau)$  через  $\Delta S$  и выразить  $\Delta E = c_\nu(T(\tau) - T(0))$ :

$$\Delta E(\Delta S) = c_\nu T(0) \left[ \left( \frac{p_0}{p(0)} \right)^{R/c_p} \exp \left( \frac{\Delta S}{c_p} \right) - 1 \right]. \quad (2.189)$$

После подстановки (2.189) в (2.187) получим зависимость  $A^*(\tau, \Delta)$ .

Характер зависимости минимальной затраченной и максимальной полученной работы от  $\tau$  показан на рис. 2.8.

Когда величина  $\Delta E$ , подсчитанная по формуле (2.189), положительна, то существует такое  $\tau_0$ , что за время, меньшее  $\tau_0$ , никакой работы в системе получить нельзя.

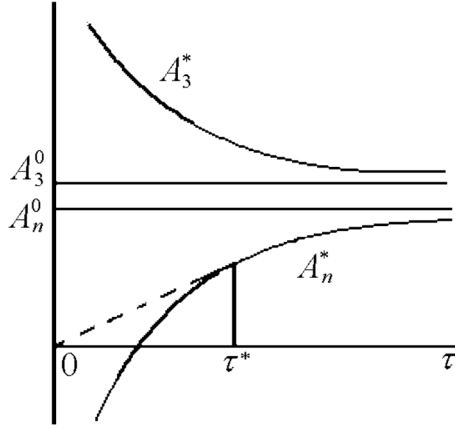


Рис. 2.8. Характер зависимостей предельных значений затраченной и полученной работы от продолжительности контакта

Если энтропия  $S(\tau)$  не задана, то вместо задачи (2.184) имеем задачу о минимуме суммарной внутренней энергии системы, что в соответствии с (2.180) приводит к требованию

$$\left( \frac{T(\tau)}{T} - 1 \right) q(T_0, T) \rightarrow \min_{T > 0} \quad (2.190)$$

совместно с равенством

$$\Delta S = S(\tau) - S(0) = \tau \frac{q(T_0, T^*)}{T^*}.$$

Это равенство для идеального газа и линейного закона теплообмена с учетом (2.188) переписывается как

$$c_p \ln \frac{T(\tau)}{T(0)} - R \ln \frac{p_0}{p(0)} = \tau \alpha \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right). \quad (2.191)$$

По условию (2.190) для  $q = \alpha(T_0 - T)$  имеем

$$\frac{T(\tau)}{T} = \frac{T}{T_0} \Rightarrow T(\tau) = \frac{T^2}{T_0}, \quad (2.192)$$

что после подстановки в (2.191) приводит к уравнению для  $T^*$ :

$$2c_p \ln \frac{T^*}{T_0 T(0)} - R \ln \frac{p_0}{p(0)} = \tau \alpha \left( \frac{T_0}{T^*} - 1 \right). \quad (2.193)$$

Правая часть этого равенства монотонно возрастает, а левая убывает с ростом  $T^*$ , так что решение единственно и определяет предельную работу:

$$A_n^*(\tau) = -\Delta E_{\min} = c_v \left( T(0) - \frac{(T^*)^2}{T_0} \right) + \alpha \tau (T_0 - T^*). \quad (2.194)$$

При контакте резервуара с пассивной подсистемой, температура которой является функцией внутренней энергии, как упоминалось выше, при любой функции контакта  $U(t)$  полученная работа равна нулю.

В задаче о максимальной мощности

$$p(\tau) = \frac{\sum_i A_i(\tau)}{\tau} \rightarrow \max_{\tau > 0} \quad (2.195)$$

условие оптимальности для выпуклых вверх дважды дифференцируемых функций  $p(\tau)$ , т.е. для функций  $A_i(\tau)$ , удовлетворяющих неравенству

$$\sum_i \left( \frac{d^2 A_i}{d\tau^2} \tau^2 - 2A_i(\tau) \right) < 2\tau \sum_i \frac{dA_i(\tau)}{d\tau}, \quad (2.196)$$

примет вид

$$\sum_i \left( \frac{dA_i}{d\tau} - \frac{A_i(\tau)}{\tau} \right) = 0.$$

С учетом (2.189), (2.190) для рассмотренных выше законов теплопереноса и характеристик рабочего тела получим уравнение для  $\tau^*$ :

$$\sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i \Delta S_i}{\alpha_i \tau + \Delta S_i} \left( \frac{\Delta S_i}{\alpha_i \tau + \Delta S_i} - 1 \right) = \frac{T_0}{\tau} \sum_{i=1}^n \Delta E_i(\Delta S_i). \quad (2.197)$$

Мощность, которую можно извлечь в процессе конечного времени, ограничена, затрачиваемая же мощность может быть сколь угодно велика.

*Рабочие тела могут контактировать друг с другом.* Рассмотрим первоначально систему, изображенную на рис. 2.9.

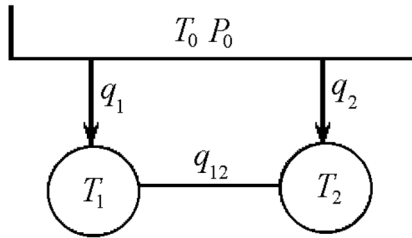


Рис. 2.9. Подсистемы, контактирующие с резервуаром и друг с другом

Для простоты будем предполагать объемы подсистем в момент  $\tau$  фиксированными, а  $S_i(\tau)$  заданными. Задача о минимуме внутренней энергии системы в момент  $\tau$  приводит к условиям (2.177), которые примут форму

$$L = \left\{ \sum_{i=1}^2 \left[ U_i q_i(T_0, T_i) + \lambda_i \left( \frac{U_i q_i(T_0, T_i)}{T_i} + \right. \right. \right.$$

$$\left. + \frac{U_{21}q_{21}(T_2, T_1)(-1)^i}{T_i} - \Delta S_i \right) \Big] \rightarrow \max_{U, T} \Big\} \rightarrow \min_{\lambda},$$

где  $\Delta S_i = S_i(\tau) - S_i(0)$ .

Предельная работа в системе, показанной на рис. 2.9, заведомо не меньше, чем предельная работа в системе, изображенной на рис. 2.7, так как при  $U_1 = U_2 = 1, U_{21} = 0$  эти системы совпадают. Множители  $\lambda_i$  по физическому смыслу задачи положительны, так как предельная работа  $A_n^*$  монотонно уменьшается с ростом  $\Delta S_i$ , а  $\lambda_i = -\frac{\partial A_n^*}{\partial \Delta S_i}$ .

Для линейных законов теплопереноса

$$q_i = \alpha_i(T_0 - T_i), \quad q_{21} = \alpha_{21}(T_2 - T_1)$$

функция  $L$  выпукла вверх по  $T_1$  и  $T_2$ , базовое значение вектора  $T$  единственно. Функция контакта  $U_i^* = 1$ , если  $q_i(T_0, T_i)(1 + \lambda_i/T_i) > 0$ , т.е. если  $T_0 > T_i$ . С учетом этого оптимальные значения  $T_1$  и  $T_2$  определяются как

$$T_i^* = \frac{\alpha_i T_0 - \tilde{q}_{21}(-1)^i}{\alpha_i + \Delta S_i}, \quad i = 1, 2.$$

Здесь  $\tilde{q}_{21} = U_{21}q_{21}(T_2, T_1)$ . Полученная работа

$$\begin{aligned} A_p = \tau(q_1(T_0, T_1^*) + q_2(T_0, T_2^*)) = \tau \left\{ T_0 \left[ \alpha_1 + \alpha_2 - \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \Delta S_1} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\alpha_2}{\alpha_2 + \Delta S_2} \right] + U_{21}\alpha_{21}(T_2 - T_1) \left( \frac{\alpha_2}{\alpha_2 + \Delta S_2} - \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \Delta S_1} \right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.198)$$

Нетрудно показать, что при любом знаке  $q_{21}$  множитель при  $U_{21}$  в (2.198) положителен, и, следовательно,  $U_{21}^* = 1$ . Температуры  $T_1^*$  и  $T_2^*$  на интервале  $(0, \tau)$  постоянны и определяются из системы

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_1}{T_1^2}(T_1^2 - T_1(\tau)T_0) &= \alpha_{21} \left( \frac{T_2 T_1(\tau)}{T_1^2} - \frac{T_2(\tau)}{T_2} \right), \\ \frac{\alpha_2}{T_2^2}(T_2^2 - T_2(\tau)T_0) &= \alpha_{21} \left( \frac{T_1 T_2(\tau)}{T_2^2} - \frac{T_1(\tau)}{T_1} \right). \end{aligned} \quad (2.199)$$

Для подсистем, близким к идеальным газам, и для  $V_i(\tau) > V_{i0}$  условия (2.199) нужно дополнить соотношениями

$$\Delta S_i = c_{vi} \ln \frac{T_i(\tau)}{T_i(0)} = \frac{1}{T_i} (\alpha_i(T_n - T_i) - \alpha_{12}(-1)^i(T_2 - T_1)), \quad i = 1, 2, \quad (2.200)$$

что определяет  $T_i^*$  и  $T_i^*(\tau)$ .

Максимальная работа  $A_p^*$  или минимальная работа  $A_3^*$  определяются как сумма приращений внутренней энергии подсистем и источника:

$$A^* = |(E_0(0) - E_0(\tau)) + \sum_i (E_i(0) - E_i(\tau))|_{T=T^*, T(\tau)=T^*(\tau)}. \quad (2.201)$$

Случай, когда резервуар отсутствует, соответствует тому, что  $U_1 = U_2 = 0$ . Из условий (2.199) следует, что

$$\frac{T_1}{T_2} = \sqrt{\frac{T_1(\tau)}{T_2(\tau)}} = \omega. \quad (2.202)$$

Условия (2.200) можно переписать как

$$\begin{aligned} c_{v1} \ln \frac{T_1(\tau)}{T_{10}} &= \frac{\alpha_{21}}{T_1} (T_2 - T_1) = \alpha_{21} \left( \frac{1}{\omega} - 1 \right), \\ c_{v2} \ln \frac{T_2(\tau)}{T_{20}} &= -\frac{\alpha_{21}}{T_2} (T_2 - T_1) = \alpha_{21} (\omega - 1). \end{aligned} \quad (2.203)$$

Условия (2.202), (2.203) определяют  $T_1^*(\tau), T_2^*(\tau)$  и  $\omega^*$ . Значения температур  $T_1^*$  и  $T_2^*$  на интервале  $(0, \tau)$  при этом однозначно не определены, а значит, на систему может быть наложено дополнительное условие, которое доопределит  $T_1^*$  и  $T_2^*$ . Таким условием может быть, например, задание средней интенсивности теплового потока  $\bar{q}$ . В этом случае

$$T_1^* = \frac{\bar{q}\omega^*}{\alpha_{21}(1 - \omega^*)}, \quad T_2^* = \frac{\bar{q}}{\alpha_{21}(1 - \omega^*)}.$$

**Процессы массопереноса.** Рассмотрим системы, характеризующиеся не только температурой, объемом, давлением, но и составом. Последний для  $\nu$ -й подсистемы определяет вектор концентраций  $C_\nu = (C_{i1}, \dots, C_{ik})$  или вектор химических потенциалов  $\mu_\nu(T_i, p_i, C_i) = (\mu_{i1}, \dots, \mu_{ik})$ .

Если в качестве управляющих переменных принять химические потенциалы подсистем  $\mu_\nu$  и функции контакта  $U_{\nu j}$ , то задача о минимальной затраченной работе, потребной для перевода системы из заданного начального состояния в заданное конечное состояние, оказывается такой же, как и для тепловой системы, в которой управлениями служили температуры подсистем. Решение такой задачи позволит оценить снизу минимальную затраченную работу.

Оно для естественных законов массопереноса  $g_{i\nu}$  состоит из трех участков: мгновенного изменения вектора  $\mu$  химических потенциалов от  $\mu(0)$  до некоторого оптимального уровня  $\mu^*$ ; поддержания на этом уровне на интервале  $(0, \tau)$ ; скачка в момент  $\tau$  до некоторого значения  $\mu^*(\tau)$ . Значения  $\mu^*$  и  $\mu^*(\tau)$  определяются ограничениями задачи и уравнениями состояния подсистем, связывающими внутреннюю энергию, энтропию и химический потенциал в момент  $\tau$ . При этом энтропия  $S(\tau)$  зависит от  $S(0)$  и  $\mu^*$ .

Однако полученная таким образом оценка может оказаться довольно грубой (хотя она и точнее, чем обратимая). Дело заключается в том, что для тепловых систем по найденным оптимальным законам изменения температур подсистем  $T^*(t)$  можно через уравнения состояния восстановить соответствующие им законы изменения объемов  $V^*(t)$ , которые являются фактическими управлениями. Иное дело для химических потенциалов. Изменение объема или давления в каждой из подсистем влияет на химические потенциалы всех веществ, составляющих эту подсистему. Поэтому в

общем случае по оптимальным законам изменения химических потенциалов нескольких веществ, составляющих подсистему, нельзя найти функцию  $V^*(t)$ , обеспечивающую найденное решение.

Для систем, близких по своим свойствам к идеальным газам, химический потенциал  $i$ -го компонента [165] равен

$$\mu_i(T, p) = \mu_{i0}(T) + RT \ln p_i, \quad i = 1, \dots, k,$$

где  $p_i$  — парциальное давление  $i$ -го компонента. Обозначая через  $V$  объем подсистемы и предполагая, что в каждый момент времени объем и давление связаны друг с другом уравнением Менделеева-Клапейрона  $pV = NRT$ , где  $N$  — число молей в подсистеме, а

$$p_i = p C_i = p \frac{N_i}{N}, \quad i = 1, \dots, k,$$

выразим  $\mu_i$  через  $V$ :

$$\mu_i(T, V) = \mu_{i1}(T) + RT \ln \frac{N_i}{V}, \quad i = 1, \dots, k. \quad (2.204)$$

Здесь  $\mu_{i1}(T) = \mu_{i0}(T) + RT \ln RT$ . В свою очередь, для  $\nu$ -й подсистемы

$$\dot{N}_{\nu i} = \sum_j g_{ij\nu}(\mu_\nu, \mu_j) U_{j\nu}, \quad \nu = 1, \dots, n, \quad i = 1, \dots, k, \quad (2.205)$$

$$\dot{S}_\nu = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^k U_{j\nu} \mu_{i\nu} g_{ji\nu}(\mu_\nu, \mu_j). \quad (2.206)$$

Число молей  $N_\nu$  входит в правую часть уравнения (2.205), так как от него зависят  $\mu_\nu$ . Таким образом, уравнения (2.205) не являются ляпуновскими, и задача выбора функций  $V_\nu(t)$ , максимизирующих полученную (минимизирующих затраченную) работу, является задачей оптимального управления общего вида. Здесь для простоты принято, что процесс массопереноса изотермический, температуры всех подсистем равны  $T$  и теплообмен отсутствует.

*Резервуарный процесс.* Пусть система состоит из резервуара с температурой  $T$ , давлением  $p^0$  и химическим потенциалом  $\mu^0$  и рабочего тела с той же температурой, объемом  $V > 0$  и химическим потенциалом  $\mu$ .

Задано начальное состояние рабочего тела  $(E_0, S_0, N_0, V_0)$ . Для простоты будем предполагать, что число веществ  $k = 1$ . Перечисленные выше переменные связаны друг с другом уравнением состояния

$$E(0) = E(S(0), N(0), V(0)).$$

В конечный момент времени задана  $S(\tau)$ . Суммарный объем источника и рабочего тела неизменен.

В задаче о максимальной работе требуется достичь минимума внутренней энергии системы в момент  $\tau$ :

$$A = \Delta E = [E(0) - E(\tau) + E_0(0) - E_0(\tau)] \rightarrow \max. \quad (2.207)$$

Здесь  $E_0$  и  $E$  — внутренние энергии источника и рабочего тела соответственно. Максимум ищется по  $V(\tau)$  и  $\mu(t)$  на интервале  $(0, \tau)$ . Условие максимума по  $V(\tau)$  приводит к тому, что в момент  $\tau$  давление рабочего тела должно стать равным давлению источника. Из условия

$$[\Delta E_0 + E(S(\tau), N(\tau), V^*(\tau))] \rightarrow \min, \quad (2.208)$$

где

$$\Delta E_0 = \int_0^\tau (h_0 + \mu_0) g(\mu_0, \mu) dt$$

и требования

$$\int_0^\tau \mu(t) g(\mu_0, \mu) dt = T \Delta S, \quad (2.209)$$

получим для расчета базовых значений  $\mu$  требование минимакса функции Лагранжа:

$$L = \left\{ g(\mu_0, \mu) (\lambda_1 (h_0 + \mu_0) - \lambda \mu) + \lambda \frac{\Delta S T}{\tau} \right\} \rightarrow \min_{\mu} \max_{\lambda}. \quad (2.210)$$

Найдя из (2.210) одно или два базовых значения  $\mu^*$ , нужно найти  $N^*(\tau)$  и по условию

$$S(\mu(\tau), N^*(\tau), V^*(\tau)) = S(\tau) \quad (2.211)$$

определить  $\mu(\tau)$ .

Решение единственно, если функция Лагранжа  $L$  выпукла вниз по  $\mu$ , т.е. если

$$\frac{d^2 g}{d\mu^2} > 2\lambda \frac{dg}{d\mu}.$$

Можно показать, что по смыслу задачи  $\lambda > 0$ , а  $dg/d\mu < 0$ , так что для большинства зависимостей  $g(\mu)$  условие выпуклости  $L$  выполнено и  $\mu^*$  определяется условиями стационарности:

$$\mu g(\mu_0, \mu) = \frac{(S(\tau) - S(0))T}{\tau},$$

$$N^*(\tau) = N_0 + g(\mu_0, \mu^*), \quad \Delta E_0 = (h_0 + \mu_0) g(\mu_0, \mu^*) \tau.$$

После подстановки этих выражений в (2.207) получим  $A_{\max}$ .

### Цикл с двумя резервуарами

Рассмотрим систему с двумя резервуарами, в одном из которых химический потенциал ключевого компонента равен  $\mu_+$ , а в другом  $\mu_-$  (для определенности  $\mu_+ > \mu_-$ ), и рабочего тела, которое может контактировать с каждым из резервуаров (рис. 2.10).

Процесс циклический, так что прирост энтропии, внутренней энергии и массы ключевого компонента рабочего тела за цикл равен нулю. Температуры всех подсистем одинаковы.

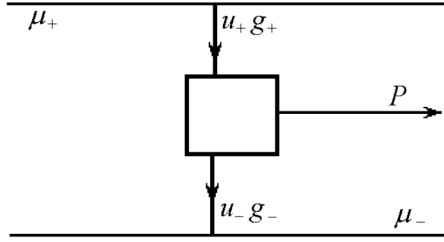


Рис. 2.10. Структура диффузионно-механического цикла с источниками бесконечной емкости

Изменение внутренней энергии системы равно изменению внутренней энергии резервуаров. Обозначим через  $\mu_0$  химический потенциал источника, который может принимать значения  $\mu_+$  и  $\mu_-$ , а через  $\mu$  — химический потенциал рабочего тела. работа

$$A = E_0(0) - E_0(\tau) = \int_0^\tau h(\mu_0)g(\mu_0, \mu)dt \rightarrow \max_{\mu_0, \mu} \quad (2.212)$$

при ограничениях на прирост энтропии и количества вещества рабочего тела

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_0^\tau g(\mu_0, \mu)(h(\mu_0) - \mu)dt = 0, \quad (2.213)$$

$$\Delta N = \int_0^\tau g(\mu_0, \mu)dt = 0. \quad (2.214)$$

Из (2.213) следует, что максимуму работы соответствует максимум критерия

$$A = \int_0^\tau \mu g(\mu_0, \mu)dt \rightarrow \max \quad (2.215)$$

при условии (2.214).

Для расчета базовых значений  $\mu$  и  $\mu_0$  в задаче (2.214), (2.215) запишем функцию Лагранжа и потребуем ее минимума по  $\mu_0$ ,  $\mu$  и максимума по  $\lambda$ :

$$L = \left\{ g(\mu_0, \mu)(\mu - \lambda) \rightarrow \max_{\mu_0, \mu} \right\} \rightarrow \min_{\lambda}.$$

Число базовых значений равно двум, одно из них соответствует  $\mu_0 = \mu_+$ , другое  $\mu_0 = \mu_-$ . Для строго выпуклой по  $\mu$  функции  $L$  базовые значения  $\mu$  удовлетворяют условиям

$$\frac{\partial L}{\partial \mu} = \frac{\partial g}{\partial \mu}(\mu - \lambda) + g(\mu_0, \mu) = 0$$

или

$$\frac{g(\mu_0, \mu)}{\mu - \lambda} = -\frac{\partial g}{\partial \mu}.$$

Корень этого уравнения для  $\mu_0 = \mu_-$  обозначим через  $\mu_1$ , а для  $\mu_0 = \mu_+$  через  $\mu_2$ . Так как в базовых точках  $L$  максимальна, а значит, одинакова, то

$$L(\mu_+, \mu_1, \lambda) = L(\mu_-, \mu_2, \lambda), \quad (2.216)$$

что и определяет величину  $\lambda$ .

Конкретизируем полученные зависимости для

$$g(\mu_0, \mu) = \alpha(\mu_0)(\mu_0 - \mu). \quad (2.217)$$

Из условия (2.216) имеем

$$\mu_1 = \frac{\mu_+ + \lambda}{2}, \quad \mu_2 = \frac{\mu_- + \lambda}{2}. \quad (2.218)$$

Подставляя  $\mu_1$  и  $\mu_2$  в функцию  $L$ , найдем ее зависимость от  $\lambda$  для каждого из базовых решений:

$$L_+ = L(\mu_+, \mu_1) = \frac{\alpha_+}{4}(\mu_+ - \lambda)^2,$$

$$L_- = L(\mu_-, \mu_2) = \frac{\alpha_-}{4}(\mu_- - \lambda)^2.$$

Минимум по  $\lambda$  из максимума  $L$  по  $\mu_0, \mu$  достигается (рис. 2.11), когда

$$L_+(\lambda) = L_-(\lambda) \Rightarrow \lambda^* = \frac{\sqrt{\alpha_+}\mu_+ + \sqrt{\alpha_-}\mu_-}{\sqrt{\alpha_+} + \sqrt{\alpha_-}}. \quad (2.219)$$

Доли времени контакта с резервуарами определяются требованием (2.214) и равны

$$\gamma_+ = \frac{\alpha_- \sqrt{\alpha_+}}{\alpha_- \sqrt{\alpha_+} + \alpha_+ \sqrt{\alpha_-}},$$

$$\gamma_- = \frac{\alpha_+ \sqrt{\alpha_-}}{\alpha_- \sqrt{\alpha_+} + \alpha_+ \sqrt{\alpha_-}}.$$

Предельная работа за время  $\tau$ :

$$A^*(\tau) = \tau[\gamma_+ \mu_1 \alpha_+ (\mu_+ - \mu_1) + \gamma_- \mu_2 \alpha_- (\mu_1 - \mu_2)],$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  находят из (2.218) после подстановки в это выражение значения  $\lambda$  из (2.219).

### Закключение

В задаче о максимальной работе, которую можно извлечь из термодинамической системы при отсутствии ограничения на продолжительность процесса, решение не зависит от уравнения состояния системы и кинетики потоков и достигается в обратимом процессе выравнивания интенсивных

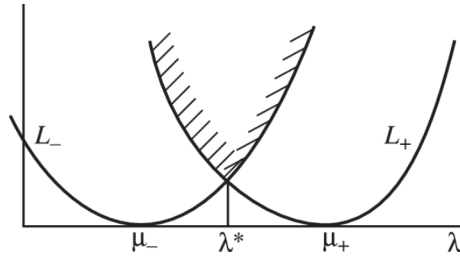


Рис. 2.11. Характер зависимости от  $\lambda$  максимума функции Лагранжа по  $\mu$  для  $\mu_0 = \mu_+$  и  $\mu_0 = \mu_-$

переменных подсистем при их контакте через рабочее тело. Сама же максимальная работа равна разнице суммарной внутренней энергии в начале и предельном равновесном состоянии. В обратной задаче о минимальной работе, потребной для приведения системы из равновесного в заданное состояние, решение также соответствует равновесному процессу, а работа превосходит максимальную извлеченную на величину, компенсирующую необратимость, возникающую в необратимых равновесных процессах, подобных процессам смешения (обратимую работу разделения).

При ограничении на продолжительность процесса задача о максимальной работе сводится к задаче оптимального управления, особенности которой во многих практически важных случаях делают структуру оптимального решения независимой от уравнений состояния подсистем и кинетики потоков, причем минимальная работа разделения равновесной системы на подсистемы при фиксированной продолжительности однозначно определяется через максимальную работу в прямом процессе и обратимую работу разделения.

Приведенные выше результаты показывают и то, в каком случае задача об оптимальной (минимальной либо максимальной) работе сводится к задаче о процессе минимальной диссипации, т.е. о минимуме прироста энтропии системы. Максимальная работа соответствует минимуму суммарной внутренней энергии системы в конце процесса. Для реальных уравнений состояния внутренняя энергия каждой подсистемы монотонно падает с уменьшением ее энтропии. Однако эта зависимость нелинейна, так что минимум суммы внутренних энергий не эквивалентен минимуму суммарной энтропии. Однако когда, например, состояния всех подсистем кроме одной в конце процесса заданы, задача сводится к минимуму внутренней энергии, а значит, и к минимуму прироста энтропии только для одной подсистемы.

Во многих практически важных случаях структура оптимального решения не зависит от кинетических характеристик процессов, а энтропия системы в оптимальном процессе растет с постоянной либо кусочно-постоянной скоростью. Задача о максимальной мощности имеет ту же структуру оптимального решения, что и задача о максимальной работе, так как отличается от последней лишь тем, что продолжительность  $\tau$  не фиксирована, а выбирается из условия максимума отношения  $A_n^*(\tau)/(\tau)$ .

## 2.6. Равновесие в открытых термодинамических системах.

### Теорема Пригожина

Рассмотрим открытую термодинамическую систему, состоящую из двух резервуаров со значениями интенсивных переменных  $u_+$  и  $u_-$  и промежуточной подсистемы, имеющей вектор интенсивных переменных  $u$  и экстенсивных переменных  $v$ . Поток  $J_+$ , поступающий в систему, зависит от  $u_+$  и  $u$ , а выходящий — от  $u$  и  $u_-$ . Аналогичным образом зависят и движущие силы:  $x_+$  зависит от  $u_+$  и  $u$ , а  $x_-$  — от  $u$  и  $u_-$ . Среднее производство энтропии в такой системе за время  $\tau$ :

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \sum_j \left[ J_{+j}(u_+, u) x_{+j}(u_+, u) + J_{-j}(u, u_-) x_{-j}(u, u_-) + J_{pj}(u) x_{pj}(u) \right] dt. \quad (2.220)$$

Промежуточная система может быть неоднородна, в этом случае векторы интенсивных переменных для входящего и выходящего потоков различны. Этой неоднородности в выражении (2.220) соответствует слагаемое  $J_p x_p$ .

Так как для любой равновесной подсистемы справедливы соотношения

$$\dot{v}_k = \sum_j J_{kj}(u_j, u_k), \quad k = 1, 2, \dots, K, \quad (2.221)$$

а состояния подсистем в среднем неизменны, то среднее значение правой части равенства (2.221) равно нулю:

$$\int_0^{\tau} \sum_j J_{kj}(u_j, u_k) dt = 0, \quad k = 1, 2, \dots, K. \quad (2.222)$$

В том случае, когда усредненная задача о минимуме  $\sigma$  при условии (2.222) выпукла вниз, она имеет стационарное решение  $u^*$ , на котором подынтегральное выражение в (2.222) равно нулю.

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

$$J_j = \sum_{\nu} \gamma_{j\nu} x_{\nu}. \quad (2.223)$$

Причем справедливы условия взаимности:

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ji},$$

а матрица коэффициентов  $\|\gamma_{ij}\|$  положительно-определенная. Под интегралом в (2.220) в этом случае оказывается положительно-определенная

квадратичная форма. Условия ее минимума по составляющим вектора  $u$  при фиксированных значениях  $u_+$ ,  $u_-$  совпадают с условиями стационарности состояний подсистем:

$$\sum_{j\nu} \gamma_{\nu j} x_{\nu}(u_{\nu}, u_k) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, K. \quad (2.224)$$

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

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

Производство энтропии:

$$\sigma = q_+ \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_+} \right) - q_- \left( \frac{1}{T_-} - \frac{1}{T} \right) = \alpha_+(u - u_+)^2 + \alpha_-(u_- - u)^2. \quad (2.225)$$

Условие стационарности состояния промежуточной системы:

$$q_+ + q_- = \alpha_+(u - u_+) - \alpha_-(u_- - u) = 0. \quad (2.226)$$

Требование минимума  $\sigma$  по  $u$  в силу выпуклости вниз этой функции

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

совпадает с условием стационарности системы (2.226).

Утверждение о том, что в стационарном состоянии открытой системы, близкой к равновесию, производство энтропии минимально, называют теоремой Пригожина. Ее доказательство для систем с распределенными параметрами приведено, например, в [124].

## Глава 3

# Термодинамический анализ и предельные возможности теплообменных систем

Во многих технологических системах центральную роль, определяющую их эффективность, играют процессы теплопереноса. К таким системам относятся тепловые и холодильные машины, системы разделения, сушки, кристаллизации, химические реакторы и др.

Параметры входных и выходных потоков технологических систем связаны друг с другом уравнениями энергетического, материального и энтропийного балансов. Эти соотношения в несколько упрощенной форме для открытой стационарной системы имеют вид

$$\sum_j g_j h_j + \sum_i q_i - p = 0, \quad \sum_j g_j x_{kj} + \sum_\nu \alpha_{k\nu} W_\nu = 0 \quad \forall k, \\ \sum_j g_j s_j + \sum_i \frac{q_i}{T_i} + \sigma = 0, \quad \sigma \leq \sigma_{\min}.$$

Здесь  $g_j$  — интенсивность  $j$ -го материального потока;  $h_j, s_j$  — удельная энтальпия и энтропия  $j$ -го потока;  $x_{kj}$  — концентрация в  $j$ -м потоке  $k$ -го вещества;  $q_i$  — интенсивность  $i$ -го потока тепла;  $T_i$  — температура  $i$ -го потока на контрольной границе системы;  $W_\nu$  — скорость  $\nu$ -й химической реакции;  $\alpha_{k\nu}$  — стехиометрический коэффициент, с которым  $k$ -я компонента входит в уравнение  $\nu$ -й реакции ( $\alpha_{k\nu} > 0$  для образующихся и  $\alpha_{k\nu} < 0$  для расходуемых веществ);  $\sigma$  — производство энтропии (диссипация) в системе.

Переменные, входящие в условия термодинамических балансов, как и значение  $\sigma_{\min}$ , в свою очередь, зависят от внешних факторов и параметров самой системы (поверхности контакта, характер гидродинамики потоков и пр.). Таким образом, уравнения термодинамических балансов выделяют в пространстве, по осям которого отложены интенсивности потоков, неко-

торую область, которую будем называть областью реализуемых режимов или *областью реализуемости*.

Будем обозначать область реализуемости для  $\sigma \geq 0$  через  $D^0$ , а для случая  $\sigma \geq \sigma_{\min}$  через  $D^* \subset D_0$  и покажем на примере некоторых систем последовательность построения этих областей.

Технологическая система может быть разбита на отдельные подсистемы, для каждой из которых построена область реализуемости. Область реализуемости системы предполагает реализуемость каждой из подсистем, т.е. является пересечением этих областей. Как правило, наибольшей эффективности системы соответствует режим, лежащий на границе ее области реализуемости.

В этой главе мы остановимся на термодинамических характеристиках систем теплообмена и оценке их области реализуемости. Изложим алгоритм синтеза теплообменных систем по критерию минимальной необратимости и минимальной поверхности теплообмена.

Системы теплообмена очень разнообразны, они отличаются гидродинамикой контактирующих потоков, их природой (потоки газа или жидкости), изменением их фазового состояния в процессе теплообмена и пр.

Любая система теплообмена состоит из двухпоточных теплообменных ячеек, поэтому естественно в первую очередь рассмотреть такую ячейку.

### 3.1. Предельные возможности двухпоточных теплообменных систем

Оценить степень совершенства теплообмена с использованием методов термодинамики обратимых процессов нельзя, так как теплообмен с нулевой интенсивностью потоков тепла не имеет смысла. Иное дело оптимизационная термодинамика. Здесь можно ставить вопрос о степени термодинамического совершенства теплообмена при заданном коэффициенте теплопередачи, заданной продолжительности процесса и количестве переданного тепла (тепловой нагрузке). Можно при заданной тепловой нагрузке потребовать минимума коэффициента теплопередачи, что косвенно связано с минимумом затрат на создание системы.

#### Постановка задачи и условие минимальной диссипации

Будем рассматривать двухпоточный теплообменник как систему, состоящую из источника с температурой  $T_0$ , энтропией  $S_0$ , теплоемкостью  $c$  и рабочего тела с энтропией  $S$  и температурой  $T$  (рис. 3.1).

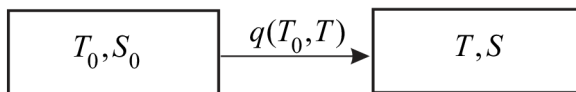


Рис. 3.1. Структура теплообменной системы, состоящей из источника с конечной емкостью и рабочего тела

При контакте двух этих элементов системы возникает поток тепла

$$q(T_0, T).$$

Если теплообмен протекает во времени, то температура источника изменяется в соответствии с уравнением

$$\frac{dT_0}{dt} = -\frac{q(T_0, T)}{c}, \quad T_0(0) = T_{0b}. \quad (3.1)$$

Когда процесс теплообмена стационарен и распределен по длине теплообменника  $l$ , температура источника (горячего потока) изменяется так, что

$$\frac{dT_0}{dl} = -\frac{q(T_0, T)}{W}, \quad T_0(0) = T_{0b}. \quad (3.2)$$

Здесь для определенности принято, что  $T_0 > T$ , а через  $W$  обозначена теплоемкость горячего потока (произведение расхода на удельную теплоемкость). В первом случае считаем заданной продолжительность процесса  $\tau$ , во втором — длину аппарата  $L$ .

Так как уравнения (3.1) и (3.2) не отличаются друг от друга ничем, кроме обозначений, то будем рассматривать только первое из них. При замене  $c$  на  $W$  и  $\tau$  на  $L$  во всех результирующих соотношениях эти соотношения оказываются справедливыми для непрерывного теплообмена.

Рассмотрим задачу о таком законе изменения отбора тепла  $q$  от времени, для которого прирост энтропии системы минимален:

$$\Delta S_\Sigma = D = \int_0^\tau q(T_0, T) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) dt \rightarrow \min \quad (3.3)$$

при условиях заданной интенсивности теплопереноса

$$\int_0^\tau q(T_0, T) dt = Q \quad (3.4)$$

и изменении температуры источника во времени по условию (3.1).

Задача (3.1), (3.3), (3.4) представляет собой задачу оптимального управления. При использовании для ее решения принципа максимума Понтрягина (см. приложение) функция Гамильтона для этой задачи имеет вид

$$H = q(T_0, T) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} + \lambda - \frac{\psi}{c} \right). \quad (3.5)$$

Условия оптимальности можно записать в форме

$$H(T_0, T, \lambda, \psi) = \text{const} = m, \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial H}{\partial T} = 0 \Rightarrow \frac{\partial q}{\partial T} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} + \lambda - \frac{\psi}{c} \right) - \frac{q(T_0, T)}{T^2} = 0. \quad (3.7)$$

При записи этих соотношений принято, что управлением является температура  $T$  рабочего тела. Фактически управлением может быть другая переменная, например объем рабочего тела  $V$ . Но если состояние рабочего тела удовлетворяет условию внутреннего равновесия, то объем и температура в каждый момент времени связаны уравнением состояния. Поскольку эта связь монотонная, можно сначала найти оптимальный закон изменения температуры  $T^*(t)$ , а уже затем соответствующую ему функцию  $V^*(t)$ . Способ реализации найденного оптимального закона охлаждения источника определяется конструкцией теплообменника. От нее зависит, насколько мы приблизимся к найденному пределу минимальной необратимости.

Для решения задачи запишем равенство, вытекающее из условий оптимальности (3.6), (3.7):

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} + \lambda - \frac{\psi}{c} = \frac{m}{q(T_0, T)}, \quad (3.8)$$

что позволяет упростить условие (3.7). Если функция  $H$  выпукла вверх по  $T$ , то, переписав (3.7) в виде

$$\frac{\partial q}{\partial T} \frac{m}{q(T_0, T)} - \frac{q(T_0, T)}{T^2} = 0,$$

получим, что в оптимальном процессе для любого момента  $t$  (в любом сечении теплообменника  $l$ ) должно быть выполнено условие

$$\left( \frac{q(T_0, T)}{T} \right)^2 / \frac{\partial q}{\partial T} = m. \quad (3.9)$$

Полученное условие (3.9) термодинамического совершенства процесса необратимого теплообмена позволяет найти связь между минимальной диссипацией и интенсивностью теплообмена  $\bar{q} = Q/\tau$ . Однако поскольку выражения для минимальной диссипации оказываются компактнее, если использовать в качестве аргумента не  $\bar{q}$ , а прирост энтропии источника  $\Delta S_0$ , найдем связь между  $\bar{q}$  и  $\Delta S_0$ .

Для любого закона теплопереноса

$$\Delta S_0 = - \int_0^\tau \frac{q(T_0, T)}{T_0} dt.$$

В свою очередь, для источника с постоянной теплоемкостью  $c$  справедливо уравнение (3.1). Проведя замену  $dt = -c(dT_0/q(T_0, T))$ , получим

$$\Delta S_0 = \int_{T_{0b}}^{T_{0b}-Q/c} c \frac{dT_0}{T_0} = c \ln \left( 1 - \frac{Q}{cT_{0b}} \right) = c \ln \left( 1 - \frac{\bar{q}\tau}{cT_{0b}} \right). \quad (3.10)$$

Связь, аналогичную равенству (3.10), нетрудно получить и для любой заданной зависимости  $c(T_0)$  теплоемкости от температуры источника. Если

источник при охлаждении меняет свое фазовое состояние, то при температуре, равной температуре кипения, его теплоемкость бесконечно велика, а теплота, которую он при этой температуре отдает, равна мольной теплоте конденсации, умноженной на число молей вещества источника.

**Области достижимости для конкретных законов теплопереноса.** *Ньютоновский закон*  $q(T_0, T) = k(T_0 - T)$ . Условие (3.9), как нетрудно видеть, приводит к постоянству отношения температур [95]:

$$\frac{T}{T_0} = 1 - \sqrt{\frac{m}{k}} = \text{const.} \quad (3.11)$$

Обозначим это отношение  $\tilde{m}$ . Тогда  $q(T_0) = kT_0(1 - \tilde{m})$ ; скорость изменения энтропии источника постоянна во времени:

$$\dot{S}_0 = -\frac{q(T_0)}{T_0} = k(\tilde{m} - 1),$$

следовательно, ее приращение за время  $\tau$

$$\Delta S_0 = k(\tilde{m} - 1)\tau. \quad (3.12)$$

Диссипация (прирост энтропии системы за время  $\tau$ ) в этом случае рассчитывается следующим образом:

$$D = \int_0^\tau q(T_0) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) dt = \frac{q(T_0)}{T_0} \frac{1 - \tilde{m}}{\tilde{m}} \tau = \frac{k(1 - \tilde{m})^2}{\tilde{m}} \tau. \quad (3.13)$$

После исключения константы  $\tilde{m}$  из равенств (3.12), (3.13) получим выражение для минимальной диссипации  $D_{\min} = \frac{\Delta S_0^2}{\Delta S_0 + k\tau}$ , откуда следует, что для произвольного процесса теплопереноса с ньютоновским законом теплопередачи между двумя внутренне равновесными системами справедливо неравенство

$$\frac{1}{D} - \frac{k\tau}{\Delta S_0^2} - \frac{1}{\Delta S_0} \leq 0, \quad (3.14)$$

определяющее область достижимости на плоскости с координатами  $D$  и  $\Delta S_0$  (рис. 3.2, а). Из условия неотрицательности  $D_{\min}$  следует, что  $\Delta S_0 \geq -k\tau$ . При этом, как показано в гл. 2, производство энтропии в каждом сечении или в каждый момент времени постоянно.

Для закона теплопередачи Фурье, линейного относительно термодинамических потенциалов,

$$q(T_0, T) = k \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)$$

проделаем аналогичные выкладки.

В этом случае из условия минимальной диссипации (3.9) следует, что для любого момента времени тепловой поток  $q$  постоянен. Обозначим его величину через  $\bar{q}$ . Температура источника подчиняется уравнению

$$\dot{T}_0 = -\frac{\bar{q}}{c} \Rightarrow T_0(t) = T_{0b} - \frac{\bar{q}}{c} t,$$

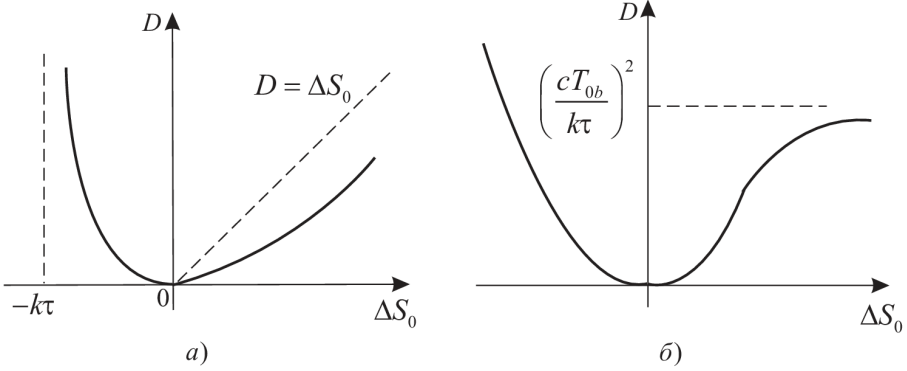


Рис. 3.2. Области достижимости для процесса теплообмена с ньютоновским законом теплопередачи (а) и законом теплопередачи Фурье (б)

так что

$$\dot{S}_0 = -\frac{\bar{q}}{T_0} = -\frac{\bar{q}}{T_{0b} - \frac{t\bar{q}}{c}},$$

а

$$\Delta S_0 = -\int_0^\tau \frac{\bar{q} dt}{T_{0b} - \frac{t\bar{q}}{c}} = -c \ln \frac{T_{0b} - \frac{\tau\bar{q}}{c}}{T_{0b}}.$$

Минимальный прирост энтропии системы:

$$D = \int_0^\tau q(T_0, T) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) dt = \int_0^\tau \frac{\bar{q}^2}{k} dt = \frac{\bar{q}^2}{k} \tau.$$

Исключим константу  $\bar{q}$  из двух последних соотношений. Получим

$$\sqrt{D_{\min} k \tau} = c T_{0b} \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\Delta S_0}{c} \right) \right].$$

Области достижимых режимов теплообмена в пространстве с координатами  $(\Delta S_0, D)$  определяются границами неравенства

$$\frac{\sqrt{D k \tau}}{c T_{0b}} + \exp \left( -\frac{\Delta S_0}{c} \right) \geq 1. \quad (3.15)$$

Вид этой границы показан на рис. 3.2, б.

Как и для ньютоновского закона в процессе минимальной диссипации для закона Фурье производство энтропии в каждом сечении теплообменника или в каждый момент времени постоянно.

Для источника бесконечной емкости при любом законе теплопередачи зависимость минимальной диссипации от  $\Delta S_0$  квадратичная ( $T_0 = T_{0b}$ ):

$$D_{\min} = \frac{T_0^2}{k\tau} \Delta S_0^2.$$

Источнику бесконечной емкости для распределенного стационарного теплообмена соответствует бесконечно большой поток горячего теплоносителя или изменение фазового состояния источника.

Для большинства законов теплопереноса диссипация в каждом сечении — монотонно уменьшающаяся выпуклая вниз функция коэффициента теплопередачи. Поэтому при заданном общем коэффициенте теплопередачи распределять его по сечениям аппарата нужно так, чтобы производство энтропии по сечениям было одинаково. Это правило существенно облегчает расчет сложных теплообменных систем с большим количеством нагреваемых и охлаждаемых потоков.

Для кинетики теплообмена, характеризующейся законами Ньютона или Фурье, структуру потоков и общую поверхность теплообмена нужно выбрать и перераспределить так, чтобы в каждом сечении каждого из теплообменников производство энтропии было одинаково.

Таким образом, для оценки степени термодинамического совершенства теплообменника необходимо по заданному среднему тепловому потоку  $\bar{q}$ , продолжительности процесса  $\tau$  (длине аппарата  $L$ ), теплоемкости источника  $c$ , теплоемкости охлаждаемого потока  $W$  рассчитать  $\Delta S_0$  по формуле (3.10), а также фактическую диссипацию  $D$  как разность между энтропией системы в начале и конце процесса (разность суммарной энтропии входящих и выходящих потоков).

Полученные данные соответствуют точке на плоскости с координатами  $\Delta S_0, D$ . Она лежит заведомо выше границы, определяемой неравенствами типа (3.14) или (3.15). Разность ординат изображающей точки и соответствующей точки границы области позволяет утверждать, есть ли резервы для улучшения термодинамической организации процесса.

Отметим, что найденные оценки не являются грубыми, так как для ньютоновского закона теплообмена в трубчатом противоточном теплообменнике оценка (3.14) может быть достигнута (неравенство становится равенством) за счет подбора теплоемкостей потоков. В том случае, когда в идеальном противоточном теплообменнике отношение водяных эквивалентов потоков обратно отношению температур в градусах Кельвина горячего потока на входе и холодного потока на выходе из теплообменника, это отношение температур не изменяется от сечения к сечению. Это требование называют *условием термодинамической согласованности*.

#### 3.1.1. Влияние гидродинамики на процесс двухпоточного теплообмена

Гидродинамика потоков может отличаться от идеального вытеснения с противотоком. Кроме того, некоторые потоки могут изменять свое фазо-

вое состояние, а это значит, что в процессе испарения и конденсации их температура постоянна и в этом смысле они ведут себя подобно потоку с бесконечной теплоемкостью.

В большинстве случаев система теплообмена составлена из двухпоточных теплообменных ячеек и производство энтропии в ней представляет собой сумму слагаемых, каждое из которых характеризует отдельную ячейку. Ниже получена зависимость диссипации энергии от параметров потоков для двухпоточных теплообменников с различной гидродинамикой потоков. Полученные соотношения позволяют оценить степень термодинамического совершенства теплообменников разного типа, сравнить их друг с другом и выбрать такие параметры потоков и распределение тепловых нагрузок, для которых производство энтропии минимально. В предыдущем разделе найдены минимально-возможное производство энтропии при заданной тепловой нагрузке и коэффициенте теплообмена. Это позволяет ввести коэффициент термодинамического совершенства как отношение фактического производства энтропии к минимально-возможному.

Назовем поток, температура которого снижается, *горячим*, а поток, температура которого повышается, *холодным*, присвоив первому из них индекс 0, а второму — 1, температуру потока на входе в систему будем обозначать как  $T^{in}$ , а температуру на выходе как  $T^{out}$ , и та и другая измеряется в Кельвинах, теплоемкости потоков обозначим через  $W_i$  ( $i = 0, 1$ ).

Многие рекомендации для систем, составленных из двухпоточных ячеек, следуют из уравнений термодинамического баланса и справедливы для любой кинетики. В случае необходимости будем конкретизировать расчетные соотношения для случая, когда интенсивность теплообмена задана линейным относительно температур (ньютоновским) законом теплопереноса. Общее количество переданного тепла задано, так что в режиме вытеснения

$$\int_0^L kq(T_0(l), T_1(l))dl = W(T^{in} - T^{out}) = \bar{q}. \quad (3.16)$$

Коэффициент теплопередачи для теплообменника в целом обозначим через  $K$ , а коэффициент, отнесённый к единице длины трубы в режиме вытеснения, как  $k$ .

Выше показано, что в теплообменной системе с минимальной необратимостью каждая двухпоточная теплообменная ячейка должна представлять собой противоточный трубчатый теплообменник, причем для ньютоновской кинетики теплообмена, когда поток теплоты пропорционален разности температур, отношение температур в Кельвинах контактирующих потоков должно быть одинаково в каждой точке контакта, а для этого отношение их теплоемкостей должно быть обратно отношению температур.

Не всегда гидродинамика ячейки близка к идеальному вытеснению с противотоком. В некоторых случаях технология процесса диктует необходимость перемешивания. Например, в процессах биосинтеза наличие мешалки гарантирует равномерность поля концентраций питательных веществ и кислорода по объему аппарата, а значит, и поля температур. Кроме

того, теплообменники со смешением на одной или обеих сторонах контакта могут оказаться дешевле. Поэтому ниже получена зависимость производства энтропии от гидродинамики и характеристик потоков для двухпоточных теплообменных ячеек и составленных из них цепочек.

Рассмотрим три типа гидродинамики потоков:

- 1) смешение-смешение;
- 2) смешение-вытеснение;
- 3) вытеснение-вытеснение (прямоток и противоток).

#### **Термодинамические балансы двухпоточного теплообменника**

Если в действующем теплообменнике известны теплоемкости потоков  $W_0$  и  $W_1$  и температуры потоков на входе и выходе, потоки являются несжимаемыми жидкостями, а их температура изменяется по ходу контакта, то производство энтропии в нем равно (см. [159])

$$\sigma = W_0 \ln \frac{T_0^{out}}{T_0^{in}} + W_1 \ln \frac{T_1^{out}}{T_1^{in}}. \quad (3.17)$$

Запишем уравнения термодинамических балансов двухпоточной ячейки:

1. Энергетические балансы для каждого потока:

$$T_0^{out}(W_0) = T_0^{in} - \frac{\bar{q}}{W_0}, \quad T_1^{out}(W_1) = T_1^{in} + \frac{\bar{q}}{W_1}. \quad (3.18)$$

2. Энтропийный баланс теплообменной ячейки:

— в режиме вытеснения прирост энтропии для горячего и холодного потоков (см. [134], [159]) для любой кинетики теплообмена, потока жидкости или газа, давление которого мало изменяется, равен

$$\Delta S_{0v} = W_0 \ln \frac{T_0^{out}}{T_0^{in}}, \quad \Delta S_{1v} = W_1 \ln \frac{T_1^{out}}{T_1^{in}}; \quad (3.19)$$

— в режиме смешения обмен теплотой происходит при постоянных температурах, равных температурам потоков на выходе, поэтому приросты их энтропии равны

$$\Delta S_{0s} = -\frac{\bar{q}}{T_0^{out}}, \quad \Delta S_{1s} = \frac{\bar{q}}{T_1^{out}}. \quad (3.20)$$

Условие термодинамического баланса определяет производство энтропии в теплообменнике как сумму приростов энтропии потоков:

$$\sigma = \Delta S_0 + \Delta S_1. \quad (3.21)$$

Прирост энтропии горячего потока отрицателен, а холодного положителен, причем их сумма больше нуля.

Уравнения термодинамических балансов справедливы для любой формы кинетики теплообмена. Фиксация величины тепловой нагрузки при заданном значении коэффициента теплопередачи  $K$  связывает между собой отдельные переменные  $W_0, W_1, T_0^{in}, T_1^{in}$ , входящие в (3.21), (3.19), так что

только три из них являются свободными. Именно эта связь зависит от формы кинетической функции  $q(T_0, T_1)$ . Если входные температуры контактирующих потоков заданы, то для заданной тепловой нагрузки и гидродинамического режима может быть найден коэффициент теплопередачи.

Ниже получены выражения, связывающие производство энтропии с тепловой нагрузкой, параметрами потоков и коэффициентом теплообмена для конкретных режимов организации теплообмена.

## Расчет производства энтропии для конкретных гидродинамических режимов

### Смешение-смешение

В этом случае для каждого потока температура контакта равна температуре на выходе и для ньютоновского закона теплообмена получим:

$$\bar{q} = K(T_0^{out}(W_0) - T_1^{out}(W_1)) = \frac{K\bar{W}(T_0^{in} - T_1^{in})}{\bar{W} + K}, \quad (3.22)$$

где

$$\bar{W} = \frac{W_1 W_0}{W_0 + W_1}. \quad (3.23)$$

При фиксированном коэффициенте теплообмена тепловой поток монотонно возрастает с ростом  $\bar{W}$ .

Из равенства (3.22) следует связь между тепловой нагрузкой и коэффициентом теплообмена:

$$K = \frac{\bar{q}}{T_0^{in} - T_1^{in} - \frac{\bar{q}}{\bar{W}}}. \quad (3.24)$$

Производство энтропии в соответствии с (3.21) равно

$$\sigma = \bar{q} \left( \frac{1}{T_1^{out}(W_1)} - \frac{1}{T_0^{out}(W_0)} \right). \quad (3.25)$$

После исключения  $T_1^{out}(W_1)$  и  $T_0^{out}(W_0)$  из (3.18), (3.22) получим

$$\sigma = \bar{q} \left( \frac{1}{T_0^{in} - \frac{\bar{q}}{W_0} - \frac{\bar{q}}{K}} - \frac{1}{T_0^{in} - \frac{\bar{q}}{W_0}} \right). \quad (3.26)$$

С ростом теплоемкости  $W_0$  при фиксированной тепловой нагрузке температура  $T_0^{out}$  растет, а значит, производство энтропии падает.

## Вытеснение-вытеснение (прямоток)

Рассмотрим теплообменник с двумя потоками и найдем производство энтропии  $\sigma$  в нем при заданной входной температуре горячего потока  $T_0^{in}$ , тепловой нагрузке  $\bar{q}$  и коэффициенте теплопередачи  $K$  для теплообменника в целом.

Чтобы найти производство энтропии

$$\sigma = \int_0^L q(l) \left( \frac{1}{T_1(l)} - \frac{1}{T_0(l)} \right) dl, \quad (3.27)$$

необходимо решить систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dT_0}{dl} = -\frac{q(l)}{W_0} = -\frac{k(T_0(l) - T_1(l))}{W_0}, & T_0(0) = T_0^{in}, \\ \frac{dT_1}{dl} = \frac{q(l)}{W_1} = \frac{k(T_0(l) - T_1(l))}{W_1}, & T_1(0) = T_1^{in}. \end{cases} \quad (3.28)$$

Решение этой системы имеет вид:

$$\begin{cases} T_0(l) = \frac{T_1^0 W_1 + T_0^{in} W_0}{W_1 + W_0} + \frac{(T_0^{in} - T_1^{in}) W_1 \exp(\frac{-Kl}{LW})}{W_1 + W_0}, \\ T_1(l) = \frac{T_1^0 W_1 + T_0^{in} W_0}{W_1 + W_0} - \frac{(T_0^{in} - T_1^{in}) W_0 \exp(\frac{-Kl}{LW})}{W_1 + W_0}. \end{cases} \quad (3.29)$$

Введем следующие обозначения:

$$A = \frac{T_0^{in} W_0 + T_1^{in} W_1}{W_1 + W_0}, \quad B = \frac{T_0^{in} - T_1^{in}}{W_1 + W_0}, \quad r = \frac{1}{\bar{W}}. \quad (3.30)$$

В этих обозначениях равенства (3.29) примут форму

$$\begin{cases} T_0(l) = A + BW_1 \exp(-Kr \frac{l}{L}), \\ T_1(l) = A - BW_0 \exp(-Kr \frac{l}{L}). \end{cases} \quad (3.31)$$

Из начальных условий следуют выражения

$$T_0(0) = A + BW_1 = \frac{T_0^{in} W_0 + T_1^{in} W_1 + T_0^{in} W_1 - T_1^{in} W_1}{W_1 + W_0} = T_0^{in}. \quad (3.32)$$

Аналогично

$$T_1(0) = A - BW_0 = \frac{T_0^{in} W_0 + T_1^{in} W_1 - T_0^{in} W_0 + T_1^{in} W_0}{W_1 + W_0} = T_1^{in}. \quad (3.33)$$

Из системы

$$\begin{cases} T_0(L) = A + BW_1 \exp(-Kr), \\ T_1(L) = A - BW_0 \exp(-Kr) \end{cases} \quad (3.34)$$

выразим  $K$  через температуры и теплоемкости. Получим

$$K = -\bar{W} \ln \left( \frac{T_0(L) - T_1(L)}{T_0^{in} - T_1^{in}} \right) = \bar{W} \ln \frac{T_0^{in} - T_1^{in}}{T_0^{in} - T_1^{in} - \frac{\bar{q}}{\bar{W}}}. \quad (3.35)$$

Подставим найденные температуры горячего и холодного потоков в формулу (3.27) и возьмем интеграл. Производство энтропии для схемы вытеснение-вытеснение (прямоток) примет вид:

$$\sigma = \delta_1 + \delta_2, \quad (3.36)$$

где

$$\begin{aligned} \delta_1 &= W_0 \ln \left( \frac{T_0^{in} W_1 + T_1^{in} W_0}{W_1 + W_0} + \frac{(T_0^{in} - T_1^{in}) W_1 \exp(-K/\bar{W})}{W_1 + W_0} \right) - W_0 \ln T_0^{in}, \\ \delta_2 &= W_0 \ln \left( \frac{T_0^{in} W_0 + T_1^{in} W_1}{W_1 + W_0} - \frac{(T_0^{in} - T_1^{in}) W_0 \exp(-K/\bar{W})}{W_1 + W_0} \right) - W_1 \ln T_1^{in}. \end{aligned}$$

Преобразуем формулу (3.36) так, чтобы найденное производство энтропии выражалось через входную температуру горячего потока, теплоемкости потоков, тепловую нагрузку и коэффициент теплопередачи. Для этого подставим найденные температуры (3.29) в формулу (3.16), которая определяет тепловую нагрузку. Тогда

$$\bar{q} = k \int_0^L (T_0^{in} - T_1^{in}) \exp(-rK \frac{l}{L}) dl. \quad (3.37)$$

Вычислив этот интеграл, получим

$$\bar{q} = \frac{(T_0^{in} - T_1^{in})(1 - \exp(-rK))}{r}. \quad (3.38)$$

Исключим из этой формулы входную температуру холодного потока

$$T_1^{in} = T_0^{in} - \frac{\bar{q}r}{(1 - \exp(-rK))} \quad (3.39)$$

и подставим полученное выражение в формулу (3.36). Производство энтропии для схемы вытеснение-вытеснение (прямоток) примет вид

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3, \quad (3.40)$$

где каждое слагаемое равно

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= W_0 \ln \left( 1 + \frac{\bar{q}(\exp(-K/\bar{W}) - 1)}{W_0 T_0^{in}(1 - \exp(-K/\bar{W}))} \right), \\ \sigma_2 &= W_1 \ln \left( T_0^{in} - \frac{\bar{q}}{W_0(1 - \exp(-K/\bar{W}))} - \frac{\bar{q} \exp(-K/\bar{W})}{W_1(1 - \exp(-K/\bar{W}))} \right), \\ \sigma_3 &= W_1 \ln \left( T_0^{in} - \frac{\bar{q}}{\bar{W}(1 - \exp(-K/\bar{W}))} \right). \end{aligned}$$

## Смешение-вытеснение

Будем для определенности считать, что режим смешения характеризует холодный поток. Тогда изменение температуры горячего потока определено дифференциальным уравнением

$$\frac{dT_0}{dl} = -\frac{K}{W_0 L}(T_0(l) - T_1^{out}), \quad T_0(0) = T_0^{in}. \quad (3.41)$$

Решение уравнения (3.41) имеет форму

$$T_0(l) = T_1^{out} + (T_0^{in} - T_1^{out}) \exp\left(-\frac{Kl}{W_0 L}\right). \quad (3.42)$$

Подставляя (3.42) в формулу (3.16), получим

$$\bar{q} = W_0(T_0^{in} - T_1^{out})(1 - \exp(-\frac{K}{W_0})). \quad (3.43)$$

Коэффициент теплообмена

$$K = W_0 \ln \frac{T_0^{in} - T_1^{in} - \frac{\bar{q}}{W_1}}{T_0^{in} - T_1^{in} - \frac{\bar{q}}{W}}. \quad (3.44)$$

Выразим из формулы (3.43)  $T_1^{out}$  как

$$T_1^{out} = T_0^{in} - \frac{\bar{q}}{W_0 \left(1 - e^{-\frac{K}{W_0}}\right)}, \quad T_1^{in} = T_1^{out} - \frac{\bar{q}}{W_1}. \quad (3.45)$$

Подстановка этого выражения в равенство (3.17) позволяет связать производство энтропии с параметрами потоков и коэффициентом теплопередачи в форме

$$\sigma = W_0 \ln \frac{T_0^{in} - \frac{\bar{q}}{W_0}}{T_0^{in}} + \frac{\bar{q} W_0 \left(1 - e^{-\frac{K}{W_0}}\right)}{T_0^{in} W_0 \left(1 - e^{-\frac{K}{W_0}}\right) - \bar{q}}. \quad (3.46)$$

В том случае, когда в режиме смешения находится горячий поток, а в режиме вытеснения — холодный, совершенно аналогичные выкладки приводят к выражению

$$\sigma = W_1 \ln \frac{T_1^{in} + \frac{\bar{q}}{W_1}}{T_1^{in}} - \frac{\bar{q} W_1 \left(1 - e^{-\frac{K}{W_1}}\right)}{T_1^{in} W_1 \left(1 - e^{-\frac{K}{W_1}}\right) + \bar{q}}, \quad (3.47)$$

где  $T_1^0$  определено равенством (3.45).

Аналогично меняются местами водяные эквиваленты и в формуле для коэффициента теплообмена:

$$K = W_1 \ln \frac{T_0^{in} - T_1^0 - \frac{\bar{q}}{W_0}}{T_0^{in} - T_1^0 - \frac{\bar{q}}{W}}. \quad (3.48)$$

## Вытеснение-вытеснение (противоток)

Будем предполагать, что горячий поток с температурой  $T_0^0$  поступает в систему в сечении  $L$ , а холодный с температурой  $T_1^0$  поступает в нулевом сечении. В соответствии с этим уравнения, определяющие скорость изменения температуры, имеют форму

$$\frac{dT_0}{dl} = -\frac{q(T_0, T_1)}{W_0}, \quad \frac{dT_1}{dl} = \frac{q(T_0, T_1)}{W_1}, \quad T_0^{in} = T_0(L), \quad T_1^{in} = T_1(0). \quad (3.49)$$

В случае ньютоновского теплообмена, когда  $q(T_0, T_1) = k(T_0(l) - T_1(l))$  и суммарный тепловой поток  $\bar{q}$  фиксирован, можно выразить входную температуру холодного потока и выходную горячего из решения уравнений (3.49) через  $\bar{q}$ , теплоемкости и входную температуру горячего потока как (выкладки опускаем):

$$T_0^{out} = T_0^{in} - \frac{\bar{q}}{W_0}, \quad T_1(T_0) = T_1^{in} + \frac{W_0}{W_1}(T_0 - T_0^{out}). \quad (3.50)$$

С учетом этого выражения уравнение для изменения температуры горячего потока по длине теплообменника примет форму

$$\frac{dT_0}{dl} = -\frac{k}{W_0} \left( T_0(1 - W_0/W_1) - T_1^{in} + \frac{W_0 T_0^{out}}{W_1} \right). \quad (3.51)$$

После разделения переменных в этом уравнении и взятия интегралов по  $T_0$  и  $l$  получим формулу, связывающую коэффициент теплопереноса и тепловую нагрузку:

$$K = \frac{1}{A} \ln \frac{AT_0^0 - B}{AT_0^{out} - B}. \quad (3.52)$$

Здесь

$$A = \frac{W_1 - W_0}{W_1 W_0}, \quad B = \frac{T_1^{in}}{W_0} - \frac{T_0^{out}}{W_1}, \quad T_0^{out} = T_0^{in} - \frac{\bar{q}}{W_0}.$$

Производство энтропии примет форму

$$\sigma = W_0 \ln \frac{T_0^{out}}{T_0^{in}} + W_1 \ln \left( \frac{T_1^{in} + \frac{\bar{q}}{W_1}}{T_1^{in}} \right). \quad (3.53)$$

Производство энтропии (см. [147], [95]) минимально и равно

$$\sigma^* = K \frac{(1 - m)^2}{m}, \quad (3.54)$$

где

$$m = 1 - \frac{W_0}{K} \ln \frac{T_0^{in}}{T_0^{in} - \frac{\bar{q}}{W_0}}. \quad (3.55)$$

При этом отношение теплоемкостей потоков  $\frac{W_1}{W_0} = 1/m$ , а отношение их температур в Кельвинах  $\frac{T_1(l)}{T_0(l)}$  постоянно и равно  $m < 1$  в любом сечении.

Нижнюю границу для производства энтропии  $\sigma^*(\bar{q})$  в функции тепловой нагрузки для фиксированных значений  $K, W_0, T_0^{in}$  получим после подстановки в выражение (3.54) зависимости  $m(\bar{q})$  из (3.55), выбора для каждого значения тепловой нагрузки теплоемкости холодного потока  $W_1 = \frac{W_0}{m(\bar{q})}$ . Входную температуру холодного потока при этом выбирают равной  $T_1^{in} = \left(T_0^{in} - \frac{\bar{q}}{W_0}\right) m(\bar{q})$ .

Найденная таким образом величина  $\sigma^*$  минимально-возможная и отношение ее к реальному производству энтропии может служить показателем термодинамического совершенства для любого теплообменника, у которого заданы значения температуры горячего потока на входе, его водяной эквивалент, величины  $K$  и  $q$ .

### Один или оба контактирующих потока изменяют свое фазовое состояние

Во многих случаях в двухпоточной теплообменной ячейке один или оба контактирующих потока изменяют свое фазовое состояние. То есть горячий поток поступает в форме насыщенного пара с температурой конденсации  $T_{0b}$ , молярной теплотой парообразования  $r_0$  и молярным расходом  $g_0$  или холодный поток поступает в форме жидкости с молярным расходом  $g_1$ , температурой кипения  $T_{1b}$  и теплотой парообразования  $r_1$ . Режим, характеризующий ту часть двухпоточного теплообменника, в которой поток изменяет свое фазовое состояние, термодинамически идентичен режиму идеального смешения, так как температура в нем при любой гидродинамике потока постоянна. Изменение энтропии потока при конденсации и испарении равно

$$\Delta S_0 = -\frac{g_0 r_0}{T_{0b}}, \quad \Delta S_1 = \frac{g_1 r_1}{T_{1b}}. \quad (3.56)$$

Тепловая нагрузка двухпоточного теплообменника равна произведению расхода на удельную теплоту парообразования для потока, изменяющего свое фазовое состояние.

Если оба контактирующих потока изменяют фазовое состояние, как, например, происходит в кубе колонны ректификации, обогреваемым насыщенным паром, то должно быть выполнено равенство

$$g_0 r_0 = g_1 r_1 = \bar{q}.$$

Если же второй поток не изменяет фазового состояния, то в зависимости от того, находится он в режиме смешения или вытеснения, прирост его энтропии, а значит, и производство энтропии в системе рассчитывают по формулам (3.26) или (3.46), (3.47), которые в том случае, когда конденсируется горячий поток, а холодный находится в режиме смешения, примут форму:

$$\sigma = g_0 r_0 \left( \frac{1}{T_{01}^{out}} (W_1) - \frac{1}{T_{0b}} \right). \quad (3.57)$$

Когда холодный поток в режиме вытеснения, получим:

$$\sigma = W_1 \ln \frac{T_1^{in} + \frac{g_0 r_0}{W_1}}{T_1^{in}} - \frac{g_0 r_0}{T_{0b}}. \quad (3.58)$$

### 3.2. Распределение тепловой нагрузки в теплообменных цепочках

Будем называть теплообменной цепочкой теплообменник, в котором один из потоков последовательно проходит через ряд теплообменников, в каждый из которых поступает один из параллельных потоков (см. рис. 3.3). Будем предполагать заданными входные температуры потоков и общую тепловую нагрузку  $\bar{q}$ . Нужно найти такое распределение  $\bar{q}$  между теплообменниками, чтобы производство энтропии в системе было минимально.

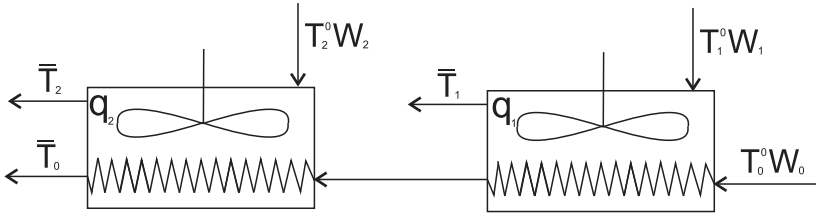


Рис. 3.3. Структура теплообменной цепочки

Для определенности будем первоначально предполагать, что последовательный поток является горячим, а параллельные — холодными. Самая высокая из температур холодных потоков ниже, чем входная температура горячего потока, а контактирует горячий поток с холодными в порядке уменьшения их входных температур. Тепловую нагрузку, приходящуюся на  $i$ -й теплообменник, обозначим как  $q_i$ .

#### Последовательный поток в режиме вытеснения, параллельные в режиме смешения

Последовательный поток поступает в змеевик и в режиме вытеснения проходит через  $n$  теплообменников, в каждом из которых холодный поток находится в режиме смешения. Заданы температура на входе и водяной эквивалент горячего потока  $T_0^{in}$ ,  $W_0$  и холодных потоков  $T_i^{in}$ ,  $W_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ , а также суммарная тепловая нагрузка  $q$ , причем  $T_0^{in} > T_1^{in} > T_2^{in} > \dots > T_n^{in}$ . Требуется найти такое распределение тепловой нагрузки между теплообменниками  $q_i$ , для которого производство энтропии в системе минимально или, что то же самое, минимален суммарный коэффициент теплообмена.

Конкретная связь коэффициента теплообмена с производством энтропии зависит от кинетики теплообмена, но для любой кинетики такой, что

знак  $q$  совпадает со знаком разности температур контактирующих потоков (второй закон термодинамики), производство энтропии монотонно уменьшается с ростом коэффициента теплообмена при заданной тепловой нагрузке.

Производство энтропии равно сумме приростов энтропии потоков, причем для горячего потока этот прирост определен выражением (см. (3.19)):

$$\Delta S_v^0 = W_0 \ln \frac{T_0^{in} - \frac{q}{W_0}}{T_0^{in}}. \quad (3.59)$$

Он отрицателен и не зависит от распределения тепловых нагрузок.

Прирост энтропии холодных потоков положителен и равен (см. (3.20))

$$\sum_{i=1}^n \Delta S_{si}(q_i) = \sum_{i=1}^n \frac{q_i}{T_i^{out}(q_i)}. \quad (3.60)$$

Здесь

$$T_i^{out}(q_i) = T_i^{in} + \frac{q_i}{W_i}.$$

Этот прирост нужно минимизировать по  $q_i$  при условии, что

$$\sum_{i=1}^n q_i = \bar{q}. \quad (3.61)$$

Поставленная задача сепарабельная, причем зависимости  $\Delta S_{si}(q_i)$  строго выпуклы, поэтому задача имеет единственное решение, удовлетворяющее условию:

$$\frac{\partial \Delta S_i}{\partial q_i} = \lambda \quad \forall i. \quad (3.62)$$

Нетрудно видеть, что условие оптимальности (3.62) приводит к равенству

$$\frac{T_i^{out}(q_i)}{\sqrt{T_i^{in}}} = \lambda, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.63)$$

*Тепловые нагрузки должны быть распределены так, чтобы отношение абсолютных температур холодных потоков на выходе из теплообменников к корню квадратному из их температур на входе было одинаково для всех теплообменников.*

Это утверждение, как и аналогичные результаты для других цепочек, справедливо для любой кинетики теплообмена, так как для их получения использованы только термодинамические балансы.

Условие (3.63) вместе с условием (3.61) определяет оптимальное распределение тепловых нагрузок.

Опуская выкладки, приведем оптимальное решение для двух ячеек ( $n = 2$ ):

$$q_1^* = \frac{q \frac{\sqrt{T_2^{in}}}{W_2} + T_1^{in} \sqrt{T_2^{in}} - T_2^{in} \sqrt{T_1^{in}}}{\left( \frac{\sqrt{T_2^{in}}}{W_2} + \frac{\sqrt{T_1^{in}}}{W_1} \right)}, \quad q_2^* = q - q_1^*. \quad (3.64)$$

## Последовательный поток в режиме смешения, параллельные потоки в режиме вытеснения

Прирост энтропии последовательного потока

$$\Delta S_s^0 = -\frac{q}{T_0^{in} - \frac{q}{W_0}}. \quad (3.65)$$

Этот прирост отрицателен и не зависит от распределения тепловых нагрузок между параллельными потоками.

Для параллельных потоков прирост энтропии равен

$$\Delta S_1 = \sum_{i=1}^n \Delta S_{vi}(q_i) = \sum_{i=1}^n W_i \ln \frac{T_i^{in} + \frac{q_i}{W_i}}{T_i^{in}}. \quad (3.66)$$

Минимум этого выражения по переменным  $q_i$  нужно найти при условии (3.61).

Аналогично рассмотренной выше цепочке условие оптимальности имеет форму (3.62):

$$\frac{\partial \Delta S_{vi}}{\partial q_i} = \lambda \quad \forall i. \quad (3.67)$$

Выполнив дифференцирование для

$$\Delta S_{vi}(q_i) = W_i \ln \frac{T_i^{in} + \frac{q_i}{W_i}}{T_i^{in}}, \quad (3.68)$$

получим условие оптимальности:

*Минимум производства энтропии достигается при таком распределении тепловой нагрузки между параллельными потоками, которому соответствует равенство их температур на выходе из теплообменника.*

Это требование для случая  $n = 2$  приводит к распределению тепловых нагрузок вида

$$q_1 = \frac{W_1 W_2}{W_1 + W_2} \left( \frac{\bar{q}}{W_2} - (T_1^{in} - T_2^{in}) \right), \quad q_2 = \bar{q} - q_1. \quad (3.69)$$

## Последовательный поток проходит через $n$ ячеек смешения

Найдем прирост энтропии последовательного потока с учетом того, что вносимая им энтропия равна

$$S_0^0 = \frac{W_0 T_0^{in}}{T_0^{in} - \frac{q_1}{W_0}},$$

а энтропия, выходящая из системы с этим потоком, равна

$$\bar{S}_0 = \frac{W_0 T_0^{out}}{T_0^{out}} = W_0,$$

получим:

$$\Delta S_0 = W_0 \left( 1 - \frac{T_0^{in}}{T_0^{in} - \frac{q_1}{W_0}} \right) = -\frac{q_1}{T_0^{in} - \frac{q_1}{W_0}}. \quad (3.70)$$

Если параллельные потоки находятся в режиме вытеснения, то приросты энтропии этих потоков имеют вид (3.68). Условия оптимальности для всех ячеек кроме первой имеют тот же вид, как и в том случае, когда последовательный поток полностью перемешан и, следовательно, выходные температуры параллельных потоков, выходящих из всех ячеек, кроме первой, должны быть одинаковы и равны  $1/\lambda$ :

$$T_i^{in} + \frac{q_i}{W_i} = \frac{1}{\lambda} \quad i = 2, \dots, n. \quad (3.71)$$

Для первой ячейки имеем:

$$\frac{1}{T_1^{in} + \frac{q_1}{W_1}} - \frac{T_0^{in}}{\left(T_0^{in} - \frac{q_1}{W_0}\right)^2} = \lambda. \quad (3.72)$$

Чтобы найти решение, надо из условий оптимальности (3.71) выразить тепловые нагрузки  $q_i$  через  $\lambda$  и подставить в условие (3.61) и в ограничение на суммарную тепловую нагрузку, что определяет  $q_1$  и  $\lambda$ .

Если параллельные потоки (как и последовательный поток) характеризуются режимом смешения, то для всех  $i$ , кроме  $i = 1$ , отношения их входных температур к квадратам температур на выходе одинаково и равно  $\lambda$ . Для  $i = 1$  имеем:

$$\frac{T_1^{in}}{\left(T_1^{in} + \frac{q_1}{W_1}\right)^2} - \frac{T_0^{in}}{\left(T_0^{in} - \frac{q_1}{W_0}\right)^2} = \lambda. \quad (3.73)$$

### 3.3. Регенеративный теплообмен

#### Введение

В регенеративных теплообменниках горячий и холодный поток поочередно контактируют с насадкой, температура которой при этом циклически изменяется. Поочередный контакт реализуется либо за счет вращения насадки (см.[167]), либо за счет пропускания через неподвижную насадку горячего, а затем холодного потока. Теплообмен носит периодический характер, и величинами расходов потоков можно управлять за время цикла.

Наиболее известным видом регенеративных теплообменников являются теплообменники, в которых уходящие газы котельных установок подогревают наружный воздух, подаваемый в топку котла. Они обычно вращающиеся. В последние годы регенераторы широко используются для вентиляции помещений в зданиях, стены которых непроницаемы для наружного воздуха. При этом по достижении в помещении некоторой влажности

включается реверсивный вентилятор, пропускающий через насадку поочередно теплый воздух из помещения и наружный воздух в вентилируемое помещение. Применение таких недорогих устройств позволяет сэкономить до 10% теплоты, затрачиваемой на отопление.

Схема регенеративного теплообменника и характер изменения во времени температур потоков и насадки показан на рис.3.4, рис. 3.5.

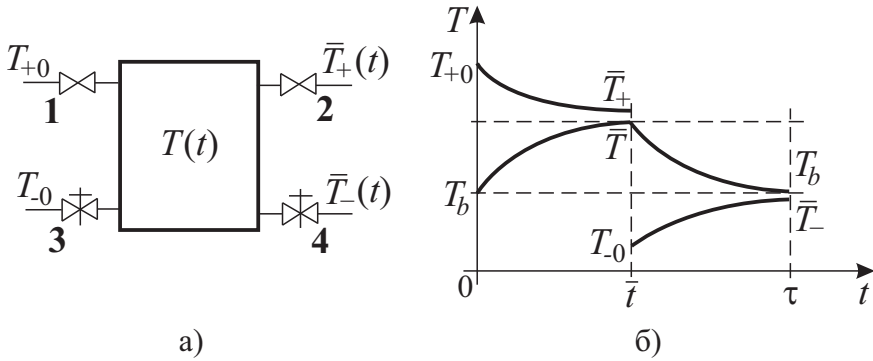


Рис. 3.4. Схема регенеративного теплообменника

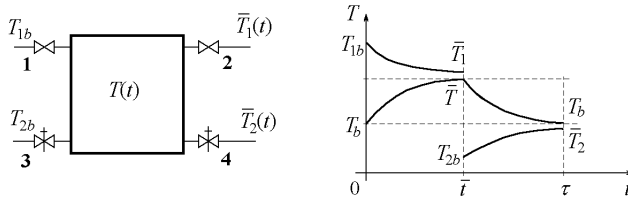


Рис. 3.5. Характер изменения температур потоков и насадки от времени

В полувике нагрева закрыты заслонки 3 и 4, и горячий поток нагревает насадку, проходя через открытые заслонки 1 и 2. В полувике охлаждения  $t \in [t_1, \tau]$  закрыты заслонки 1, 2, открыты заслонки 3, 4, и холодный поток охлаждает насадку, забирая от нее тепло.

Расчетам регенеративного теплообмена посвящена обширная литература (см. [49, 140, 148] и др.). При этом рассматривались только законы теплообмена линейные относительно температур потоков и насадки и не была определена область, ограничивающая множество возможностей такого рода теплообменных систем.

Ниже методы термодинамики при конечном времени использованы для анализа и оптимизации систем регенеративного теплообмена. В первом разделе рассмотрена математическая модель регенеративного теплообменника для кинетики общего вида. Во втором разделе сформулированы оптимизационные задачи о минимуме коэффициента теплопередачи (поверхности насадки), о минимальной необратимости процесса. Наконец, в третьем

разделе найдена форма границы множества реализуемых режимов таких систем.

## Математическое описание процесса регенеративного теплообмена

Будем рассматривать законы теплообмена вида  $q = K_+ z_+(T_+, T)$  для полуцикла нагрева и  $q = K_- z_-(T, T_-)$  для полуцикла охлаждения. Коэффициенты теплопередачи первоначально примем постоянными. В действительности они зависят от расходов потоков, а значит, от их теплоемкостей  $W_+, W_-$  (произведений молярного расхода на молярную теплоемкость). Влияние этой зависимости рассмотрим ниже. Функцию  $z$  называют температурным множителем.

Такая кинетика достаточно общая. Функция  $z$  может быть равна разности температур для «ньютоновского» теплообмена, разности обратных степеней температур для теплообмена Фурье, разности четвертых степеней температур для лучистого теплообмена и пр. Коэффициент  $K$  пропорционален поверхности контакта потока и насадки, а функции  $z_+, z_-$  непрерывны, дифференцируемы и удовлетворяют требованиям:

$$z_+(T_+, T) > 0, \quad \frac{\partial z}{\partial T_+} > 0, \quad \frac{\partial z}{\partial T} < 0. \quad (3.74)$$

Аналогичные условия справедливы для функции  $z_-$ .

Изменение температур потока и насадки в полуцикле нагрева удовлетворяет уравнениям:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{K_+ z(T_+, T)}{C}, T(0) = T_b, \quad \frac{dT_+}{dt} = -\frac{K_+ z(T_+, T)}{W_+}, T_+(0) = T_{+0}, \quad (3.75)$$

где  $C$  — теплоемкость насадки.

Аналогично в полуцикле охлаждения:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{K_- z(T, T_-)}{C}, T(\tau_-) = T_b, \quad \frac{dT_-}{dt} = \frac{K_- z(T, T_-)}{W_-}, T_-(0) = T_{-0}. \quad (3.76)$$

В этих уравнениях фиксированы  $C, T_+(0), T_-(0), K_+, K_-$ .

К уравнениям (3.75), (3.76) нужно добавить условия цикличности состояния насадки по экстенсивным переменным — внутренней энергии и энтропии:

$$\begin{aligned} \int_0^{\tau_+} K_+ z_+(T_+, T) dt &= \int_0^{\tau_-} K_- z_-(T, T_-) dt, \\ \int_0^{\tau_+} \frac{K_+ z_+(T_+, T)}{T} dt &= \int_0^{\tau_-} \frac{K_- z_-(T, T_-)}{T} dt. \end{aligned} \quad (3.77)$$

Уравнения (3.75)–(3.77) составляют математическое описание регенеративного теплообмена, на базе которого может быть получена связь между свободными переменными и поставлены те или иные задачи оптимизации.

Эта модель может быть существенно упрощена, если учесть, что в каждом полуцикле переданная насадке теплота  $Q$  монотонно зависит от времени. Связь между  $Q_+$  и  $t$  определяет равенство  $dQ_+ = K_+ z(T_+, T)dt$ ; аналогично для полуцикла охлаждения  $dQ_- = -K_- z(T, T_-)dt$ . В силу положительности  $z$  эта связь монотонная.

Обозначим тепловую нагрузку  $\bar{Q}$  — общее количество теплоты, переданное насадке в полуцикле ее нагрева и отобранное от нее в полуцикле охлаждения (в силу цикличности по внутренней энергии (3.77) оно одинаково), и перейдем к аргументу  $Q$ , изменяющемуся в каждом полуцикле от нуля до  $\bar{Q}$ . Получим для полуцикла нагрева:

$$\frac{dT}{dQ} = \frac{1}{C}, T(0) = T_b, \quad \frac{dT_+}{dQ} = -\frac{1}{W_+}, T_+(0) = T_{+0}. \quad (3.78)$$

Аналогично для полуцикла охлаждения насадки:

$$\frac{dT}{dQ} = \frac{1}{C}, T(\bar{Q}) = T_b + \frac{\bar{Q}}{C}, \quad \frac{dT_-}{dQ} = \frac{1}{W_-}, T_-(0) = T_{-0}. \quad (3.79)$$

Характер изменения температур в функции тепловой нагрузки показан на рис. 3.6.

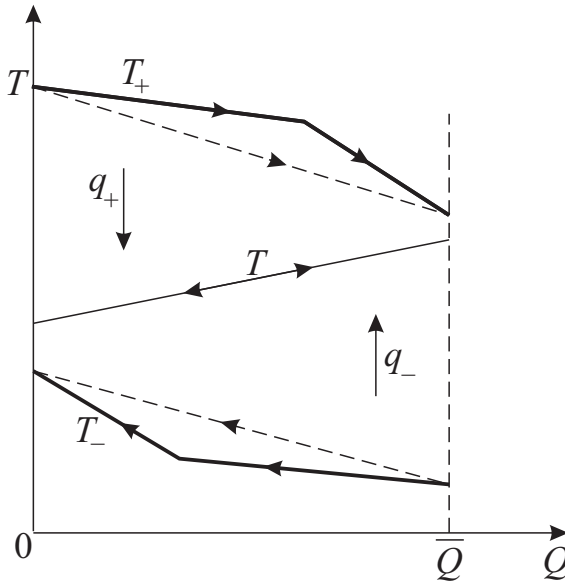


Рис. 3.6. Характер изменения температур потоков и насадки в функции тепловой нагрузки

Условия цикличности по внутренней энергии учтены в (3.78), (3.79) тем, что ее температура в начале и в конце цикла одинакова и равна  $T_b$ , а

условия цикличности по энтропии насадки примут форму:

$$\int_0^{\bar{Q}} \frac{dQ_+}{T(Q_+)} + \int_{\bar{Q}}^0 \frac{dQ_-}{T(Q_-)} = 0. \quad (3.80)$$

Здесь введены разные обозначения  $Q_+$ ,  $Q_-$  для теплоты, подводимой и отводимой от насадки.

Продолжительности полуциклов можно выразить через тепловую нагрузку как:

$$\tau_+ = \int_0^{\bar{Q}} \frac{dQ_+}{K_+ z_+(T_+, T)}, \quad \tau_- = \int_0^{\bar{Q}} \frac{dQ_-}{K_- z_-(T, T_-)}. \quad (3.81)$$

В этих выражениях коэффициенты теплопередачи  $K_+$ ,  $K_-$  могут зависеть от теплоемкостей потоков  $W_+$ ,  $W_-$ , так как обычно эти коэффициенты возрастают с ростом расходов.

Решение уравнений (3.79) относительно  $T$  приводит к равенствам:

$$T(Q) = T_b + Q/C, 0 \leq Q \leq \bar{Q}, \quad T(Q) = \frac{Q}{C} + T_b, 0 < Q \leq \bar{Q}. \quad (3.82)$$

Производство энтропии в системе равно приросту энтропии потоков, так как энтропия насадки за цикл не изменяется, при переходе к тепловой нагрузке в качестве аргумента оно равно:

$$\sigma = \int_0^{\bar{Q}} \left( \frac{1}{T_-(\bar{Q} - Q)} - \frac{1}{T_+(Q)} \right) dQ. \quad (3.83)$$

Оно характеризует эксергетические потери при теплообмене.

Полученная модель значительно проще исходной. В ней только условия (3.82) зависят от кинетики теплообмена. Условия (3.78)–(3.80) и следствия из них справедливы для любой кинетики.

## Возможности использования термодинамической модели

*Условия цикличности состояния насадки и минимума диссипации*

Температуры  $T_+(Q)$ ,  $T_-(Q)$ ,  $T(Q)$  связаны друг с другом условиями цикличности состояния насадки (изменения ее внутренней энергии и энтропии за цикл должны быть равны нулю):

$$\int_0^{\bar{Q}} K_+ z_+(T_+(Q), T(Q)) dQ = \int_0^{\bar{Q}} K_- z_-(T(Q), T_-(\bar{Q} - Q)) dQ, \quad (3.84)$$

$$\int_0^{\bar{Q}} \frac{K_+ z_+(T_+(Q), T(Q))}{T(Q)} dQ = \int_0^{\bar{Q}} \frac{K_- z_-(T(Q), T_-(\bar{Q} - Q))}{T(Q)} dQ. \quad (3.85)$$

Для ньютоновского теплообмена и постоянных теплоемкостей потоков

$$z_+(Q) = T_{+0} - \frac{Q}{W_+} - T_b - \frac{Q}{C}, \quad z_-(Q) = T_b + \frac{Q}{C} - T_{-0} + \frac{\bar{Q} - Q}{W_-}. \quad (3.86)$$

Подстановка выражений (3.86) в (3.84), (3.85) и взятие интегралов приводят к уравнениям, определяющим  $T_b$  и  $C$ :

$$T_b = \frac{K_+ [T_{+0} - 0.5Q(1/W_+ - 1/C)] + K_- [T_{-0} - 0.5Q(1/C - 1/W_-)]}{K_+ + K_-}, \quad (3.87)$$

$$\begin{aligned} K_+ \left[ C^2 \left( \frac{T_{+0}}{C} + \frac{T_b}{W_+} \right) \ln \frac{\bar{Q}/C + T_b}{T_b} - \frac{\bar{Q}C}{W_+} - \bar{Q} \right] = \\ = K_- \left[ \bar{Q} - C^2 \left( \frac{T_{-0} + \bar{Q}/W_-}{C} + \frac{T_b}{W_-} \right) \ln \frac{\bar{Q}/C + T_b}{T_b} + \frac{\bar{Q}C}{W_-} \right]. \end{aligned} \quad (3.88)$$

Решение системы (3.87), (3.88) возможно лишь численно.

После исключения температуры насадки поток теплоты зависит от температур потоков, причем с ростом разницы этих температур он возрастает. Если эту эквивалентную кинетику можно аппроксимировать ньютоновской, то, как показано в [95], минимуму диссипации соответствует постоянство отношения температур горячего и холодного потоков  $\frac{T_+ (Q)}{T_- (\bar{Q} - Q)}$ .

В свою очередь, это требование выполнено, если отношение теплоемкостей потоков (как постоянных так и переменных) для каждого значения тепловой нагрузки постоянно и обратно отношению температур:

$$\frac{T_+(Q)}{T_-(\bar{Q} - Q)} = \frac{W_-(\bar{Q} - Q)}{W_+(Q)} = M.$$

Для других форм кинетики теплообмена условия минимальной диссипации получены в [88].

При постоянных теплоемкостях потоков их температуры в функции тепловой нагрузки изменяются линейно, поэтому если отношение температур одинаково при любых двух значениях  $Q$ , то оно одинаково и при всех остальных значениях. Потребуем, чтобы отношение температур было одинаково при  $Q = 0$  и при  $Q = \bar{Q}$ . Получим условие минимума диссипации в форме:

$$\frac{T_{+0}}{T_{-0} + \bar{Q}/W_-} = \frac{T_{+0} - \bar{Q}/W_+}{T_{-0}} \rightarrow W_+ T_{+0} - W_- T_{-0} = \bar{Q}. \quad (3.89)$$

При выполнении условия (3.89) отношение температур постоянно и равно

$$\frac{T_+(Q)}{T_-(Q)} = M = \frac{T_{+0}}{T_{-0} + \bar{Q}/W_-}.$$

Минимальное производство энтропии, полученное после подстановки температур

$$T + (Q) = T_- (\bar{Q} - Q)M$$

в (3.83) и взятия интеграла равно:

$$\sigma^* = \left(1 - \frac{1}{M}\right) W_- \ln \frac{T_{-0} + \bar{Q}/W_-}{T_{-0}}. \quad (3.90)$$

Фактическое производство энтропии в действующем теплообменнике может быть подсчитано по результатам моделирования или измерения температур и теплоемкостей потоков на действующем теплообменнике как [164]:

$$\sigma = \frac{1}{\tau_+} \int_0^{\tau_+} W_+(t) \ln \frac{\bar{T}_+(t)}{T_{+0}(t)} dt + \frac{1}{\tau_-} \int_0^{\tau_-} W_-(t) \ln \frac{\bar{T}_-(t)}{T_{-0}(t)} dt. \quad (3.91)$$

Неравенство  $\sigma \geq \sigma^*$  выделяет в пространстве параметров регенеративного теплообмена область реализуемых режимов.

*Оптимальное изменение расходов потоков*

Пусть фиксированы тепловая нагрузка и температуры потоков на входе и на выходе теплообменника. Теплоемкости потоков (их расходы) ограничены сверху и снизу

$$W_+^{\max} \geq W_+ \geq W_+^{\min}, \quad W_-^{\max} \geq W_- \geq W_-^{\min}, \quad (3.92)$$

но их можно изменять. Возникает задача такого выбора изменения расходов, чтобы произведения  $K_+ \tau_+$  и  $K_- \tau_-$  были минимальны, что соответствует минимальной поверхности контакта.

Из соотношений (3.82) следует, что эта задача о минимуме интегралов:

$$\int_0^{\bar{Q}} \frac{dQ_+}{z_+(T_+, T)}, \quad \int_0^{\bar{Q}} \frac{dQ_-}{z_-(T, T_-)}. \quad (3.93)$$

Интегралы минимальны, когда функции  $z_+, z_-$  достигают максимума по температурам  $T_+, T_-$  соответственно. Из свойств (3.74) температурных множителей следует, что условиям максимума соответствует верхняя граница множества допустимых температур  $T_+(Q_+)$  и нижняя граница множества допустимых температур  $T_-(Q_-)$ . В свою очередь, эти границы достигаются, если расходы (теплоемкости) потоков максимальны до точки переключения, и минимальны после нее. На рис. 3.6 сплошными линиями показаны ломаные, соответствующие этим границам. Точки переключения легко определяются из условия заданного изменения каждой из температур. Пунктиром на том же рисунке показано изменение температур при постоянных расходах (теплоемкостях). Приведенные соображения справедливы для любой формы кинетики теплообмена, так как они основаны только на общих свойствах температурных множителей.

*Максимально-возможная температура подогрева холодного потока*

Пусть тепловая нагрузка и средняя теплоемкость  $\overline{W}_-$  (средний расход) холодного потока заданы, а значения теплоемкости ограничены условиями (3.92). Требуется так изменять расход холодного потока, чтобы его температура на выходе из теплообменника была максимальна. Формальная постановка этой задачи примет форму:

$$\int_0^{\overline{Q}} \frac{dQ}{W_-(Q)} \rightarrow \max, / \int_0^{\overline{Q}} W_-(Q) dQ = \overline{Q} \overline{W}_-. \quad (3.94)$$

Разделив критерий оптимальности и обе части равенства в этом соотношении на  $\overline{Q}$ , получим усредненную задачу нелинейного программирования, решение которой (см. [184]) для выпуклой вниз по  $W_-$  подынтегральной функции  $1/W_-$  состоит из двух участков. На первом из которых теплота, перешедшая к холодному потоку, равна  $\gamma \overline{Q}$ , а теплоемкость потока равна  $W_-^{\max}$ , на втором к холодному потоку переходит теплота  $(1 - \gamma) \overline{Q}$ . Теплоемкость на этом участке равна  $W_-^{\min}$ . Максимально-возможный прирост температуры холодного потока:

$$\Delta T_-^* = \overline{Q} \left( \frac{\gamma}{W_-^{\max}} + \frac{1 - \gamma}{W_-^{\min}} \right). \quad (3.95)$$

Весовой сомножитель  $\gamma$  в этих выражениях равен

$$\gamma = \frac{\overline{W}_- - W_-^{\min}}{W_-^{\max} - W_-^{\min}}. \quad (3.96)$$

На рис. 3.7а дана геометрическая иллюстрация полученного решения, а на рис. 3.7 изображены зависимости теплоемкости холодного потока и его температуры от полученной теплоты. Как и в предыдущей задаче, это решение оптимально при любой форме кинетики теплообмена.

*Оптимальная длительность цикла и ее распределение между полуциклами*

Будем предполагать, что форма температурных множителей задана как и зависимость теплоемкостей потоков от  $Q$ . Формулы (3.78), (3.79) для заданных начальных температур потоков позволяют найти температуры потоков и насадки в функции тепловой нагрузки  $Q$  (для постоянных теплоемкостей это прямые линии) и после подстановки этих зависимостей в (3.82) найти значения продолжительностей полуциклов  $\tau_+, \tau_-$  как функции от полной тепловой нагрузки  $\overline{Q}$ . Эти функции монотонно возрастают. Нетрудно показать, что их вторая производная по  $\overline{Q}$  в силу свойств температурных множителей положительна.

Естественным критерием для выбора продолжительности цикла  $\tau = \tau_+ + \tau_- + \delta$  является максимум среднего теплового потока

$$\overline{q} = \frac{\overline{Q}}{\tau_+(\overline{Q}) + \tau_-(\overline{Q}) + \delta} \rightarrow \max. \quad (3.97)$$

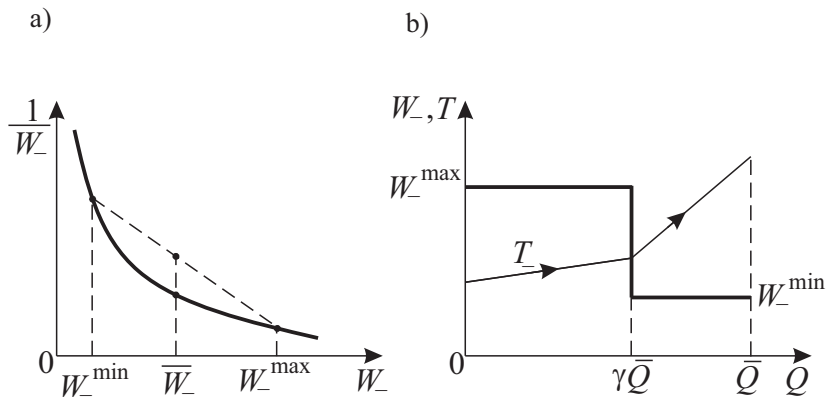


Рис. 3.7. а) Геометрическая иллюстрация оптимального решения усредненной задачи. б) Зависимость теплоемкости холодного потока и его температуры от полученной теплоты

На рис. 3.8 показано графическое решение этой задачи.

Оптимальной продолжительности цикла соответствуют значения  $\tau^*$  и  $\bar{Q}^*$ , для которых производная кривой  $\tau(\bar{Q})$  равна тангенсу угла наклона касательной, проведенной из начала координат к этой зависимости. В этой точке отношение  $\tau/\bar{Q}$  минимально, а значит, его обратная величина  $\bar{q}$  максимальна.

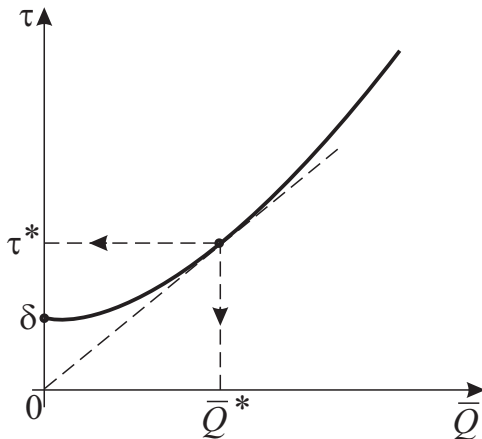


Рис. 3.8. Оптимальный выбор продолжительности цикла

Таким образом, условия оптимальности примут вид уравнения:

$$\frac{1}{K_+ z_+(T_+(\bar{Q}), T(\bar{Q}))} + \frac{1}{K_- z_-(T_-(\bar{Q}), T(\bar{Q}))} = \frac{\tau_+(\bar{Q}) + \tau_-(\bar{Q}) + \delta}{\bar{Q}}. \quad (3.98)$$

Здесь учтено, что производная интеграла по верхнему пределу равна значению подынтегрального выражения, в котором переменная интегрирования заменена верхним пределом. Найдя из (3.98)  $\bar{Q}^*$  и подставив это значение в функции  $\tau_+(\bar{Q})$ ,  $\tau_-(\bar{Q})$ , получим оптимальные продолжительности полуциклов, величину  $\tau^*$  и максимально-возможное значение среднего теплового потока  $\bar{q}^*$ .

### 3.4. Идеальный многопоточный теплообмен. Условие физической реализуемости теплообменной системы

Задача оптимального синтеза многопоточных теплообменных систем несравненно сложнее задачи теплообмена двух потоков, в ней требуется выбрать структуру системы, распределить между отдельными двухпоточными ячейками тепловые нагрузки и связанные с ними поверхности теплообмена. Мы рассмотрим первоначально случай, когда в этой задаче заданы параметры только одной группы потоков (горячих либо холодных) и суммарная тепловая нагрузка, как и суммарный коэффициент теплопереноса (косвенно он характеризует суммарную поверхность контакта). Параметры же второй группы потоков можно выбирать. Именно в подобной постановке в первом разделе этой главы были рассмотрены двухпоточные системы. Решение этой задачи с минимумом ограничений дает некоторую планку наших возможностей, подобно тому как КПД Карно оценивает сверху возможности любой тепловой машины.

В большинстве работ, посвященных оптимизации теплообменных систем, таких как [38, 85] и др., рекомендованы эмпирические алгоритмы, которые предлагают набор правил, в той или иной степени коррелированных со снижением необратимости теплообмена, но не являющихся решением точно сформулированной задачи и не отвечающих на вопрос о том, может ли быть улучшена и по какому критерию спроектированная по этим правилам система.

Производство энтропии в теплообменной системе может быть сделано сколь угодно малым при выполнении одного из двух условий:

- 1) сколь угодно мала тепловая нагрузка  $\bar{q}$ ;
- 2) сколь угодно велик коэффициент теплообмена  $\bar{\alpha}$ .

Ни одно из этих условий не может быть реализовано. Поэтому в дальнейшем будем считать  $\bar{q}$  и  $\bar{\alpha}$  заданными и ограниченными и покажем, что эти ограничения не позволяют достичь производства энтропии ниже некоторого предельного значения.

Целью решения поставленной задачи является получение *идеальной системы теплообмена* — системы, у которой при заданной поверхности контакта между греющими и нагреваемыми потоками (общем коэффициенте теплообмена  $\bar{\alpha}$ ) и фиксированной тепловой нагрузкой  $\bar{q}$  производство энтропии  $\sigma^*$  было минимально. Наряду с суммарным коэффици-

ентом теплообмена и суммарным тепловым потоком будем предполагать известными вид кинетики теплообмена и характеристики греющих или нагреваемых потоков (их водяные эквиваленты и температуры на входе в систему).

Идеальная система подобна идеальным тепловым машинам. Она предполагает получение оценки снизу производства энтропии в теплообменных системах и выявление такой организации системы, при которой эта оценка может быть достигнута.

Полученная оценка:

- показывает, как влияют на возможности системы те или иные из заданных факторов (температура и водяной эквивалент потоков, тепловая нагрузка, коэффициент теплообмена и пр.);

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

- если в процессе проектирования требования к теплообменной системе таковы, что производство энтропии в ней окажется меньше, чем в «идеальной», то система физически не реализуема.

Подчеркнем, что найденная оценка производства энтропии при заданной суммарной тепловой нагрузке, суммарном коэффициенте теплопереноса и характеристиках входящих потоков (входных температурах и теплоемкостях) не может быть улучшена. Центр тяжести задачи проектирования переносится на выполнение условий, при которых она может быть достигнута.

Как показано ниже, при любых заданных характеристиках нагреваемых (греющих) потоков связь между тремя переменными  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{q}$  и  $\sigma^*$  такова, что частная производная  $\sigma^*$  по  $\bar{\alpha}$  отрицательна, а  $\sigma^*$  по  $\bar{q}$  положительна, это значит, что *идеальная система теплообмена при фиксированном значении  $\bar{\alpha}$  имеет максимальную тепловую нагрузку, а при фиксированной тепловой нагрузке минимальную поверхность контакта.*

В параграфе 3.1 для двухпоточного теплообмена при заданных тепловой нагрузке и коэффициенте теплопереноса доказано следующее

**У т в е р ж д е н и е 1:** *производство энтропии в системе с температурой греющего потока на входе в систему  $T_{01}$  и его теплоемкостью  $W_1$  не может быть меньше, чем*

$$\sigma^* = \bar{\alpha} \frac{(1-m)^2}{m}. \quad (3.99)$$

Здесь

$$m = 1 - \frac{W_1}{\bar{\alpha}} \ln \frac{T_{01}}{T_{01} - \bar{q}/W_1}. \quad (3.100)$$

В том случае, когда фиксированы температура на входе  $T_{02}$  и теплоемкость  $W_2$  нагреваемого потока, минимально-возможное производство энтропии

$$\sigma^* = \bar{\alpha} \frac{(n-1)^2}{n}, \quad (3.101)$$

где

$$n = 1 + \frac{W_2}{\bar{\alpha}} \ln \frac{T_{02} + \bar{q}/W_2}{T_{02}}. \quad (3.102)$$

Приведенные оценки соответствуют закону теплообмена  $q = \alpha(T_1 - T_2)$  в любом сечении теплообменника.

**Утверждение 2:** оценки (3.99)–(3.102) достижимы в противоточном трубчатом теплообменнике, если отношение температур потоков на входе обратно отношению их теплоемкостей (условия термодинамической согласованности). Причем в этом случае отношение температур в любом сечении теплообменника постоянно и равно  $T_2(l)/T_1(l) = m = 1/n < 1$ .

Отметим, что в идеальном теплообменнике условия термодинамической согласованности определяют температуру и теплоемкость нагреваемого потока, если температура и теплоемкость греющего известны, и наоборот. Доказательство утверждений 1 и 2 дано в [9, 20, 182] и др.

Производство энтропии в термодинамической стационарной неравновесной системе можно найти двумя способами:

- его можно вычислить, зная молярные энтропии и расходы потоков на входе и выходе системы;
- производство энтропии можно выразить через кинетические закономерности, коэффициенты тепло- и массопереноса и пр. как произведение потоков на движущие силы.

Первоначально воспользуемся первым подходом и найдем, как связано производство энтропии в двухпоточном теплообменнике с параметрами входных и выходных потоков. Известно, что дифференциал молярной энтропии может быть выражен через теплоемкость вещества, прирост температуры и давления как

$$ds = \frac{c_p}{T} dT - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dP. \quad (3.103)$$

Здесь  $c_p$  — молярная теплоемкость при постоянном давлении;  $v$  — молярный объем. Интегрирование этого выражения от начальных до конечных значений температуры и давления позволяет найти прирост молярной энтропии. Если известен молярный расход потока, то, умножив этот прирост на расход, получим производство энтропии, связанное с изменением параметров данного потока. Просуммировав эти величины по всем потокам, найдем производство энтропии в системе.

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

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_0}, \quad (3.104)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Для жидкостей с постоянной теплоемкостью при постоянном давлении

$$s - s_0 = c_p \ln \left( \frac{T}{T_0} \right), \quad (3.105)$$

а прирост энтропии  $\delta s_i$  за счет изменения состояния  $i$ -го потока равен произведению его молярного расхода  $g_i$  на приращение молярной энтропии, или, что то же самое, произведению теплоемкости на логарифм отношения абсолютных температур на выходе и входе системы:

$$\delta s_i = g_i c_{pi} \ln \left( \frac{\bar{T}_i}{T_{i0}} \right) = W_i \ln \left( \frac{\bar{T}_i}{T_{i0}} \right), \quad i = 1, 2, \dots \quad (3.106)$$

В силу уравнений энтропийного баланса [164] производство энтропии равно суммарной разнице потоков энтропии на выходе и входе системы:

$$\sigma = \sum \delta s_i = \sum_i W_i \ln \left( \frac{\bar{T}_i}{T_{i0}} \right). \quad (3.107)$$

Формулы (3.103)–(3.105) описывают изменение энтропии однородного элемента потока, этот элемент является внутренне равновесным. Для жидкости с постоянной теплоемкостью при постоянном давлении изменение энтропии потока, каждое сечение которого представляет собой внутренне-равновесную подсистему, характеризуется уравнением (3.106) и зависит от температур в начале и конце процесса. Это уравнение связывает потоки энтропии, поступающие на вход системы и покидающие ее, с молярными энтропиями и водяными эквивалентами потоков на входе и выходе. Уравнение энтропийного баланса системы (3.107) позволяет выразить производство энтропии в системе за счет внутреннего необратимого теплообмена через внешние потоки энтропии.

#### Минимальное производство энтропии

Получим оценку снизу для производства энтропии в многопоточной теплообменной системе и соответствующие этой оценке законы изменения температур контактирующих потоков, распределение коэффициентов теплообмена и тепловой нагрузки между теплообменниками. Такая оценка позволит найти показатель  $\eta$  термодинамической эффективности действующей системы и проектирование системы проводить таким образом, чтобы в максимальной степени приблизить показатели к найденной оценке, а распределения температур и поверхностей контакта к тем, для которых эта оценка может быть достигнута.

Для определенности будем считать заданными параметры греющих потоков: температуры  $T_0$  на входе в теплообменник и водяные эквиваленты  $W(T_0)$ . При этом предполагается, что все потоки, имеющие одну и ту же температуру  $T_0$ , объединены в один поток с суммарной теплоемкостью  $W(T_0) = \sum_i g_i c_i$ , где  $g_i(T_0)$  и  $c_i(T_0)$  — расход и теплоемкость  $i$ -го потока с температурой  $T_0$ . Зависимость  $W(T_0)$  будем считать известной и первоначальной.

начально для простоты непрерывной. В том случае, когда множество входных температур дискретно, расчетные соотношения претерпят очевидные изменения, которые приведены в конце раздела.

Обозначим через  $T_{01}$  и  $T_{02}$  минимальное и максимальные значения температуры  $T_0$  горячих потоков; тепловую нагрузку для потока, имеющего температуру  $T_0$ , как  $q(T_0)$ , а коэффициент теплопроводности — как  $\alpha(T_0)$ .

Распределение поверхности контакта между потоками (эквивалентно распределению эффективных коэффициентов теплообмена) будем предполагать фиксированным

$$\bar{\alpha} = \int_{T_{01}}^{T_{02}} \alpha(T_0) dT_0, \quad \alpha(T_0) \geq 0, \quad (3.108)$$

как и суммарную тепловую нагрузку

$$\bar{q} = \int_{T_{01}}^{T_{02}} q(T_0) dT_0. \quad (3.109)$$

Когда  $T_0$ ,  $W(T_0)$  и  $\bar{q}$  заданы, фиксирована и средняя энтальпия горячих потоков на выходе системы.

Температуры греющих потоков на выходе из системы теплообмена связаны с температурой на входе и тепловой нагрузкой как

$$T_{\text{вых}}(T_0) = T_0 - q(T_0)/W(T_0). \quad (3.110)$$

Потребуем минимума производства энтропии:

$$\bar{\sigma} = \int_{T_{01}}^{T_{02}} \sigma(T_0) dT_0 \rightarrow \min_{u(T, T_0), \alpha(T_0), q(T_0)}, \quad (3.111)$$

где  $u(T, T_0)$  — температура холодного потока при контакте с горячим, имеющим входную температуру  $T_0$  и текущую температуру  $T$ .

### Получение расчетных соотношений

Проведем решение задачи (3.108)–(3.111) в два этапа, на первом из которых будем считать  $q(T_0)$  и  $\alpha(T_0)$  заданными при всех  $T_0 \in [T_{01}, T_{02}]$ , и при этих условиях найдем связь текущих температур нагреваемых и греющих потоков  $u$  и  $T$ , соответствующих минимуму производства энтропии  $\sigma(T_0)$  для греющего потока, имеющего начальную температуру  $T_0$ . На втором этапе найдем такие распределения поверхности контакта и тепловой нагрузки  $\alpha(T_0)$  и  $q(T_0)$ , которые минимизируют  $\bar{\sigma}$  при ограничениях (3.108) и (3.109).

Первая задача решена в разделе 2, ее решение приводит к соотношениям (см. (3.99), (3.100)) для каждого значения входной температуры горячего потока:

$$\frac{u(T, T_0)}{T(T_0)} = m(T_0) = 1 - \frac{W(T_0)}{\alpha(T_0)} \ln \frac{T_0}{T_0 - \frac{q(T_0)}{W(T_0)}}, \quad (3.112)$$

$$\sigma^*(T_0) = \alpha(T_0) \frac{(1 - m(T_0))^2}{m(T_0)}. \quad (3.113)$$

Второй этап решения сводится к задаче распределения  $\alpha$  и  $q$  по условию

$$\bar{\sigma} = \int_{T_{01}}^{T_{02}} \sigma^*[T_0, \alpha(T_0), W(T_0), q(T_0)] dT_0 \rightarrow \min_{\alpha \geq 0, q \geq 0} \quad (3.114)$$

при ограничениях (3.108) и (3.109). Функция Лагранжа этой задачи имеет вид

$$L = \sigma^*(T_0, \alpha, W, q) - \lambda_1 \alpha(T_0) - \lambda_2 q(T_0),$$

где  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  — некоторые константы, не зависящие от  $T_0$ .

Условия стационарности  $L$  по  $\alpha(T_0)$  и  $q(T_0)$  приводят к равенствам

$$\frac{\partial \sigma^*}{\partial \alpha} = \lambda_1, \quad \frac{\partial \sigma^*}{\partial q} = \lambda_2. \quad (3.115)$$

Для вычисления производных в (3.115) предварительно выпишем производные

$$\begin{aligned} \frac{\partial m}{\partial \alpha} &= \frac{W(T_0)}{\alpha^2(T_0)} \ln \frac{T_0}{T_{\text{ВЫХ}}} = \frac{1 - m(T_0)}{\alpha(T_0)}, \\ \frac{\partial m}{\partial q} &= -\frac{1}{\alpha(T_0)T_{\text{ВЫХ}}(T_0)}, \quad \frac{\partial \sigma^*}{\partial m} = \alpha(T_0) \frac{m^2 - 1}{m^2}. \end{aligned}$$

С учетом этих выражений после несложных выкладок условия (3.115) примут вид

$$\frac{\partial \sigma^*}{\partial \alpha} = -\left(\frac{1 - m(T_0)}{m(T_0)}\right)^2 = \lambda_1, \quad (3.116)$$

$$\frac{\partial \sigma^*}{\partial q} = -\frac{m^2(T_0) - 1}{m^2(T_0)T_{\text{ВЫХ}}(T_0)} = \lambda_2 \quad (3.117)$$

или

$$T_{\text{ВЫХ}}(T_0) = \frac{1 - m^2(T_0)}{m^2(T_0)\lambda_2}. \quad (3.118)$$

Из условия (3.116) следует, что *при оптимальной организации теплообмена величина  $m < 0$  — константа, не зависящая от  $T_0$ , а значит, как видно из (3.118), одинакова для всех потоков, и температура на выходе  $T_{\text{вых}}(T_0) = \bar{T}$ .*

Величина  $\bar{T}$  однозначно определена условием (3.109), так как

$$\bar{q} = \int_{T_{01}}^{T_{02}} W(T_0)(T_0 - \bar{T}) dT_0. \quad (3.119)$$

Введем обозначения

$$\bar{W} = \int_{T_{01}}^{T_{02}} W(T_0) dT_0, \quad (3.120)$$

$$\overline{T_0 W} = \int_{T_{01}}^{T_{02}} T_0 W(T_0) dT_0, \quad (3.121)$$

тогда

$$\overline{T} = \frac{\overline{T_0 W} - \bar{q}}{\overline{W}}. \quad (3.122)$$

Таким образом справедливо у т в е р ж д е н и е 3: *при оптимальной организации многопоточного теплообмена отношение  $m$  температур горячих и холодных потоков в любой точке контакта одинаково, а температуры потоков на выходе из системы должны быть равны друг другу.*

Чтобы выразить значение  $m$  через исходные данные, перепишем условие (3.112) в форме

$$\alpha(T_0) = \frac{W(T_0)(\ln T_0 - \ln \overline{T})}{1 - m}. \quad (3.123)$$

По условию неотрицательности  $\alpha(T_0)$  должно быть выполнено неравенство  $T_0 \geq \overline{T}$ .

Таким образом, в системе теплообмена должны быть использованы только те горячие потоки, температуры которых больше, чем  $\overline{T}$ . Если  $T_{01} < \overline{T}$ , то во всех интегралах в качестве нижнего предела должна фигурировать вместо  $T_{01}$  температура  $\overline{T}$ .

Интегрируя левую и правую части равенства (3.123) и учитывая, что интегральный коэффициент теплообмена задан, найдем значение  $m$ :

$$m = 1 - \frac{1}{\bar{\alpha}} \int_{T_{01}}^{T_{02}} W(T_0)(\ln T_0 - \ln \overline{T}) dT_0. \quad (3.124)$$

Так что оптимальное распределение коэффициентов теплообмена:

$$\alpha(T_0) = \bar{\alpha} \frac{W(T_0)(\ln T_0 - \ln \overline{T})}{\int_{T_{01}}^{T_{02}} W(T_0)(\ln T_0 - \ln \overline{T}) dT_0}. \quad (3.125)$$

Распределение тепловых нагрузок:

$$q(T_0) = W(T_0)(T_0 - \overline{T}), \quad (3.126)$$

а минимально-возможное производство энтропии:

$$\sigma^* = \bar{\alpha} \frac{(1 - m)^2}{m}. \quad (3.127)$$

Выражение (3.127) при его сравнении с производством энтропии  $\bar{\sigma}$  в действующей теплообменной системе, имеющей суммарный коэффициент теплообмена  $\bar{\alpha}$ , температуры горячих потоков на входе  $T_0$  и соответствующие им теплоемкости  $W(T_0)$ , энтальпию греющих потоков на выходе из

системы, равную  $\overline{W}(T_0)T_{\text{вых}}(T_0)$ , или, что одно и то же, тепловую нагрузку  $\bar{q}$ , позволяет оценить степень термодинамического совершенства такой системы, как отношение  $\rho = \frac{\bar{\sigma}^*}{\bar{\sigma}}$ .

#### Учет дискретности температур потоков

Рассмотрим два случая, в первом из которых фиксированы параметры поступающих в систему греющих, а во втором — нагреваемых потоков.

Как правило, число греющих потоков конечно (равно  $k$ ), а значит, множество значений  $T_0$  дискретно. Обозначим их  $T_{i0}$ , а соответствующие теплосъемности как  $W_i$ . Все полученные выше соотношения остаются справедливыми, так как при их выводе нигде не использовалась операция дифференцирования по  $T_0$ . Нужно лишь заменить интегралы суммами по  $i$ . Так,

$$\overline{W} = \sum_{i=1}^k W_i, \quad \overline{T_0 W} = \sum_{i=1}^k T_{i0} W_i, \quad \bar{\sigma} = \sum_{i=1}^k \sigma_i(T_{i0}, \alpha(T_{i0}), W_i, q(T_{i0}))$$

и т.д.

Итоговые формулы для оптимального выбора температуры нагреваемых потоков на выходе системы, тепловых нагрузок, коэффициентов теплообмена, отношения  $m$  температур контактирующих потоков и минимально-возможной диссипации примут вид:

$$\left. \begin{aligned} \bar{T} &= \frac{\sum_{i=1}^k T_{i0} W_i - \bar{q}}{\sum_{i=1}^k W_i}, \\ q^*(T_{i0}) &= W_i (T_{i0} - \bar{T}), \\ \alpha^*(T_{i0}) &= \frac{\bar{\alpha} W_i (\ln T_{i0} - \ln \bar{T})}{\sum_{i=1}^k W_i (\ln T_{i0} - \ln \bar{T})}, \\ m &= 1 - \frac{1}{\bar{\alpha}} \sum_{i=1}^k W_i (\ln T_{i0} - \ln \bar{T}), \\ \bar{\sigma}^* &= \bar{\alpha} \frac{(1 - m)^2}{m}, \\ \alpha^*(T_{i0}) &= q^*(T_{i0}) = W_i = 0, \quad T_{i0} \leq \bar{T}. \end{aligned} \right\} \quad (3.128)$$

Если часть горячих потоков конденсируется в процессе теплообмена, то в выражении для  $m$  (3.128) теплосъемность соответствующего слагаемого стремится к бесконечности. Присвоим конденсирующемуся потоку индекс  $k$  и найдем предел

$$W_k (\ln T_{k0} - \ln \bar{T}_+) = W_k \left( \ln T_{k0} - \ln \left( T_{k0} - \frac{q_k}{W_k} \right) \right)$$

при стремлении  $W_k$  к бесконечности. С использованием правила Лопиталя

для раскрытия неопределенностей находим, что

$$\lim_{W_k \rightarrow \infty} W_k \left( \ln T_{k0} - \ln \left( T_{k0} - \frac{q_k}{W_k} \right) \right) = \frac{q_k}{T_{k0}} = \frac{g_k r_k}{T_{bk}}.$$

Здесь учтено, что температура  $T_{k0}$  равна температуре конденсации, а тепловая нагрузка — произведению расхода на скрытую теплоту парообразования.

Так что выражение для  $m$  при наличии конденсирующихся потоков примет форму:

$$m = 1 - \frac{1}{K} \left( \sum_{i \neq k} W_i (\ln T_{i0} - \ln \bar{T}_+) + \sum_k \frac{g_k r_k}{T_{bk}} \right). \quad (3.129)$$

Таким образом, доказано у т в е р ж д е н и е 4: для теплообменной системы с заданными входными температурами и теплоемкостями греющих потоков, суммарной тепловой нагрузкой и суммарным коэффициентом теплопередачи для линейных законов теплообмена производство энтропии  $\sigma \geq \bar{\sigma}^*$ . Это неравенство превращается в равенство при выполнении условий (3.128). Система, у которой подсчитанное по формуле (3.107) производство энтропии меньше, чем найденное для той же системы значение  $\bar{\sigma}^*$ , физически не реализуема.

При получении оценки  $\bar{\sigma}^*$  в качестве исходных данных были использованы температуры и теплоемкости горячих потоков, а холодные потоки надо было выбирать таким образом, чтобы приблизиться к полученной оценке. В реальности может оказаться, что фиксированы расходы и температуры холодных потоков, а температуры и теплоемкости горячих подлежат выбору.

Введем для холодных потоков, их теплоемкостей и рассчитанных по ним показателей индекс  $-$ . Те рассуждения, которые были проведены выше, позволяют найти нижнюю границу для производства энтропии в системе, где заданы температуры холодных потоков  $T_{1-} \geq T_{i-} \geq T_{2-}$  и их водяные эквиваленты  $W_{i-}$ . Приведем без вывода расчетные соотношения

для этого случая:

$$\left. \begin{aligned} \overline{T_-} &= \frac{\sum_{i=1}^k T_{i-} W_{i-} + \bar{q}}{\sum_{i=1}^k W_{i-}}, \\ q^*(T_{i-}) &= W_{i-}(\overline{T_-} - T_{i-}), \\ \alpha^*(T_{i-}) &= \frac{\bar{\alpha} W_{i-} (\ln \overline{T_-} - \ln T_{i-})}{\sum_{i=1}^k W_{i-} (\ln \overline{T_-} - \ln T_{i-})}, \\ n &= 1 + \frac{1}{\bar{\alpha}} \sum_{i=1}^k W_{i-} (\ln \overline{T_-} - \ln T_{i-}), \\ \bar{\sigma}_-^* &= \bar{\alpha} \frac{(n-1)^2}{n}, \\ \alpha_-^*(T_{i-}) &= q^*(T_{i-}) = W_{i-} = 0, \quad T_{i-} \geq \overline{T_-}. \end{aligned} \right\} \quad (3.130)$$

Последнее требование говорит о том, что в системе с минимально-возможным производством энтропии должны отсутствовать нагреваемые потоки, входные температуры которых больше или равны  $\overline{T_-}$ .

**У т в е р ж д е н и е 5:** для теплообменной системы с заданными входными температурами и теплоемкостями нагреваемых потоков, суммарной тепловой нагрузкой и суммарным коэффициентом теплопередачи для линейных законов теплообмена производство энтропии  $\sigma \geq \bar{\sigma}_-^*$ . Это неравенство превращается в равенство при выполнении условий (3.130). Система, у которой подсчитанное по формуле (3.107) производство энтропии меньше, чем найденное для той же системы значение  $\bar{\sigma}^*$ , физически не реализуема.

При оценке термодинамического совершенства действующей или спроектированной теплообменной системы могут быть заданы входные температуры и теплоемкости части горячих и части холодных потоков. В этом случае для получения характеристик идеальной теплообменной системы нужно рассматривать две подсистемы и распределить между ними заданную суммарную тепловую нагрузку и суммарный коэффициент теплопереноса так, чтобы отношения температур в каждой точке контакта для обеих подсистем были одинаковы, а температуры потоков на выходе каждой подсистемы были одни и те же для всех выходящих греющих и для всех выходящих нагреваемых потоков. Суммарное производство энтропии в такой системе, состоящей из двух идеальных подсистем, дает его нижнюю оценку для реальных систем с теми же исходными данными.

Аналогично идеальную теплообменную систему можно построить и в том случае, когда кинетика теплообмена отлична от ньютоновской. Во второй главе получены условия минимальной диссипации для произвольного закона теплообмена  $q(T_1, T_2)$ . Они имеют вид

$$\left( \frac{q(T_1, T_2)}{T_2} \right)^2 = K \frac{\partial q}{\partial T_2}, \quad (3.131)$$

где  $K$  – некоторая константа. Из этого условия для случая  $q = \alpha(T_1 - T_2)$  вытекает, что отношение абсолютных температур потоков должно быть постоянно.

В качестве примера другой кинетики конкретизируем условие (3.131) для случая лучистого теплообмена, когда  $q = \alpha(T_1^4 - T_2^4)$ . После подстановки этого закона теплопереноса в условие (3.131) и несложных выкладок получим

$$\frac{T_1^4}{T_2^{\frac{5}{2}}} - T_2^{\frac{3}{2}} = \text{const.}$$

При этом требование о равенстве между собой температур греющих потоков на выходе и температур нагреваемых потоков на выходе остается в силе.

### Заключительные замечания

Выше получены условия для термодинамически-оптимальной организации теплообмена, при выполнении которых производство энтропии в системе с заданной тепловой нагрузкой, суммарным коэффициентом теплопередачи, заданными температурами и теплоемкостями части потоков достигает своего нижнего предела. Найдены соответствующие этим условиям распределения тепловых нагрузок и коэффициентов теплообмена между входными потоками. Полученная оценка для произвольной теплообменной системы определяет показатель термодинамического совершенства и указывает пути улучшения этого показателя. Она учитывает влияние таких факторов, как изменение температур, теплоемкостей входных потоков и поверхностей теплообмена на возможности системы. Идеальная теплообменная система подобно идеальным тепловым машинам позволяет найти оценку максимальной тепловой нагрузки при заданной суммарной поверхности и минимальной поверхности при заданной тепловой нагрузке и параметрах потоков, а также получить условие физической реализуемости реальной системы.

При синтезе теплообменных систем часто бывают заданы не только входные температуры и теплоемкости фиксированных, например, горячих потоков, но и температуры и теплоемкости холодных. Это характерно для случая, когда теплообменная система интегрирована с некоторым технологическим процессом. Управлять холодными потоками, а иногда и выбирать гидродинамику аппаратов нельзя, и система идеального теплообмена не реализуема. Тем не менее можно построить систему, близкую к ней по своим свойствам.

### 3.5. Оптимизации систем теплообмена, интегрированных с технологическим процессом

#### 3.5.1. Минимум диссипативных потерь

##### Вводные замечания

В большинстве случаев системы теплообмена интегрированы с некоторым технологическим процессом (металлургия, процессы ректификации и др.) [131], в котором потоки, поступающие в технологическую систему, должны иметь определенные температуры и водяные эквиваленты, как и покидающие технологический процесс горячие потоки. Фазовое состояние потоков, участвующих в теплообмене, также задано. Наличие подобных ограничений делает невозможным получение производства энтропии, соответствующего идеальной системе. Однако минимум достижимого в этом случае значения  $\sigma$  существует и он соответствует реализации максимально возможного при конкретных ограничениях принципа противотока. Ниже изложен алгоритм синтеза теплообменной системы в условиях жестких ограничений на потоки, наложенных технологией, сопряженной с этой системой.

Условия идеального теплообмена при этом могут служить лишь «путеводной звездой» подобно КПД Карно для тепловых машин, а величина отношения  $\sigma^*$  к реальному производству энтропии в спроектированной системе — показателем ее термодинамического совершенства.

Ниже для систем, интегрированных с технологическим процессом, предложен алгоритм вычисления нижней границы для производства энтропии и для коэффициента теплопередачи теплообменной системы с заданной полной тепловой нагрузкой и параметрами контактирующих потоков. Показано, что минимальное значение коэффициента теплопередачи зависит от кинетики теплообмена, а соответствующее ему решение одинаково для различных форм кинетики.

Общая схема решения этих задач одинакова:

- В качестве независимой переменной вместо поверхности контакта переходят к тепловой нагрузке.

- По данным о параметрах потоков (их граничных температурах, фазовом состоянии и теплоемкостях) осуществляется переход к эквивалентной двухпоточной системе, в которой теплоемкости контактирующих потоков переменные. При соблюдении некоторых «условий эквивалентности» производство энтропии и коэффициент теплопередачи эквивалентной системы равны тем же показателям для многопоточной.

- Для эквивалентной системы решают поставленную задачу.

- Возвращаются к многопоточной системе и реализуют в ней найденные решения, используя условия эквивалентности.

### Постановка и условия оптимальности задачи о минимуме диссипации

Рассмотрим систему многопоточного теплообмена, содержащую множество горячих (индекс  $i$ ) и холодных (индекс  $j$ ) потоков, с заданными теплоемкостями  $W_i, W_j$ . Для каждого из холодных (нагреваемых) потоков заданы его температуры на входе и выходе системы  $T_j^{in}$  и  $\bar{T}_j > T_j^{in}$ .

Для горячих (охлаждаемых) потоков кроме теплоемкостей заданы их температуры на входе в теплообменник  $T_i^{in}$ . Если какой-то поток в системе меняет свое фазовое состояние, то для него кроме теплоемкостей фиксированы расход  $g_i, g_j$  и теплота парообразования (конденсации)  $r_i, r_j$ . Температуру окружающей среды будем обозначать как  $T_0$ .

При этих условиях тепловая нагрузка системы равна суммарной энергии, требующейся на подогрев всех холодных потоков, и определена равенством

$$\bar{q} = \sum_j q_j = \sum_j W_j(\bar{T}_j - T_j^{in}). \quad (3.132)$$

Различие в условиях, наложенных на горячие и холодные потоки, обусловлено тем, что для холодных потоков, выходящих из системы и поступающих в технологический процесс, если их температура окажется меньше заданной, требуется подогрев, т.е. дополнительные затраты энергии. Для горячих потоков температуры на выходе обычно не фиксированы, а если они заданы и фактическая температура больше заданной, нужно охлаждение, которое значительно проще.

Производство энтропии равно разнице между суммарной энтропией уходящих потоков и суммарной энтропией входящих. Первоначально будем предполагать, что все потоки входят и покидают систему в одном и том же фазовом состоянии, изменение давления в системе мало, а теплоемкости постоянны. Тогда изменение энтропии каждого потока равно [164] произведению его водяного эквивалента на логарифм отношения его температур на входе и выходе в градусах Кельвина. Так что из условий термодинамического баланса по энтропии следует, что

$$\sigma = \sigma_+ + \sigma_- = \sum_i W_i(\ln \bar{T}_i - \ln T_i^{in}) + \sum_j W_j(\ln \bar{T}_j - \ln T_j^{in}). \quad (3.133)$$

Первое из этих слагаемых отрицательно, а второе положительно, причем их сумма всегда больше  $\sigma^* > 0$ . Выражение для расчета производства энтропии при изменении фазового состояния потока будет приведено ниже.

Отметим, что все переменные, определяющие величину прироста энтропии холодных потоков, заданы условиями задачи, так что минимуму производства энтропии соответствует минимум при заданной тепловой нагрузке первого слагаемого по температурам  $\bar{T}_i$ .

Формальная постановка примет вид

$$\sigma_+ = \sum_i W_i(\ln \bar{T}_i - \ln T_i^{in}) \rightarrow \min / \sum_i W_i(T_i^{in} - \bar{T}_i) = \bar{q} = \sum_j W_j(\bar{T}_j - T_j^{in}). \quad (3.134)$$

Функция Лагранжа этой задачи:

$$L = \sum_i W_i (\ln \bar{T}_i - \ln T_i^{in}) - \lambda \sum_i W_i (\bar{T}_i - T_i^{in}).$$

Условия ее стационарности по  $\bar{T}_i$  приводят к равенству

$$\bar{T}_i = \frac{1}{\lambda}. \quad (3.135)$$

Таким образом, *при любых теплоемкостях и входных температурах горячих потоков минимуму диссипации соответствует такая организация теплообмена, для которой температуры горячих потоков на выходе одинаковы.*

Обозначим эту выходную температуру как  $\bar{T}_+$ . Она определена условием энергетического баланса системы

$$\sum_i W_i (T_i^{in} - \bar{T}_+) = \bar{q} \Rightarrow \bar{T}_+ = \frac{\bar{q} - \sum_i W_i T_i^{in}}{\sum_i W_i}. \quad (3.136)$$

Подстановка этого значения выходной температуры горячих потоков позволяет переписать выражение (3.133) и найти производство энтропии в проектируемой системе. При этом для горячих потоков, конденсирующихся при температурах  $T_{bi}$ , и для холодных потоков, испаряющихся при температурах  $T_{bj}$ , в правой части равенства (3.133) добавятся слагаемые, соответствующие снижению энтропии потока при конденсации  $-\frac{g_i r_i}{T_{bi}}$  и увеличению ее при испарении  $\frac{g_j r_j}{T_{bj}}$ . Получим:

$$\sigma^0 = \sigma_+ + \sigma_- = \sum_i W_i (\ln \bar{T}_+ - \ln T_i^{in}) - \sum_{bi} \frac{g_i r_i}{T_{bi}} + \sum_j W_j (\ln \bar{T}_+ - \ln T_j^{in}) + \sum_{bj} \frac{g_j r_j}{T_{bj}}. \quad (3.137)$$

Чтобы сравнить это значение с минимально-возможным значением, соответствующим идеальному теплообмену, нужно знать суммарную величину коэффициента теплопереноса в системе, а это, в свою очередь, предполагает выбор контактирующих потоков, их температур и характера гидродинамики в двухпоточных теплообменных ячейках, реализующих этот контакт.

Знание температуры  $\bar{T}_+$  позволяет для каждого из горячих потоков найти его располагаемую теплоту  $q_i$  и суммарную располагаемую теплоту  $q_+$ :

$$q_i = W_i (T_i^{in} - \bar{T}_+), \quad i = 1, 2, \dots, q_+ = \sum_i q_i.$$

Если  $\bar{T}_+ < T_0$ , то необходимо ввести в систему дополнительный горячий поток так, чтобы это неравенство не имело места. Нетрудно увидеть, что для температуры на выходе, определяемой выражением (3.136),  $q_+ = q_-$ .

### Подготовка исходных данных в системах с изменением фазового состояния потоков

В общем случае потоки теплоносителя на входе в систему могут иметь различное фазовое состояние: пара (П), жидкости (Ж) или парожидкостной смеси (ПЖ). Такие же состояния могут быть и на выходе потока.

— Если поток не изменяет своего фазового состояния, а меняет только температуру, то будем считать известными его температуру на входе в ячейку  $T_k^{in}$ , водяной эквивалент  $W_k$  и для холодных потоков — температуру на выходе  $T_k$ . Температура горячих потоков на выходе системы  $T_+$  подлежит выбору (см. (3.136)).

— Если холодный поток изменяет свое фазовое состояние так, что на входе он является жидкостью при температуре кипения, а на выходе насыщенным паром (Ж-П) (будем называть его испаряющимся). Для него заданы весовой расход  $g_j$ , температура кипения  $T_{bj}$  и теплота парообразования  $r_j$ . То же справедливо и для горячих конденсирующихся потоков. Они имеют на входе состояние насыщенного пара, а на выходе — состояние жидкости при температуре кипения (П-Ж).

Пусть холодный поток на входе в систему представляет собой парожидкостную смесь (ПЖ) с заданной весовой долей пара  $d_j^0 \geq 0$ , а на выходе — ПЖ с долей пара  $\bar{d}_j \geq d_j^0$ . Известны расход потока  $g_j$ , температура кипения  $T_{bj}$  и теплота парообразования  $r_j$ . Для расчета удобно разбить его на три потока: испаряющийся поток с расходом  $g_{je} = g_j(\bar{d}_j - d_j^0)$  и два сквозных потока — паровой и жидкостный с расходами  $g_j d_j^0$  и  $g_j(1 - \bar{d}_j)$  соответственно. Оба этих потока не меняют свою температуру и фазовое состояние и при расчете прироста энтропии и тепловой нагрузки могут не учитываться.

Аналогично может быть рассмотрен и горячий поток, с той разницей, что весовая доля пара у него на выходе меньше, чем на входе, и он может быть представлен как конденсирующийся поток и два сквозных, которые в расчетах не участвуют.

В том случае, когда на вход системы подается холодный поток в форме жидкости (с температурой  $T_j^0 < T_{bj}$ ), которая нагревается до температуры кипения  $T_{bj}$ , а затем полностью либо частично испаряется и, возможно, нагревается до температуры перегретого пара, он может быть представлен в виде трех потоков: двух нагреваемых и одного испаряющегося. Причем нагреваемые потоки в силу различия теплоемкостей пара и жидкости имеют разные теплоемкости. Если же поток испаряется не полностью, то последний поток также разбивается на два: испаряющийся и сквозной, причем последний в расчетах не участвует.

Аналогично горячий поток, поступающий в форме перегретого пара, может быть представлен как один поток, охлаждающийся до температуры кипения  $T_{bi}$  и полностью либо частично конденсирующийся, и второй, охлаждающийся от температуры кипения до конечной температуры в жидком состоянии. Если же поток конденсируется не полностью, то из него выделяют сквозной поток, не изменяющий своей энтальпии и энтропии, а

жидкостной охлаждающийся поток отсутствует.

Таким образом, первым шагом является подготовка исходных данных, при которой от фактических потоков и их характеристик переходят к расчетным потокам. Они могут быть двух типов: не изменяющие своего фазового состояния (нагреваемые и охлаждаемые) и изменяющие его при температуре кипения (испаряющиеся и конденсирующиеся). Сквозные потоки в расчете не участвуют. Для расчета производств суммарной тепловой нагрузки следует использовать выражение

$$\sum_{jh} W_{jh} (\bar{T}_{jh} - T_{jh}^{in}) + \sum_{bj} g_{bj} r_{be} = \bar{q}. \quad (3.138)$$

Здесь первая сумма в левой части равенства берется по всем охлаждаемым расчетным потокам, а вторая — по всем конденсирующимся.

### **Зависимость температур контакта от тепловой нагрузки и эквивалентная система теплообмена**

Требования минимальной диссипации предполагают выполнение принципа противотока: холодные потоки с более высокими температурами должны контактировать с горячими потоками, имеющими также более высокую температуру. Последнее требование, как и равенство температур горячих потоков на выходе, соответствует условиям идеального теплообмена.

По мере движения горячих потоков от одной ячейки контакта к следующей их температура изменяется за счет отдачи части теплового потока. На выходе системы отданный ими поток теплоты равен  $\bar{q}$ , а температура  $\bar{T}_+$ . Обозначим через  $q$  отданную тепловую нагрузку в некотором промежуточном состоянии горячих потоков. По мере охлаждения горячих потоков она меняется от нуля до  $\bar{q}$ .

При этом будем предполагать, что при охлаждении горячего потока с самой высокой входной температурой (первого) до температуры  $T_2^{in}$  первый и второй потоки расчетно объединяются, так что их теплоемкости суммируются. Аналогичное объединение происходит с третьим потоком и т.д. до тех пор, пока температура эквивалентного горячего потока не опустится до заранее рассчитанной по формуле (3.136)  $\bar{T}_+$ . Если в числе горячих потоков оказывается при некоторой температуре  $T_{bi}$  конденсирующийся поток, то температура эквивалентного потока постоянна и равна  $T_{bi}$  до тех пор, пока эквивалентный поток не передаст теплоту конденсации  $q_{bi} = g_{bi} r_i$ . Зависимость температуры эквивалентного горячего потока от отданной тепловой нагрузки  $T_+(q)$  будем называть температурой контакта горячих потоков.

Холодные потоки упорядочим по величине их температуры на выходе, так что  $j = 1$  соответствует потоку с самой высокой выходной температурой. Для холодных потоков величина  $q$  равна текущей потребной тепловой нагрузке, т.е. той теплоте, которую они должны получить, чтобы удовлетворить условиям, наложенным на их температуры и состояния на выходе.

Чем больше  $q$ , тем ниже соответствующая этому значению температура холодных потоков.

При этом будем предполагать, что при снижении температуры первого потока возможны два события:

- 1) его температура опустится до заданной температуры на выходе второго потока;
- 2) его температура опустится до его начальной температуры.

В первом случае первый холодный поток расчетно объединяют со вторым. Во втором случае его исключают из системы и переходят к нагреву второго потока. Такая процедура продолжается до достижения эквивалентным холодным потоком самой низкой температуры холодных потоков на входе в систему. Число потоков, входящих в эквивалентный холодный поток, меняется как за счет добавления потоков с более низкими температурами на выходе, так и за счет исключения из него потоков с самыми высокими температурами на входе. Но каждому значению  $q$  соответствует значение  $T_-(q)$  температуры контакта холодных потоков.

Зависимости текущих температур контакта могут быть вычислены из условий энергетического баланса, подобных выражению (3.136). Для эквивалентного горячего потока:

$$T_+(q) = \frac{\sum_{i \in S_+(T_+)} W_i T_i^{in} - q}{\sum_{i \in S_+(T_+)} W_i}, \quad (3.139)$$

где  $S_+(T_+)$  — множество индексов горячих потоков, для которых температура на входе больше текущей температуры контакта ( $T_i^{in} > T_+(q)$ ).

Аналогично для температуры контакта эквивалентного холодного потока имеем:

$$T_-(q) = \frac{\sum_{j \in S_-(T_-)} W_j \bar{T}_j - q}{\sum_{j \in S_-(T_-)} W_j}, \quad (3.140)$$

где  $S_-(T_-)$  — множество индексов холодных потоков, для которых температура контакта  $T_-$  удовлетворяет неравенству  $\bar{T}_j > T_-(q) > T_j^{in}$ .

Кривые текущих температур контакта монотонно уменьшаются с ростом  $q$ , причем  $T_+(q) > T_-(q)$ . На каждой из этих кривых выделены точки (узлы), в которых либо изменяется состав потоков, входящих в эквивалентный поток, либо происходит процесс конденсации/испарения. В последнем случае на кривых появляются горизонтальные участки. На этих участках контактирует только поток, меняющий фазовое состояние. Наклон участков охлаждения и нагрева равен  $\frac{1}{\sum_k W_k}$ , где  $k$  — индекс потоков, входящих в эквивалентный поток при каждой текущей тепловой нагрузке. Так что с приближением к величине  $\bar{q}$  наклон зависимости  $T_+(q)$  на участках охлаждения может только уменьшаться. На кривой  $T_-(q)$  могут быть и вертикальные скачки, если температура потока  $T_j^{in} > \bar{T}_{j-1}$ .

Интервал  $\delta q_\nu$  от одного из узлов на любой из кривых контакта до ближайшего узла на той же или другой кривой характеризуется одинаковым

составом и фазовым состоянием контактирующих потоков. Будем называть его *интервалом однородности*.

*Расчет коэффициента теплообмена для каждого интервала однородности*

Для каждого интервала однородности величиной  $\delta q_\nu$  возможны три сочетания контактирующих потоков:

- 1) оба эквивалентных потока меняют свои фазовые состояния;
- 2) горячий эквивалентный поток охлаждается, а холодный нагревается;
- 3) один из потоков изменяет свое фазовое состояние, а другой охлаждается либо нагревается.

Кривые температур контакта предоставляют все данные для расчета коэффициента теплообмена ячейки, в которой осуществляется этот контакт. Действительно:

— теплоемкости  $W_+$ ,  $W_-$  равны сумме теплоемкостей потоков, которые входят в состав эквивалентных контактирующих потоков;

— температуры эквивалентных потоков на входе и выходе интервала однородности известны;

— тепловая нагрузка такой расчетной ячейки равна  $\delta q_\nu$ .

В зависимости от того, какое из перечисленных сочетаний контакта реализуется, можно выбрать тип гидродинамики ячейки и найти  $K_\nu$  по формулам (3.24), когда оба потока меняют свое фазовое состояние. По формулам (3.44) и (3.48), когда фазовое состояние меняет один из эквивалентных потоков, и, наконец, по формулам (3.51), (3.52), когда оба потока не изменяют своего фазового состояния. Коэффициент теплопереноса в случае, когда один поток кипит или испаряется, а другой находится в режиме перемешивания, оказывается больше, чем в том случае, когда второй поток находится в режиме вытеснения.

Найдя для каждого  $\nu$ -го интервала однородности коэффициент теплопереноса  $K_\nu$  и просуммировав эти коэффициенты по всем интервалам, получим суммарный коэффициент  $K$ , которого можно достичь, организовав противоточный теплообмен эквивалентных потоков. В свою очередь, знание тепловой нагрузки  $\bar{q}$  и суммарного коэффициента теплообмена позволяет рассчитать минимально возможное производство энтропии  $\sigma^*$  по формуле (3.128) и оценить степень термодинамического совершенства построенной системы, как  $\eta = \frac{\sigma^*}{\sigma_0}$ , где  $\sigma^0$  найдена согласно (3.137).

*О физической реализации рассчитанной системы*

Построенная выше теплообменная система с минимальной необратимостью, в которой выполнены ограничения по водяным эквивалентам, температурам и фазовым состояниям потоков, предполагает объединение потоков в два эквивалентных. Если горячие потоки представляют собой потоки воды и водяного пара, то такое объединение можно реализовать за счет их слияния. Если же эти потоки неоднородны и слияние невозможно, то контакту эквивалентного горячего потока, имеющего теплоемкость  $W_+ = \sum_i W_i$ , с потоком, имеющим теплоемкость  $W_- = \sum_j W_j$ , соответ-

Таблица 3.1. Исходные данные для расчета четырехпоточного теплообменника

№	$T_i^{in}$ , К	$W_i$ , Вт/К	$T_j^{in}$ , К	$\bar{T}_j$ , К	$W_j$ , Вт/К	$q_j$ , Вт
1	460	100	350	400	200	10000
2	360	150	300	340	150	6000

ствуется прохождение их теплообмена в двухпоточных ячейках, число которых равно большему из числа потоков, входящих в эквивалентный горячий и эквивалентный холодный, при этом отношение теплоемкостей в каждой такой ячейке должно быть одинаково и равно  $\frac{W_-}{W_+}$ . Если на интервале однородности один из потоков изменяет свое фазовое состояние, то второй эквивалентный поток на этом интервале контактирует только с ним. При этом в корпусе одного теплообменника может содержаться несколько двухпоточных ячеек, когда один холодный поток нагревается несколькими горячими, каждый из которых проходит по своему змеевику. Таким образом, расчетная система определяет порядок и структуру контактов, которые при введенных ограничениях соответствуют минимуму необратимости.

Алгоритм расчета поясняют приведенные ниже примеры.

**Четырехпоточный теплообменник.** Рассмотрим систему с двумя горячими и двумя холодными потоками. Исходные данные:

Поскольку все потоки не меняют своего фазового состояния, то таблица расчетных потоков будет иметь тот же вид, что и таблица исходных данных.

1. Потребная теплота:  $q_- = \bar{q} = W_{1-}(\bar{T}_{1-} - T_{1-}^{in}) + W_{2-}(\bar{T}_{2-} - T_{2-}^{in}) = 200 \cdot 50 + 150 \cdot 40 = 16\,000$  Вт.

2. Температура горячих потоков на выходе:

$$\bar{T}_+ = \frac{100 \cdot 460 + 150 \cdot 360 - 16\,000}{100 + 150} = 336 \text{ К.} \quad (3.141)$$

3. Производство энтропии в системе, где нет потоков, меняющих свое фазовое состояние, согласно (3.137):

$$\begin{aligned} \sigma^0 &= \sum_i W_i (\ln \bar{T}_+ - \ln T_i^{in}) + \sum_j W_j (\ln \bar{T}_j - \ln T_j^{in}) = \\ &= 100 \ln \frac{336}{460} + 150 \ln \frac{336}{360} + 200 \ln \frac{400}{350} + 150 \ln \frac{340}{300} = 3,76 \text{ Вт/К.} \end{aligned} \quad (3.142)$$

4. Расчет узловых точек и интервалов однородности на кривых температур эквивалентных потоков.

Значение  $T_+(0) = T_{1+}^{in} = 460$  К. Ближайшая узловая точка на этой кривой соответствует температуре  $T_{2+}^{in}$  и равна 360 К, а соответствующее ей

значение теплоты, переданной первым горячим потоком (только он участвует в теплообмене),  $q = q_1 = W_1(460 - 360)100 \cdot 100 = 10\,000$  Вт. Конечное значение температуры  $T_+(\bar{q})$ , согласно (3.141), равно 336 К. После первой узловой точки в теплообмене участвуют оба горячих потока, их теплоемкость  $W_{2+} = 100 + 150 = 250$  Вт/К.

Начальное значение кривой  $T_-(0) = \bar{T}_{1-}$ . Ближайшая узловая точка соответствует максимальному значению из температур  $T_{1-}^0$  и  $\bar{T}_{2-}$ . В нашем примере эта температура равна  $T_{1-}^0 = 350$  К. Соответствующее значение тепловой нагрузки равно  $q_2 = W_{1-}(\bar{T}_{1-} - T_{1-}^0) = 200 \cdot 50 = 10\,000$  Вт. После этой точки первый из холодных потоков не участвует в теплообмене. Кривая  $T_-(q)$  испытывает вертикальный скачок до 340 К. Следующая узловая

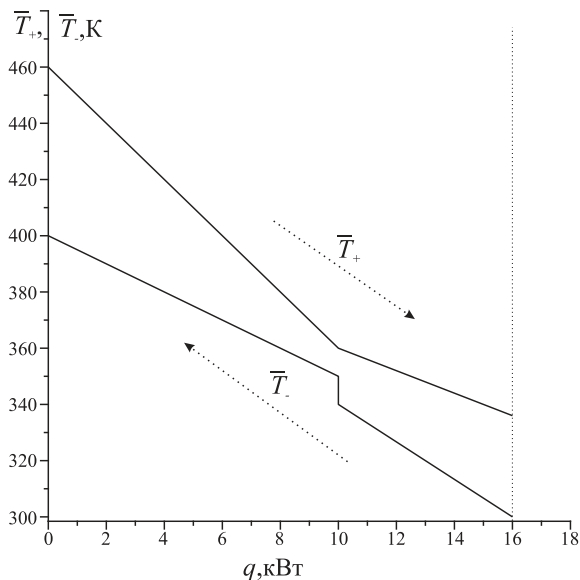


Рис. 3.9. Зависимости  $T_+(q)$ ,  $T_-(q)$  температур эквивалентных потоков от тепловой нагрузки

точка соответствует температуре  $\bar{T}_{2-} = 340$  К. На участке от  $q = 10\,000$  Вт. до  $q = 16\,000$  Вт. В теплообмене участвует только второй холодный поток. Зависимости  $T_+(q)$ ,  $T_-(q)$  показаны на рис. 3.9.

Таким образом, можно выделить два интервала однородности на оси абсцисс: от нуля до  $q = 10\,000$  Вт. и от  $q = 10\,000$  Вт. до  $q = 16\,000$  Вт. На первом интервале контактируют первый горячий и первый холодный поток, на втором оба горячих и второй холодный поток. Возможная схема теплообмена представлена на рис. 3.10.

5. Найдем величины коэффициентов теплообмена для каждого из интервалов однородности в предположении противоточного теплообмена по формуле (3.52).

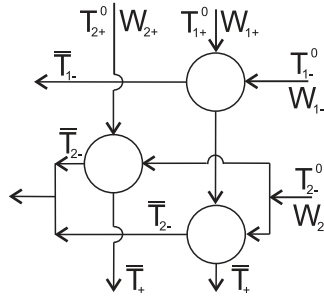


Рис. 3.10. Структура оптимальной системы теплообмена без конденсации

Для первого интервала:

$$A = \frac{200 - 100}{100 \cdot 200} = 0,005, \quad K_1 = 200 \ln \frac{460 - 400}{360 - 350} = 358 \text{ Вт/К}.$$

Для второго интервала:

$$A = \frac{150 - 250}{150 \cdot 250} = -\frac{1}{375}, \quad K_2 = -375 \ln \frac{360 - 340}{336 - 300} = 220 \text{ Вт/К}.$$

6. Знание суммарного коэффициента теплообмена  $K = K_1 + K_2 = 578 \text{ Вт/К}$  позволяет рассчитать минимально возможное производство энтропии  $\sigma^*$  по формуле (3.128) и оценить степень термодинамического совершенства построенной системы:

$$m = 1 - \frac{1}{578} \left( 100 \ln \frac{460}{336} + 150 \ln \frac{360}{336} \right) = 0,928,$$

$$\sigma^* = 578 \frac{(1 - 0,928)^2}{0,928} = 3,22, \quad \eta = \frac{3,22}{3,76} = 0,86.$$

Система состоит из трех двухпоточных ячеек. Первый горячий поток проходит через две ячейки последовательно, а второй только через третью. Второй холодный поток разветвляется между второй и третьей ячейками так, чтобы отношения теплоемкостей горячего и холодного потока в каждой из этих ячеек были одинаковы. Так что

$$\begin{aligned} W_{21} &= W_{2-} \frac{W_{1+}}{W_{1+} + W_{2+}} = 150 \frac{100}{100 + 150} = 60 \text{ Вт/К}, \\ W_{22} &= W_{2-} \frac{W_{2+}}{W_{1+} + W_{2+}} = 150 \frac{150}{100 + 150} = 90 \text{ Вт/К}. \end{aligned} \quad (3.143)$$

В каждой ячейке реализуется противоточный теплообмен.

**Четырехпоточный теплообменник с конденсацией.** Рассмотрим систему из примера 1 с одним изменением: первый горячий поток поступает в виде насыщенного пара при температуре конденсации со следующими характеристиками:

$$T_{1+}^{in} = 460 \text{ К}, \quad r_{1+} = 833 \text{ КДж/кг}, \quad g_{1+} = 0,012 \text{ кг/с}, \quad W_{1+} = 36,2 \text{ Вт/К}.$$

Таблица 3.2. Данные для расчета четырехпоточного теплообменника с конденсацией.

№	$T_{j+}^0$ , К	W, Вт/К	$g_{i+}$ , кг/с	$r_{i+}$ , кДж/кг
1	460	-	0,012	833
2	460	36,2	-	-
3	360	150	-	-

Поскольку один горячий поток в процессе теплообмена конденсируется, то таблица расчетных горячих потоков будет иметь следующий вид:

Расчеты будем проводить в той же последовательности, как в примере 1.

1. Потребная теплота:  $q_- = \bar{q} = W_{1-}(\bar{T}_{1-} - T_{1-}^0) + W_{2-}(\bar{T}_{2-} - T_{2-}^0) = 200 \cdot 50 + 150 \cdot 40 = 16\,000 \text{ Вт}$ .

2. Температура горячих потоков на выходе согласно выражению (3.136):

$$\bar{T}_+ = -\frac{833 \cdot 12 + 36,2 \cdot 460 + 150 \cdot 360 - 16\,000}{36,2 + 150} = 347,6 \text{ К}. \quad (3.144)$$

3. Производство энтропии в системе с учетом конденсирующегося потока, согласно (3.137), равно

$$\begin{aligned} \sigma^0 &= -\frac{g_1 r_1}{T_{1+}^0} + \sum_i W_i (\ln \bar{T}_+ - \ln T_i^0) + \sum_j W_j (\ln \bar{T}_j - \ln T_j^0) = \quad (3.145) \\ &= \frac{10\,000}{460} + 36,2 \ln \frac{347,6}{460} + 150 \ln \frac{347,6}{360} + 200 \ln \frac{400}{350} + 150 \ln \frac{340}{300} = 8,04 \text{ Вт/К}. \end{aligned}$$

4. Расчет узловых точек и выделение интервалов однородности на кривых температур эквивалентных потоков.

Значение  $T_+(0) = T_{1+}^{in} = 460 \text{ К}$ . Ближайшая узловая точка на этой кривой соответствует концу горизонтального участка конденсации, соответствующая ей точка на оси абсцисс равна 10 000 Вт. В теплообмене участвует только конденсирующийся поток и первый холодный.

На следующем интервале конденсат с теплоемкостью  $W_{1+} = 36,2$  контактирует с холодным потоком, пока температура конденсата не опустится до 360 К. При этом он передает теплоту, равную  $\delta q = 3620 \text{ Вт}$ , нагревая холодный поток на 24.1 К с 315.9 до 340 К.

На последнем интервале горячие потоки объединяются так, что их суммарная теплоемкость оказывается равной  $W_+ = 36,2 + 150 = 186.2 \text{ Вт/К}$ . Они охлаждаются до  $\bar{T}_+ = 347.6 \text{ К}$ , нагревая холодный поток с 300 до 315.9 К.

Начальное значение кривой  $T_-(0) = \bar{T}_{1-}$ . Ближайшая узловая точка соответствует начальной температуре первого из холодных потоков 350 К. При  $q = 10\,000$  температура контакта холодного потока снижается до 340 К и далее второй холодный поток контактирует на втором интервале с одним, а на последнем, третьем, с двумя горячими, причем его водяные эквиваленты в соответствии в формулой (3.143) равны

$$W_{21} = 150 \frac{36.2}{186.2} = 29.2 \text{ Вт/К}, \quad W_{22} = 150 \frac{150}{186.2} = 120.8 \text{ Вт/К}.$$

Зависимости  $T_+(q), T_-(q)$  показаны на рис. 3.11.

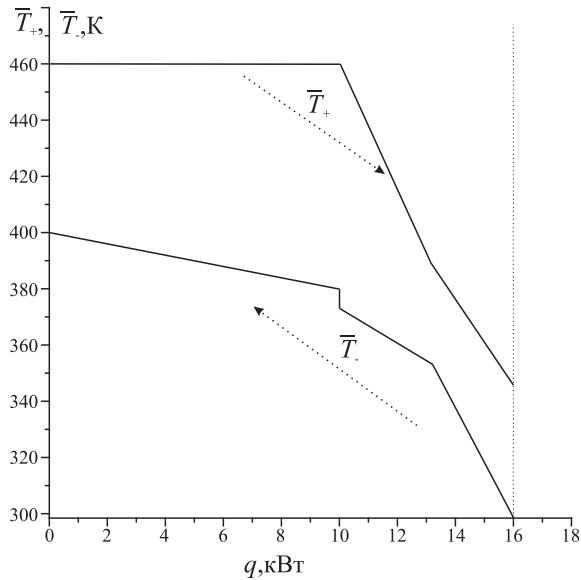


Рис. 3.11. Зависимости  $T_+(q), T_-(q)$  температур эквивалентных потоков от тепловой нагрузки

Структура системы теплообмена показана на рис. 3.12. В первом теплообменнике реализуется режим конденсации для горячего и вытеснения для холодного потоков, а в последующих ячейках режим вытеснения с противотоком.

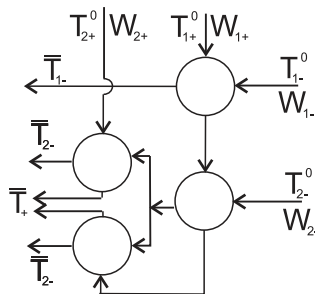


Рис. 3.12. Структура системы теплообмена с конденсацией потока

5. Найдем величины коэффициентов теплообмена для каждого из интервалов однородности с учетом конденсации на первом и противоточного теплообмена на втором и третьем интервалах однородности по формулам (3.44)–(3.24).

Для первого интервала:

$$K_1 = 200 \ln \frac{460 - 350}{460 - 350 - \frac{10\,000}{200}} = 121 \text{ Вт/К}.$$

Для второго интервала:

$$A = \frac{150 - 36.2}{36.2 \cdot 150} = \frac{1}{48}, \quad K_2 = 48 \ln \frac{460 - 340}{360 - 315.9} = 48.05 \text{ Вт/К}.$$

Для третьего интервала:

$$A = \frac{150 - 186.2}{186.2 \cdot 150} = -\frac{1}{772}, \quad K_3 = -772 \ln \frac{360 - 315.9}{347.6 - 300} = 59 \text{ Вт/К}.$$

Зависимость температур контактов от тепловой нагрузки показана на рис. 3.11.

6. Знание суммарного коэффициента теплообмена  $K = K_1 + K_2 + K_3 = 228 \text{ Вт/К}$  позволяет рассчитать минимально возможное производство энтропии  $\sigma^*$  по формуле (3.129) и оценить степень термодинамического совершенства построенной системы:

$$m = 1 - \frac{1}{228} \left( 36.2 \ln \frac{460}{347.6} + 150 \ln \frac{360}{347.6} + \frac{12 \cdot 833}{460} \right) = 0.84,$$

$$\sigma^* = 228 \frac{(1 - 0.84)^2}{0.84} = 6.95, \quad \eta = \frac{6.95}{8.04} = 0.861.$$

## Системы с минимальным коэффициентом теплопередачи

Критерий минимума диссипации приводит к системе, у которой при заданной тепловой нагрузке и заданном коэффициенте теплопередачи тепло горячих потоков используется более полно, они покидают систему с более низкой температурой, чем при использовании других критериев. Но во многих случаях горячие потоки, как и холодные, имеют фиксированные температуры на входе и выходе и теплоемкости. Ниже будет использован технологический критерий эффективности в форме требования минимума коэффициента теплопередачи  $\bar{K}$  при заданных ограничениях на параметры потоков. Коэффициент теплопередачи, в свою очередь, коррелирован с размерами аппаратов и стоимостью системы, что позволяет во многих случаях заменить технико-экономический критерий критерием минимизации суммарного коэффициента теплопередачи.

Первоначально остановимся на теплообменной системе с двумя потоками, затем покажем, как многопоточная система может быть приведена к эквивалентной ей двухпоточной и запишем условия эквивалентности. Найдем минимально-возможный коэффициент теплопередачи для двухпоточной системы и, воспользовавшись условиями эквивалентности, синтезируем многопоточную систему с тем же суммарным коэффициентом теплопередачи.

Полученное значение для минимального  $\bar{K}$  позволяет:

- выяснить, как влияют на возможности системы те или иные из заданных факторов (температуры и теплоемкости потоков, тепловая нагрузка и пр.);
- оценить эффективность реальной теплообменной системы путем сравнения фактического значения коэффициента теплопередачи с минимально-возможным;
- построить границу реализуемости системы: если в процессе проектирования требования к теплообменной системе таковы, что значение коэффициента теплопередачи в ней должно быть меньше, чем найденное минимально-возможное, то система физически не реализуема, как не реализуема тепловая машина, КПД которой превышает КПД Карно.

Мы ограничимся зависимостью теплового потока от температур теплоносителей вида

$$q(T_+, T_-) = kz(T_+, T_-), \quad T_+ > T_-, z > 0, \quad \frac{\partial z}{\partial T_+} > 0, \quad \frac{\partial z}{\partial T_-} < 0. \quad (3.146)$$

Здесь  $k$  – коэффициент теплопередачи, а  $z(T_+, T_-)$  – температурный множитель (неотрицательная, непрерывная, дифференцируемая и монотонная по каждому из аргументов функция),  $z = 0$  при  $T_+ = T_-$ . Эта форма включает многие известные законы теплопереноса, например, Ньютона, Фурье, лучистого теплообмена:

$$q(T_+, T_-) = k(T_+ - T_-), \quad q(T_+, T_-) = k(1/T_- - 1/T_+), \quad (3.147)$$

$$q(T_+, T_-) = k(T_+^4 - T_-^4)$$

и др., но не включает кинетику вида  $q(T_+, T_-) = k_1 z_1(T_+, T_-) + k_2 z_2(T_+, T_-)$ .

Обозначим через  $F$  – поверхность контакта и будем предполагать, что поверхности контакта  $F$  соответствует интегральный коэффициент теплопередачи  $K(F)$ , а коэффициент  $k(F) = \frac{dK}{dF} > 0$  пропорционален удельному коэффициенту теплопередачи. Размерность  $k$  равна размерности потока теплоты, деленной на размерность температурного множителя и, следовательно, зависит от кинетики теплообмена.

## Двухпоточные системы теплообмена

Остановимся на стационарных двухпоточных системах и будем наряду с поверхностью контакта  $F$ , изменяющейся от нуля до  $\bar{F}$ , рассматривать промежуточную тепловую нагрузку  $Q$ , изменяющуюся от нуля до полной тепловой нагрузки  $\bar{Q}$ .

*Промежуточной тепловой нагрузкой* назовем поток теплоты, полученный холодным теплоносителем до достижения им промежуточной температуры  $T_- > T_-^{in}$ . Этот же поток теплоты в режиме противотока отдает

горячий теплоноситель при снижении его температуры от температуры  $T_+$ , соответствующей контакту с  $T_-$ , до конечной температуры  $\bar{T}_+$ . Ниже для краткости будем называть  $Q$  тепловой нагрузкой, а  $\bar{Q}$  – полной тепловой нагрузкой.

Связь между поверхностью контакта и тепловой нагрузкой имеет форму:

$$dQ = k(F)z(T_+(F), T_-(F))dF. \quad (3.148)$$

Постановка задачи о минимуме коэффициента теплопередачи при заданной полной тепловой нагрузке примет вид:

$$\bar{K} = \int_0^{\bar{F}} k(F)dF \rightarrow \min / \int_0^{\bar{F}} kz(T_+, T_-)dF = \bar{Q}. \quad (3.149)$$

При этом

$$\frac{dT_+}{dF} = -\frac{kz(T_+, T_-)}{W_+(F)}, \quad \frac{dT_-}{dF} = \frac{kz(T_+, T_-)}{W_-(F)}. \quad (3.150)$$

Здесь  $W_+, W_-$  – теплоемкости потоков.

Если режим контактирования противоточный, то знак минус в первом равенстве следует заменить на плюс и наклон кривых  $T_+(F), T_-(F)$  окажется положительным. Ниже предполагается, что режим противоточный, т.е.:

$$\frac{dT_-}{dQ} \geq 0, \quad \frac{dT_+}{dQ} \geq 0. \quad (3.151)$$

Преобразуем поставленную задачу, перейдя в качестве аргумента от поверхности контакта  $F$  к тепловой нагрузке  $Q$ , что существенно упростит решение. Возможность такого перехода связана с тем, что в силу положительности потока теплообмена эти две переменные монотонно зависят друг от друга.

Выразим из равенства (3.148)  $dF$  через  $dQ$  и, подставив в условия задачи (3.149), получим:

$$\bar{K} = \int_0^{\bar{Q}} \frac{dQ}{z(T_+, T_-)} \rightarrow \min, \quad (3.152)$$

$$\frac{dT_+}{dQ} = \frac{1}{W_+(Q)}, \quad \frac{dT_-}{dQ} = \frac{1}{W_-(Q)}, \quad (3.153)$$

$$W_+^{max}(Q) \leq W_+(Q) \leq W_+^{min}(Q), \quad W_-^{max}(Q) \leq W_-(Q) \leq W_-^{min}.$$

Ограничение на полную тепловую нагрузку в (3.149) при таком переходе учтено выбором верхнего предела интегрирования в преобразованной задаче. Отметим, что условия (3.153) не зависят от кинетики теплообмена, а связаны лишь с изменениями теплоемкостей. Форма кинетики входит только в критерий оптимальности.

Условия оптимальности задачи (3.152), (3.153) вытекают из принципа максимума Понтрягина [163]. Функция Гамильтона для невырожденного решения примет форму:

$$H = -\frac{1}{z(T_+, T_-)} + \psi_+ \frac{1}{W_+(Q)} + \psi_- \frac{1}{W_-(Q)}.$$

На оптимальном решении существуют такие функции  $\psi_+, \psi_-$ , удовлетворяющие уравнениям

$$\frac{d\psi_j}{dQ} = -\frac{\partial H}{\partial T_j} = \frac{1}{z^2} \frac{\partial z}{\partial T_j}, \quad j = +, -, \quad (3.154)$$

что функция Гамильтона максимальна по  $W_+(Q)$  и по  $W_-(Q)$ .

В силу свойств (3.146) температурного множителя  $\frac{d\psi_+}{dQ} > 0, \frac{d\psi_-}{dQ} < 0$ , значит, первая из этих функций монотонно растет и может изменить знак лишь один раз с минуса на плюс, а вторая монотонно уменьшается и может изменить знак только с плюса на минус. Так что теплоемкость горячего потока, если решение переключательное, доставляет максимум  $H$ , если она принимает максимальное значение при малых и минимальное при больших значениях тепловой нагрузки. Для холодного потока, наоборот, теплоемкость, если оптимальное решение переключательное, при малых значениях тепловой нагрузки должна быть на верхней, а при больших на нижней границе своих допустимых значений. При этом переключение того и другого единственно.

Пусть температуры горячего потока на входе  $T_+^{in}$  и на выходе  $T_+^{out}$  фиксированы,  $T_+^{in} > T_+^{out}$ . В предположении противотока первая температура соответствует полной тепловой нагрузке, а вторая – нулевому ее значению. Из принципа максимума следует, что оптимальное изменение температуры горячего потока должно лежать на верхней границе множества ее значений. Она определяется решением уравнений:

$$\frac{dT_+}{dQ} = \frac{1}{W_+^{min}(Q)}, \quad T_+(0) = T_+^{out}, \quad Q \leq Q_{+r}, \quad (3.155)$$

$$\frac{dT_+}{dQ} = \frac{1}{W_+^{max}(Q)}, \quad Q \geq Q_{+r}, \quad T_+(\bar{Q}) = T_+^{in}. \quad (3.156)$$

Здесь точка переключения  $Q_{+r}$  соответствует пересечению участков границы, соответствующих минимальному и максимальному значению теплоемкостей.

Аналогично для холодного потока из точек, соответствующих температурам на входе и выходе, строят нижнюю границу значений  $T_-(Q)$ , состоящую из начального участка, где теплоемкость соответствует своему максимальному значению, и конечного участка, на котором теплоемкость потока минимальна. Пересечение этих границ определяет точку переключения  $Q_{-r}$  (см. рис. 3.13). Пунктиром показаны профили температур при обратном выборе порядка изменения теплоемкостей.

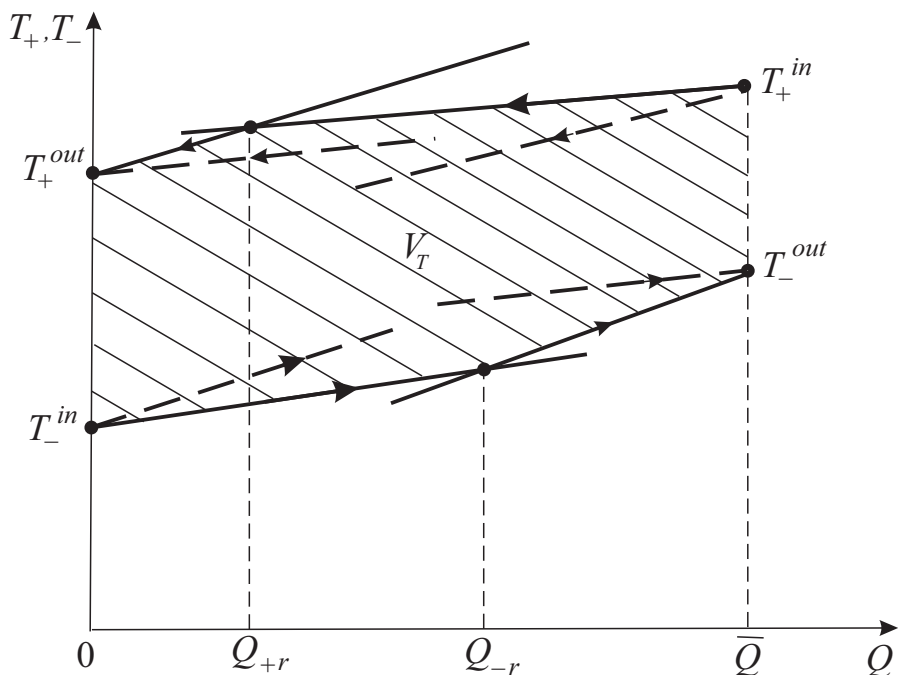


Рис. 3.13. Температурное множество для двухпоточного теплообменника

Таким образом, для любой формы зависимости теплового потока от контактирующих температур, имеющей вид (3.146), оптимальное решение задачи о минимуме коэффициента теплопередачи для двухпоточного теплообменника одинаково. На этом решении температура горячего потока лежит на своей верхней границе, а температура холодного на своей нижней границе. Форма этих границ зависит от температур потоков на входе и на выходе теплообменника и ограничений, наложенных на значения их теплоемкостей. Так как теплоемкость потока равна произведению его расхода на удельную теплоемкость, то управляющей переменной может являться расход, если его можно изменять в заданных пределах. Если температура потока на выходе не фиксирована, то при построении решения для холодного потока ее нужно выбирать минимальной, а для горячего – максимальной.

Множество, лежащее между верхней границей температуры горячего и нижней границей температуры холодных потоков, будем называть *температурным множеством* и обозначать через  $V_T$ . Температурное множество на рис. 3.13 заштриховано.

Теплоемкости могут зависеть от тепловой нагрузки или от температуры соответствующего потока. Если эта зависимость однозначна, то граница определена только одной из температур: температурой потока на входе или его температурой на выходе. Вторая граничная температура (для опреде-

ленности соответствующая  $\overline{Q}$ ) определена решением уравнения:

$$\frac{dT_j}{dQ} = \frac{1}{W_j(T_j)}, \quad T_j(0) = T_j^\nu, \quad j = - \Rightarrow \nu = in, \quad j = + \Rightarrow \nu = out. \quad (3.157)$$

Примером может служить поток, поступающий в систему в форме жидкости, а покидающий ее в форме перегретого пара, у которого теплоемкость зависит от температуры и при температуре кипения сколь угодно велика.

Значение  $\overline{K}^*$  определено температурным множителем  $z(T_+, T_-)$ . Его рассчитывают после подстановки граничных температур множества  $V_T$  в интеграл (3.146).

## Многопоточные системы теплообмена

### Постановка задачи и последовательность решения

Пусть в систему поступает  $m$  горячих и  $n$  холодных потоков. Каждый поток характеризуется несколькими параметрами: температурой на входе, температурой на выходе, теплоемкостью. Некоторые из этих параметров фиксированы, некоторые свободны или могут изменяться в определенных пределах. Нужно выбрать эти свободные параметры так, чтобы система имела минимальный суммарный коэффициент теплопередачи  $\overline{K}$  при дополнительных условиях, наложенных на систему в целом, например, заданной суммарной тепловой нагрузке. Задача предполагает оптимальный выбор контактирующих потоков (структура системы, состоящей из двухпоточных теплообменников), их температур и теплоемкостей, распределение между двухпоточными ячейками найденного минимального коэффициента теплопередачи. Гидродинамический режим в каждой ячейке априори примем противоточным.

Далее:

- По характеристикам потоков создаем двухпоточный теплообменник, который имеет тот же коэффициент теплопередачи  $\overline{K}$ , что и многопоточная система.

- Для этого «эквивалентного» теплообменника строим температурное множество и решаем задачу о минимуме коэффициента теплопередачи.

- Синтезируем систему двухпоточных теплообменников таким образом, чтобы были выполнены «условия эквивалентности», а значит, эта система имела минимальный суммарный коэффициент теплопередачи.

### Эквивалентность двух и многопоточной систем

Для того чтобы применить результаты, полученные для двухпоточного теплообменника, к многопоточным системам, введем понятия эквивалентного горячего и холодного потоков и покажем, как через характеристики этих потоков выразить коэффициент теплопередачи и текущую тепловую нагрузку многопоточной системы.

Отметим, что фактически переход к эквивалентному двухпоточному теплообмену используют и в так называемом пинч-анализе [56], [57], на

основе интуитивных соображений, без какого – либо обоснования и без постановки задачи синтеза.

Введем понятие *эквивалентного потока*: эквивалентным холодным (горячим) потоком назовем поток, теплоемкость которого при каждой его температуре равна сумме теплоемкостей холодных (горячих) потоков, имеющих ту же температуру.

Температура  $T_+(Q)$  эквивалентного горячего потока на входе в двухпоточную систему равна самой высокой из входных температур горячих потоков, температура этого потока на выходе из системы равна самой низкой из выходных температур горячих потоков:

$$T_+(\bar{Q}) = \max_{i+} T_{i+}^{in}, \quad T_+(0) = \min_{i+} T_{i+}^{out}, \quad i+ = 1, \dots, m. \quad (3.158)$$

Аналогично для эквивалентного холодного потока:

$$T_-(\bar{Q}) = \max_{i-} T_{i-}^{out}, \quad T_-(0) = \min_{i-} T_{i-}^{in}, \quad i- = 1, \dots, n. \quad (3.159)$$

Теплоемкости эквивалентных потоков

$$W_+(T_+) = \sum_{i+} W_{i+}(T_+), \quad W_-(T_-) = \sum_{i-} W_{i-}(T_-)$$

изменяются с изменением температуры или тепловой нагрузки как из-за изменения теплоемкости каждого из составляющих их потоков, так и из-за изменения числа содержащихся в них при этой температуре потоков в силу того, что каждый из составляющих потоков имеет различные температуры на входе и на выходе из системы.

Если хотя бы один составляющий поток изменяет свое фазовое состояние, то при температуре кипения (конденсации) теплоемкость эквивалентного потока сколь угодно велика, а значит, зависимость его температуры от текущей тепловой нагрузки имеет горизонтальный участок, равный произведению расхода на теплоту парообразования  $g_i r_i$ .

Все свободные, подлежащие оптимальному выбору параметры потоков подлежат выбору и в эквивалентной системе.

**О п р е д е л е н и е:** две теплообменные системы эквивалентны, если у них температуры потоков на входе и на выходе связаны условиями (3.158), (3.159), одинаковы полные тепловые нагрузки  $\bar{Q}$  и суммарные коэффициенты теплопроводности  $\bar{K}$ .

Далее будем считать фиксированными входные температуры у тех потоков (холодных или горячих), число которых меньше (для определенности пусть это будут холодные потоки).

— Запишем условия, при которых двухпоточная система эквивалентна системе, состоящей из двухпоточных теплообменников, в каждый из которых поступает один холодный поток.

— Решим задачу о минимальном коэффициенте теплопередачи для двухпоточной системы, построив границы ее температурного множества  $V_T$ .

— Выберем параметры многопоточной системы (тепловые нагрузки, коэффициенты теплопередачи, теплоемкости управляемых потоков) так, чтобы она была эквивалентна двухпоточной системе с минимальным  $\bar{K}$ .

#### Изменение температуры эквивалентного холодного потока

Температура эквивалентного холодного потока  $T_{-}(Q)$  отвечает условиям:

$$\frac{dT_{-}}{dQ} = \frac{1}{W_{-}(Q)} = \frac{1}{\sum_{i-} W_{i-}(T_{i-})}. \quad (3.160)$$

В этом выражении теплоемкости холодных потоков  $W_{i-}(T_{i-}) = \frac{1}{dT_{i-}/dQ_{i-}}$  равны нулю при  $T_{i-} < T_{i-}^{in}$  и при  $T_{i-} > T_{i-}^{out}$ .

Зависимость  $T_{-}(Q)$  представляет собой непрерывную кусочно-линейную на участках постоянства теплоемкости функцию. В каждой из точек излома температура  $T_{-}(Q)$  либо равна температуре кипения одного из потоков, либо температуре на входе или на выходе из системы одного из холодных потоков. В последнем случае абсциссы точек излома обозначим как  $Q_{i-}^{in}$  и  $Q_{i-}^{out}$ .

**Д о к а з а т е л ь с т в о:** для любого закона изменения температуры горячего потока  $T_{+}(Q) > T_{-}(Q)$  расчетная двухпоточная система эквивалентна многопоточной, состоящей из  $N$  теплообменников, в каждом из которых  $i-$  холодный поток контактирует с  $i+$  горячим, при условиях:

— Температуры контактирующих потоков  $T_{i+}(Q), T_{i-}(Q)$  в каждом  $i$ -м теплообменнике совпадают с температурами эквивалентных потоков на интервале контакта  $Q_{i-}^{in} \leq Q \leq Q_{i-}^{out}$ . Это означает, что температуры потоков на входе в теплообменник должны быть равны температурам эквивалентных потоков  $T_{+}(Q_{i-}^{out}), T_{-}(Q_{i-}^{in})$ , а теплоемкости потоков на всем интервале контакта должны относиться друг к другу так же, как теплоемкости эквивалентных потоков:

$$\frac{W_{i+}}{W_{i-}} = \frac{dT_{i-}}{dT_{i+}} = \frac{W_{+}}{W_{-}}. \quad (3.161)$$

— Каждый теплообменник является противоточным с полной тепловой нагрузкой:

$$\bar{Q}_i = \int_{T_{i-}^{in}}^{T_{i-}^{out}} W_{i-}(T_{i-}) dT_{i-} + g_{i-} r_{i-}. \quad (3.162)$$

**Д о к а з а т е л ь с т в о:** полная тепловая нагрузка в предположении, что давление в системе мало изменяется, равна:

$$\bar{Q} = \int_{T_{-}^{in}}^{T_{-}^{out}} \sum_{i-} W_{i-}(T_{i-}) dT_{i-} + \sum_{i-} g_{i-} r_{i-} = \sum_{i-} \bar{Q}_{i-}, \quad (3.163)$$

так как  $dT_{-} = dT_{i-}$ . Если  $i-$  поток не испаряется, то слагаемое  $g_{i-} r_{i-}$  равно нулю.

Температурные профили в теплообменниках и в эквивалентной системе, а значит, и зависящие от них температурные множители одинаковы ( $z_{i-}(T_{i+}, T_{i-}) = z(T_+, T_-)$ ), так что коэффициент теплопередачи в соответствии с (3.152) равен:

$$\bar{K} = \int_0^{\bar{Q}} \frac{dQ}{z(T_+, T_-)} = \int_0^{\bar{Q}} \frac{\sum_{i-} dQ_{i-}}{z(T_+, T_-)} = \sum_{i-} \int_{Q_{i-}^{in}}^{Q_{i-}^{out}} \frac{dQ_{i-}}{z_{i-}(T_{i+}, T_{i-})} = \sum_{i-} \bar{K}_{i-}. \quad (3.164)$$

Здесь  $dQ_{i-} = dQ \frac{W_{i-}}{W_-}$ .

Таким образом, утверждение о термодинамической эквивалентности доказано.

**С л е д с т в и е.** Если найдены профили температур эквивалентных потоков, для которых коэффициент теплопередачи в двухпоточной системе минимален, а в многопоточной системе выполнены условия эквивалентности (3.161), (3.163), то коэффициент теплопередачи в этой системе минимален.

Постановка и результаты решения рассмотренной выше задачи о минимуме необратимости двухпоточной системы в полной мере относятся к системе с эквивалентными потоками и определяют минимальное значение коэффициента теплопроводности в многопоточной системе, если теплообмен в каждом из двухпоточных теплообменников организован так, что отношение теплоемкостей потоков в нем равно отношению теплоемкостей эквивалентных потоков, а температуры потоков на его входе равны температурам эквивалентных потоков, полученным в результате решения задачи (3.152).

## Синтез системы двухпоточных теплообменников

Решение задачи о построении границ температурного множества для случая двухпоточной системы, эквивалентной многопоточной, имеет некоторые особенности, на которых остановимся подробнее.

### Распределение теплоемкостей и расчет температур на выходе для эквивалентных потоков

При решении задачи (3.152) было указано, что если температуры потоков на выходе не фиксированы, то для построения границ температурного множества  $V_T$  следует выбирать свободные параметры так, чтобы эти температуры оказались минимальными для холодного и максимальными для горячего потоков.

В эквивалентной системе при заданных суммарной теплоемкости и тепловой нагрузке потоков можно их перераспределять между составляющими их потоками и тем самым влиять на температуры эквивалентных потоков на выходе. При таком распределении увеличению выходной температуры одного из составляющих потоков сопутствует уменьшение температуры другого. В силу условий (3.158), (3.159) минимум температуры эквивалентного холодного потока соответствует минимуму максимальной

по  $i$ – выходной температуры. Требование минимума максимального значения выполнено, когда температуры на выходе одинаковы. То же относится к температурам горячих потоков. Если их можно изменять, перераспределяя тепловые нагрузки, то это распределение должны быть таким, чтобы минимальная по  $i$ + температура  $T_{i+}^{out}$  была максимальной, т.е. одинакова для тех потоков, у которых она не фиксирована.

Конкретизируем эти условия на примере горячих потоков (для холодных процедура совершенно аналогична).

Упорядочим горячие потоки по величине их температуры на входе, так что  $T_{i+}^{in} > T_{(i+1)+}^{in}$ . При этом поток, изменяющий свое фазовое состояние, представим как три расчетных потока: охлаждающийся перегретый пар, конденсирующийся насыщенный пар и жидкость, охлаждающаяся от температуры кипения до температуры на выходе. При таком разбиении входной температурой жидкости и выходной температурой пара является температура конденсации потока.

Температура эквивалентного горячего потока на выходе из системы равна минимальной из выходных температур горячих потоков. Максимум этого минимального значения достигается тогда, когда тепловая нагрузка между потоками распределена так, что их температура на выходе  $T_{+}^{out}$  одинакова для всех  $m$  горячих потоков. В предположении постоянства давления запишем условие теплового баланса для горячих потоков:

$$\sum_{i+} W_{i+} (T_{i+}^{in} - T_{+}^{out}) + \sum_j g_{j+} r_j 0,5 [\text{sign}(T_{bj} - T_{+}^{out}) + 1] = \bar{Q}_{+} (T_{+}^{out}) = \bar{Q}. \quad (3.165)$$

В этом уравнении для  $T_{+}^{out}$  первое слагаемое в левой части — разность энтальпий на входе и на выходе из системы для потоков, не изменяющих свое фазовое состояние, второе слагаемое — разность энтальпий конденсирующихся потоков. В нем отличны от нуля только те составляющие, для которых  $(T_{bj} - T_{+}^{out}) > 0$ .

В простейшем случае, когда конденсирующиеся потоки отсутствуют, уравнение (3.165) легко решается:

$$T_{+}^{out} = \frac{\sum_{i+=1}^m W_{i+} T_{i+}^{in} - \bar{Q}}{\sum_{i+=1}^m W_{i+}}. \quad (3.166)$$

Левая часть уравнения (3.165)  $Q_{+}(T_{+}^{out})$  представляет собой *теплоотдачу горячих потоков*. С ростом температуры  $T_{+}^{out}$  эта теплоотдача монотонно уменьшается, испытывая скачки при температурах конденсации, так что решение этого уравнения единственно. Если решению соответствует температура конденсации, то при этой температуре левая часть уравнения (3.165) пересекает линию  $\bar{Q}$  с полной или частичной конденсацией потока насыщенного пара.

#### Определение состава потоков, участвующих в теплообмене

Набор используемых в системе горячих потоков подлежит выбору. В этот набор включают потоки, температура которых на входе в систему превышает значение  $T_{+}^{out}$ , найденное в результате решения уравнения (3.165).

Если полученное значение  $T_+^{out}$  больше, чем минимальная температура холодного потока на входе в систему  $T_-(0)$ , то система может быть синтезирована, в противном случае в ее состав требуется ввести дополнительные горячие потоки.

Тепловые нагрузки каждого  $i+$  горячего потока выбирают по формуле:

$$\bar{Q}_{i+} = H_{i+}^{in} - H_{i+}^{out}, \quad (3.167)$$

где  $H_{i+}$  — энтальпия на входе и на выходе горячего потока, зависящая от того, меняется ли его температура при охлаждении либо он полностью или частично конденсируется (см. (3.165)).

#### Построение границ температурного множества

Как только состав потоков и распределение теплоемкостей (расходов) их составляющих найдено, определена и зависимость теплоемкости каждой составляющей эквивалентного потока, а значит, и их суммы от тепловой нагрузки. Построение верхней границы начинается с температуры  $T_+(\bar{Q}) = T_{1+}^{in}$  самого горячего потока. По мере уменьшения температуры эквивалентного потока с уменьшением  $Q$  к первому потоку присоединяют второй, третий... горячие потоки с их теплоемкостями. Решение уравнения

$$\frac{dT_+}{dX} = -\frac{1}{W_+(X)}, \text{ где } X = \bar{Q} - Q, \quad (3.168)$$

является верхней границей  $V_T$ .

Аналогично для холодного эквивалентного потока решение уравнения

$$\frac{dT_-}{dQ} = -\frac{1}{W_-(Q)}, \quad T_-(0) = T_{1-}^{in}, \quad (3.169)$$

где  $T_{1-}^{in}$  — самая низкая температура холодных потоков на входе в систему, является нижней границей  $V_T$ .

Построенные границы температурного множества позволяют для каждой температуры потока  $T_-(Q)$  и теплоемкости  $W_-(Q)$  найти соответствующую ей температуру  $T_+(Q)$  и теплоемкость  $W_+(q)$  эквивалентного горячего потока, а также вычислить суммарный минимальный коэффициент теплопередачи многопоточной системы после подстановки этих температур в (3.164).

#### Выбор параметров двухпоточных теплообменников

Реализация многопоточной системы, соответствующей расчетной двухпоточной, предполагает синтез структуры двухпоточных теплообменников, выбор для каждого из них тепловой нагрузки  $\bar{Q}_i$ , температур и теплоемкостей контактирующих потоков, а также коэффициента теплопередачи так, чтобы эквивалентные потоки для этой системы имели те же характеристики, что и для расчетной двухпоточной. Для краткости каждый двухпоточный теплообменник будем называть *ячейкой*.

По условию эквивалентности (3.161) теплоемкости горячего потока, определяющая его расход, для каждого значения температуры тепловой нагрузки  $Q$  равна:

$$W_{i+}(Q) = W_+(Q) \frac{W_{i-}(Q)}{W_-(Q)}. \quad (3.170)$$

Если холодный поток испаряется при температуре  $T_{ib-} = T_-$ , то теплоемкость контактирующего с ним в двухпоточной ячейке горячего потока на участке испарения равна  $W_+(Q)$ , так как дробь в выражении (3.170) равна единице. Совершенно аналогично, на участке, когда горячий поток конденсируется, теплоемкость контактирующего с ним холодного потока равна  $W_-(Q)$ .

Коэффициент теплопроводности  $i$ -го теплообменника  $\bar{K}_{i-}$  вычисляют по формуле (3.164) как:

$$\bar{K}_{i-} = \int_{Q_{i-}^{in}}^{Q_{i-}^{out}} \frac{W_{i-} dQ}{W_- z(T_+, T_-)}. \quad (3.171)$$

### Последовательность синтеза

1. Задают исходные параметры системы, указав температуры потоков на входе и на выходе (некоторые из последних могут быть свободны), фазовое состояние, теплоемкости. Если поток испаряется, то указаны его температура кипения, расход и теплота парообразования, и он может рассматриваться как три потока.

2. Рассчитывают суммарную тепловую нагрузку системы  $\bar{Q}$  и находят распределение тепловых нагрузок и теплоемкостей потоков по условию равенства друг другу не фиксированных выходных температур. Находят значения температур на выходе.

3. Строят верхнюю и нижнюю границы  $V_T$  и рассчитывают минимальный суммарный коэффициент теплопередачи по формуле (3.164). Интеграл в (3.164) вычисляют на интервалах, для которых теплоемкости эквивалентных потоков постоянны — *интервалах однородности*.

Для ньютоновской кинетики и  $\nu$ -го интервала, на котором теплоемкости обоих потоков постоянны, прирост коэффициента теплопередачи равен

$$\begin{aligned} \Delta K_\nu &= \int_{Q_b}^{Q_e} \frac{dQ}{T_+(Q) - T_-(Q)} = \\ &= \int_{Q_b}^{Q_e} \frac{dQ}{T_+(Q_b) - T_-(Q_b) + (Q - Q_b)(\frac{1}{W_{\nu+}} - \frac{1}{W_{\nu-}})} = \bar{W}_\nu \ln \frac{\Delta T_\nu + \frac{Q_e - Q_b}{W_\nu}}{\Delta T_\nu}; \\ \Delta K_\nu &= \frac{Q_e - Q_b}{\Delta T_\nu} \text{ при } W_{\nu-} = W_{\nu+}. \end{aligned} \quad (3.172)$$

Здесь  $\Delta T_\nu = T_{\nu+}(Q_b) - T_{\nu-}(Q_b)$ ,  $\bar{W}_\nu = \frac{W_{\nu-} W_{\nu+}}{W_{\nu-} - W_{\nu+}}$ .

4. Для того чтобы система двухпоточных ячеек была эквивалентна расчетной двухпоточной, в каждой ячейке отношение теплоемкостей потоков должно быть таким же, как отношение теплоемкостей эквивалентных потоков; гидродинамика ячейки соответствовала противотоку, а температуры потоков на входе в ячейку были равны температурам эквивалентных потоков, для соответствующих значений тепловой нагрузки.

Температуру горячего потока на входе в каждую ячейку выбирают равной температуре эквивалентного горячего потока, соответствующей  $T_{i-}^{out}$ , а его теплоемкость (расход) выбирают так, чтобы отношение теплоемкостей горячего и холодного потоков в ячейке было равно отношению теплоемкостей эквивалентных потоков для  $T_-(Q) = T_{i-}^{out}$ .

5. Для каждого потока, например холодного, известны его теплоемкость  $W_{i-}$ , температуры на входе и на выходе из теплообменника, а значит, и тепловая нагрузка соответствующей ячейки

$$\bar{Q}_i = (T_{i-}^{out} - T_{i-}^{in})W_{i-}.$$

Если теплоемкость эквивалентного горячего потока  $T_+(Q)$  на интервале контакта увеличивается за счет включения в него дополнительных потоков, то и в ячейку вводится дополнительно горячий поток с таким расходом, чтобы отношение теплоемкостей стало равно их отношению для эквивалентных потоков.

6. Если два холодных потока кипят при одной и той же температуре, то горячий поток так распределяют между ячейками с кипением, чтобы его температуры на выходе из ячеек были одинаковы, т.е. распределяют общую теплоемкость эквивалентного потока пропорционально тепловой нагрузке каждой из ячеек. Аналогично для конденсации двух горячих потоков при одинаковой температуре.

Сложность синтезируемой системы можно охарактеризовать числом  $N$  простых двухпоточных теплообменников, в каждом из которых теплоемкости контактирующих потоков постоянны. Каждый  $i$ -й поток входит в состав эквивалентного потока в начальной точке  $Q_i$  некоторого  $\nu$ -о интервала однородности, а покидает систему в конечной точке  $\nu + k_i$ -го интервала. Общее число двухпоточных ячеек

$$N = \min \left( \sum_{i=1}^n (k_{i-} + 1); \sum_{i=1}^m (k_{i+} + 1) \right), k_{i-}, k_{i+} = 0, 1, \dots, M - 1. \quad (3.173)$$

Оно растет с увеличением общего числа  $M$  интервалов однородности.

### Пример

Рассмотрим систему теплообмена с тремя холодными и двумя горячими потоками. Для холодных потоков фиксированы следующие параметры.

— Первый поступает в форме жидкости с температурой  $T_{1-}^{in} = 300$  К и теплоемкостью  $W_{1-}^l = 4.2$  КВт/К, нагревается до температуры кипения  $T_b = 373$  К,  $r = 225,8$  КВт/К, а затем перегревается и покидает систему в форме парового потока с теплоемкостью  $W_{1-}^v = 2$  КВт/К и температурой  $T_{1-}^{out} = 423$  К.

— Второй и третий потоки поступают в систему и покидают ее в форме жидкости с параметрами:

$$T_{2-}^{in} = 310\text{ К}, T_{2-}^{out} = 360\text{ К}, W_{2-} = 5\text{ КВт/К};$$

$$T_{3-}^{in} = 373K, T_{3-}^{out} = 450K, W_{2-} = 3\text{КВт/К}.$$

Параметры двух горячих потоков:

— Перегретый пар с температурой  $T_{1+}^{in} = 500\text{ К}$ , расходом  $1\text{ кг/с}$ , теплотой конденсации  $r_+ = 1000\text{ КВт/кг}$ , теплоемкостью  $W_s = 2,5\text{ КВт/К}$ .

— Поток жидкости с температурой  $T_{2+}^{in} = 400\text{ К}$  и теплоемкостью  $W_l = 20\text{ КВт/К}$ .

Следуя изложенному выше алгоритму, синтезируем теплообменную систему с минимальным суммарным коэффициентом теплопередачи.

1. Полная тепловая нагрузка системы  $\bar{Q} = 1113,4\text{ КВт}$  определена холодными потоками и рассчитана как:

$$\bar{Q} = 4.2(373 - 300) + 2(423 - 373) + 225.8 + 5(360 - 310) + 3(450 - 373).$$

Зависимость температуры эквивалентного холодного потока от тепловой нагрузки  $T_-(Q)$  (нижняя граница множества  $V_T$ ) представляет собой кусочно-линейную непрерывную функцию, наклон которой на каждом участке равен  $1/\sum_{i-} W_{i-}$ , где сумма берется по всем потокам, входящим в эквивалентный на этом участке. Получим:

$$\begin{aligned} T_-(Q) &= 300 + Q/4, 2 \text{ при } 0 \leq Q \leq 42; 310 + (Q - 42)/9, 2 \text{ при } 42 \leq Q \leq 502; \\ &360 + (Q - 502)/4, 2 \text{ при } 502 \leq Q \leq 555; 373 \text{ при } 555 \leq Q \leq 782; \quad (3.174) \\ &373 + (Q - 782)/5 \text{ при } 782 \leq Q \leq 1032; 373 + (Q - 1032)/3 \text{ при } 1032 \leq Q \leq 1113. \end{aligned}$$

Эта граница показана на рис. 3.14.

2. Верхняя граница  $V_T$  рассчитана аналогично. Здесь температуры горячих потоков на выходе свободны, а следовательно, тепловая нагрузка между ними должна быть распределена так, чтобы они оказались одинаковы.

Предположим, что теплоотдача двух потоков с самой высокой температурой на входе без конденсации обеспечит нужную тепловую нагрузку. Найдем по формуле (3.166)

$$T_+^{out} = \frac{2,5 \times 500 + 20 \times 400 - 1113,4}{22,5} = 361,6.$$

Эта температура ниже температуры конденсации, так что сделанное предположение неверно. Поэтому нужно принять  $T_+^{out} = 373$  и по уравнению (3.165) подсчитать долю  $x$  насыщенного пара, которую нужно сконденсировать. Получим  $x = 0,256$ .

3. Температура  $T_+^0(Q)$  эквивалентного горячего потока равна (верхняя граница температурного множества):

$$\begin{aligned} T_+(Q) &= 373 \text{ при } 0 \leq Q \leq 256; 373 + Q/22,5 \text{ при } 256 \leq Q \leq 863,4; \\ &400 + Q/2,5 \text{ при } 863,4 \leq Q \leq 1113,4. \end{aligned} \quad (3.175)$$

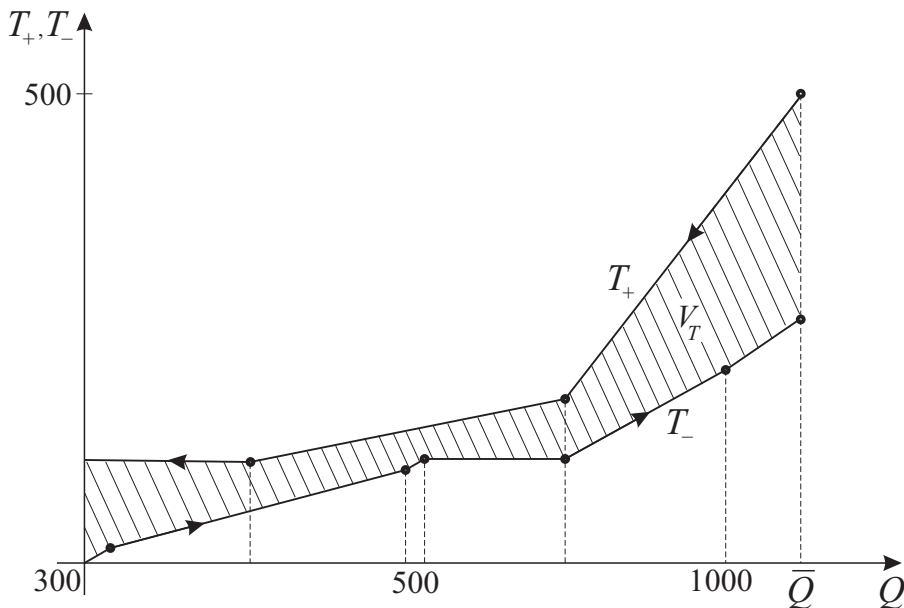


Рис. 3.14. Границы температурного множества

Ее график показан на рис. 3.14. Поток конденсата использовать в теплообменной системе нецелесообразно.

4. Найдем границы интервалов однородности  $Q_1, Q_2, \dots, Q_7$  графиков эквивалентных температур. На каждой из этих границ меняется теплоемкость одного из потоков (см. таблицу). В этой же таблице приведены для каждого интервала однородности теплоемкости потоков, разницы температур потоков для начальной точки интервала и рассчитанные по формуле (3.172) приросты коэффициента теплопроводности  $\Delta K_\nu$ . Минимально-возможное его значение  $K_{min} = \sum_{\nu} \Delta K_\nu = 47,8 \text{ кВт/К}$ .

5. На рис. 3.15 изображена структура синтезированной системы, на входе и на выходе потоков обозначены их температуры. Заштрихованные кружки соответствуют объединению, а светлые — разделению горячих потоков.

6. Для того чтобы найти теплоемкости горячих потоков и прирост коэффициента теплопроводности в  $j$ -ом теплообменнике для  $\nu$ -го интервала однородности  $\Delta K_{j\nu}$ , нужно теплоемкость эквивалентного горячего потока и величину  $\Delta K_\nu$  умножить на отношение теплоемкости холодного потока, контактирующего с ним  $W_{j\nu-}$ , к теплоемкости эквивалентного  $W(Q)$  на этом интервале.

Таким образом, найдены значения теплоемкостей потоков и коэффициентов теплопроводности каждого из двухпоточных теплообменников  $K_1 = 32, K_2 = 12,9, K_3 = 2,9 \text{ кВт/К}$ .

Таблица 3.3. Данные для расчета многопоточной теплообменной системы

$\nu$	$Q_{b\nu} \dots Q_{l\nu}$	$W_{\nu-}$	$W_{\nu+}$	$\Delta T_{b\nu}$	$\Delta K_{\nu}$	$\frac{W_{1\nu-}}{W_{\nu-}}$	$\frac{W_{2\nu-}}{W_{\nu-}}$	$\frac{W_{3\nu-}}{W_{\nu-}}$
1	0...42	4.2	$\infty$	75	0.62	1.0	0	0
2	42...256	9.2	$\infty$	63	9.3	4.2/9.2	5/9.2	0
3	256...502	9.2	22.5	40	14.4	4.2/9.2	5/9.2	0
4	502...555	4.2	22.5	24	2.3	1.0	0	0
5	555...863	$\infty$	22.5	13.4	15.8	1.0	0	0
6	863...1032	5.0	2.5	27	4.1	3/5	0	2/5
7	1032...1113	3.0	2.5	60.8	1.3	0	0	1.0

Систему можно упростить, уменьшив число интервалов однородности, за счет некоторого увеличения  $K_{min}$ . Из профилей температур, показанных на рис. 3.14, видно, что, уменьшив на 10К входную и увеличив на 13К выходную температуру второго из холодных потоков, можно уменьшить число интервалов однородности с семи до пяти без существенного увеличения коэффициента теплопередачи.

### 3.6. Системы отопления с общим теплоносителем

Наиболее часто используют системы отопления с теплоносителем, имеющим на входе температуру  $T_v$  и распределяющимся по радиаторам, находящимся в каждом из отапливаемых помещений (камер). Такая система представляет собой частный случай теплообменной системы. Рассмотрим ее оптимальную организацию и предельные возможности.

Практически ту же постановку и аналогичное решение имеет задача кондиционирования здания, когда заданные температуры камер не выше температуры окружающей среды. Для определенности далее рассмотрена первая из этих постановок.

Поток теплоты, подаваемой в каждую камеру, зависит от температуры теплоносителя и площади (коэффициента) теплообмена воздуха в камере с радиатором. Общая площадь теплообмена ограничена, а суммарный поток теплоты зависит только от заданной конфигурации температурного поля и температуры окружающей среды. Подача тепла в системах отопления осуществляется за счет подачи теплоносителя в радиаторы, расположенные во всех или некоторых камерах. Минимизации диссипации соответствует, как показано ниже, минимум температуры теплоносителя на входе в систему или при его фиксированной температуре минимум суммарной площади радиаторов.

При отоплении здания с использованием теплоносителя заданной температуры оптимальному выбору подлежит только распределение между камерами поверхностей контакта с теплоносителем.

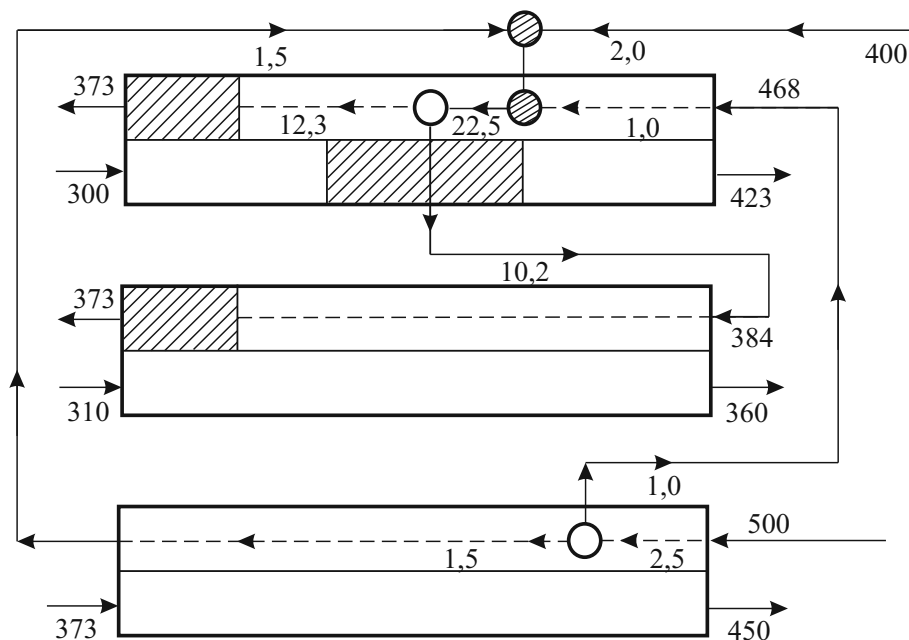


Рис. 3.15. Структура и параметры системы, имеющей  $K = K_{\min}$ . Теплоемкости потоков проставлены под стрелками, изображающими их направление.

### Математическая модель системы отопления. Основные допущения

Будем рассматривать систему, состоящую из  $n$  помещений (камер), каждая из которых характеризуется температурой  $T_i$  ( $i = \overline{1, n}$ ), термодинамического резервуара (окружающей среды) с температурой  $T_0$  и бойлера, подающего в систему поток теплоносителя с расходом  $g$ , теплоемкостью  $C$ , а следовательно, с водяным эквивалентом  $W = gC$ . Температуру потока на входе в систему обозначим как  $T_v$  (рис. 3.16).

Будем предполагать, что потоки теплопереноса линейно зависят от разности температур, так что поток теплоты между  $i$ -ой и  $j$ -ой камерами имеет вид

$$q_{ij} = \alpha_{ij}(T_i - T_j), \quad i, j = 0, 1, \dots, n, \quad (3.176)$$

причем коэффициенты теплопереноса  $\alpha_{ij}$  для всех  $i$  от нуля до  $n$  заданы,  $\alpha_{ii} = 0$ ,  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ . Если камеры не контактируют друг с другом или не имеют наружных стен, соответствующий коэффициент теплопереноса равен нулю.

Первоначально будем считать все температуры  $T_i$  ( $i = \overline{0, n}$ ) заданными, причем при  $i > 0$   $T_i > T_0$  (задача отопления). Искомыми в задаче являются температуры радиаторов отопления  $u_i$ , а также коэффициенты

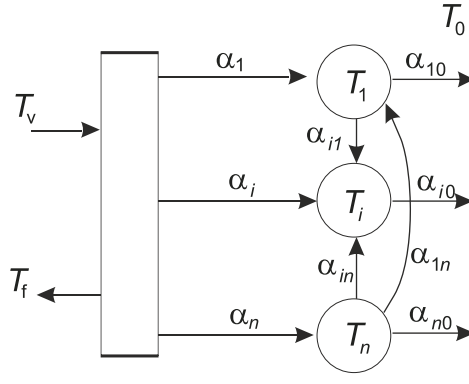


Рис. 3.16. Структура системы отопления

теплопередачи от теплоносителя к воздуху в каждой камере, пропорциональные поверхности радиаторов  $\alpha_i \geq 0$  ( $i = \overline{0, n}$ ) и связанные условием

$$\sum_{i=0}^n \alpha_i = \alpha, \quad (3.177)$$

где  $\alpha$  определяется суммарной поверхностью контакта теплоносителя со всеми отапливаемыми помещениями.

Оптимизацию будем проводить по минимуму производства энтропии  $\sigma$ , возникающего в процессе теплообмена с теплоносителем, найдя предварительно связь между этим показателем и характеристиками системы. Производство энтропии может быть найдено как сумма производства энтропии при теплообмене с радиаторами в каждой камере, теплообмене между камерами плюс производство энтропии при смешении потоков теплоносителя, если их температуры на входе в смеситель различны.

Другой путь вычисления  $\sigma$  состоит в использовании условий энтропийного баланса системы. При этом сумма потока энтропии, поступающего с теплоносителем,  $\sigma_w$ , производства энтропии в системе за счет теплообмена с теплоносителем и производства энтропии за счет теплообмена между камерами равна потоку энтропии, покидающему систему при обмене с внешней средой:

$$\sigma_0 = \sum_{i=1}^n \alpha_{i0} \frac{(T_i - T_0)}{T_i}.$$

Если температуру теплоносителя на выходе системы обозначить через  $T_f$ , то для несжимаемой жидкости поток энтропии, поступающий в систему,

$$\sigma_w = \int_{T_f}^{T_v} W \frac{dT}{T} = W \ln \frac{T_v}{T_f}.$$

Теплообмен между камерами сопровождается производством энтропии, равным

$$\sigma_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \frac{(T_j - T_i)^2}{T_i T_j}.$$

Здесь множитель  $1/2$  связан с тем, что производство энтропии при теплообмене между любыми двумя камерами входит в выражение для  $\sigma_k$  дважды.

Энтропийный баланс примет форму

$$\sigma_w + \sigma + \sigma_k = \sigma_0. \quad (3.178)$$

При фиксированных температурах камер и коэффициентах теплообмена  $\sigma_0$  и  $\sigma_k$  фиксированы. Уменьшению производства энтропии за счет теплообмена при фиксированном потоке теплоносителя соответствует уменьшение температуры теплоносителя на входе либо увеличение его температуры на выходе системы, а если эти температуры фиксированы, то уменьшение поверхности радиаторов.

**Формализация задачи.** Формализуем поставленную задачу, введя обозначение

$$q_i = \sum_{j=0}^n \alpha_{ij} (T_i - T_j), \quad i = \overline{1, n} \quad (3.179)$$

для суммарного потока теплоты от  $i$ -й камеры к ее окружению.

Потоки  $q_i$  в системах отопления заведомо неотрицательны, так что для того, чтобы выбранная конфигурация температур была реализуема, необходимо выполнение следующего условия (тепло может только подаваться):

$$q_i = \sum_{j=0}^n \alpha_{ij} (T_i - T_j) \geq 0, \quad i = \overline{1, n}. \quad (3.180)$$

Если для некоторой камеры поток  $q_i = 0$ , камеру называют *пассивной*, температура такой пассивной камеры по условию (3.179) равна

$$T_i^{\min} = \frac{\sum_{j=0}^n \alpha_{ij} T_j}{\sum_{j=0}^n \alpha_{ij}}. \quad (3.181)$$

Тепло в пассивные камеры не подается, так как температура в них поддерживается за счет теплообмена с другими камерами.

По условию теплового баланса поток теплоты, подаваемый в  $i$ -ю камеру:

$$q_i = \alpha_i (u_i - T_i) = W_i (T_v - T_{fi}) \geq 0 \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.182)$$

Здесь  $W_i$ ,  $T_v$  и  $T_{fi}$  — водяной эквивалент и температуры теплоносителя на входе и выходе нагревателя для  $i$ -й камеры.

**Допущения.** Будем предполагать, что:

— температурное поле в каждой камере однородно, считая тем самым, что перемешивание воздуха в ней достаточно интенсивно;

— температура стенок радиатора  $u_i$  мало меняется по его поверхности и может быть рассчитана по формуле

$$u_i = T_i + \frac{q_i}{\alpha_i}, \quad i = 1, \dots, n; \quad (3.183)$$

— обмен воздухом с окружающей средой пренебрежимо мал;  
 — удельный коэффициент теплоотдачи от радиаторов к воздуху, отнесенный к единице площади контакта, одинаков для всех камер.

## Распределение поверхностей контакта и нижняя граница производства энтропии. Идеальный случай

Условия минимальной диссипации многопоточных систем теплообмена приведены выше и сводятся к следующим требованиям:

— в каждой точке контакта греющих и нагреваемых потоков должны быть выполнены условия минимальной диссипации:

$$q^2(u_i, T_i) = \lambda \frac{\partial q}{\partial u_i} u_i^2, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.184)$$

где  $\lambda$  — константа;

— в системе не должно быть смесителей потоков с различающимися температурами (условие однородности смешения), температуры всех потоков теплоносителя на выходе должны быть одинаковы ( $T_{fi} = T_f$ ).

Для закона линейного теплопереноса относительно разности температур (3.176) из условия (3.184) следует, что отношение абсолютных температур воздуха к температуре поверхности радиатора должно быть одинаково для всех камер

$$\frac{T_i}{u_i} = m, \quad T_{fi} = T_f, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.185)$$

где  $m$  — положительная константа, меньшая единицы.

Общий расход теплоты фиксирован и равен

$$q = \sum_i \alpha_{i0}(T_i - T_0) = \sum_{i=1}^n \alpha_i(u_i - T_i), \quad (3.186)$$

так что температуры теплоносителя на входе и выходе связаны друг с другом как

$$T_v - T_f = \frac{q}{W}. \quad (3.187)$$

Для каждой камеры

$$q_i = \alpha_i(u_i - T_i) = \alpha_i T_i \frac{1 - m}{m}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.188)$$

При одинаковом удельном коэффициенте теплообмена значения  $\alpha_i$  определяются площадью радиаторов, которая в сумме ограничена. Выразив из условия (3.188) значения  $\alpha_i$  и просуммировав их, получим с учетом заданного общего значения  $\alpha$  оптимальное распределение поверхностей радиаторов

$$m = \frac{\alpha}{\alpha + \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{T_j}}, \quad \alpha_i = \alpha \frac{q_i/T_i}{\sum_{j=1}^n q_j/T_j}. \quad (3.189)$$

Минимальное производство энтропии  $\sigma^*$  с учетом того, что  $T_i/m = u_i \forall i$ , равно

$$\sigma^* = \sum_i \alpha_i (u_i - T_i) \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{u_i} \right) = \alpha \frac{(1-m)^2}{m}, \quad T_v > T_i \forall i. \quad (3.190)$$

Так как ни в одной системе производство энтропии не может быть меньше, чем  $\sigma^*$ , по условию (3.178) получим неравенство, выделяющее множество возможных значений суммарного водяного эквивалента и температуры теплоносителя на входе в систему

$$W \ln \frac{T_v}{T_v - q/W} \leq \sum_{i=1}^n \alpha_{i0} \frac{(T_i - T_0)}{T_i} - \sigma^* - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \frac{(T_j - T_i)^2}{T_i T_j}, \quad T_v > T_i \forall i. \quad (3.191)$$

Обозначим через  $Z$  правую часть этого неравенства и разрешим его относительно  $T_v$ . Получим

$$T_v \geq \frac{q e^{\frac{Z}{W}}}{W \left( e^{\frac{Z}{W}} - 1 \right)}, \quad T_v \geq u_i \forall i. \quad (3.192)$$

Правая часть этого неравенства соответствует минимально возможной температуре  $T_v$ , для которой можно реализовать систему отопления, удовлетворяющую ограничениям на суммарный коэффициент теплообмена и заданным температурам помещений. Реализуемы только те системы, значения  $T_v$  и  $W$  для которых соответствуют точкам, лежащим выше границы.

Чтобы удовлетворить приведенным выше условиям (3.189), (3.190), нужно оптимально распределять поверхности радиаторов, менять температуру теплоносителя на входе в каждую камеру и выбирать водяные эквиваленты так, чтобы поток теплоты, поступающий в нее, был заданным.

**Температуры части камер свободны.** В реальных системах отопления фиксированы температуры только у части помещений. В этом случае температуры остальных помещений (свободные температуры) нужно поддерживать на таком уровне, чтобы производство энтропии было минимально. При этом нужно учесть, что температура не может быть меньше своего минимального значения, определяемого условием (3.181), так как тепло от обогревателя можно только подавать.

Покажем, что минимуму диссипации соответствует минимальное значение  $T_v$ , совместимое с условием неотрицательности  $q_{\nu v}$ . Температура в

камере должна выбираться по условию (3.181) (камеры со свободными температурами пассивны), а поверхности радиатора для помещений со свободными температурами равны нулю.

Подача теплоты от нагревателя увеличивает температуру в камере  $T_\nu$ . Это уменьшает тепловые потоки и связанное с ними производство энтропии от горячих камер и увеличивает потоки и производство энтропии, возникающее при отводе теплоты от рассматриваемой камеры к холодным. Будем предполагать для простоты, что все горячие и все холодные камеры заменены одной эквивалентной горячей и эквивалентной холодной. Также предполагаем, что как потоки, так и движущие силы пропорциональны разности температур.

Обозначив через  $\alpha_+$ ,  $\alpha_-$  и  $\alpha_0$  коэффициенты теплообмена с горячей камерой, холодной камерой и теплоносителем, запишем выражения для потоков и составляющих производства энтропии, связанных с ними:

$$q_+ = \alpha_+(T_+ - T_\nu), \quad q_- = \alpha_-(T_\nu - T_-) = q_+ + q_0, \quad q_0 = \alpha_0(T_\nu - T_-),$$

$$\sigma_+ = q_+^2/\alpha_+, \quad \sigma_- = q_-^2/\alpha_-, \quad \sigma_0 = q_0^2/\alpha_0.$$

Температура  $T_\nu = T_- + \frac{q_+ + q_0}{\alpha_-}$ .

С учетом этих выражений найдем производную суммарного производства энтропии  $\sigma = \sigma_+ + \sigma_- + \sigma_0$  по величине потока  $q_0$  с учетом его влияния на температуру  $T_\nu$ , от которой зависят составляющие  $\sigma$ . Получим

$$\frac{d\sigma}{dq_0} = 2 \left( -\frac{q_+}{\alpha_+} \frac{\alpha_+}{\alpha_-} + \frac{q_-}{\alpha_-} + \frac{q_0}{\alpha_0} \right).$$

Так как тепло от теплоносителя может только подводиться, то эта производная положительна и минимуму  $\sigma$  соответствует минимум подводимой теплоты. А он равен нулю. Наше утверждение доказано.

### Учет реальных факторов

Выше предполагалось, что условие  $u_i = T_i/m$  реализовано для каждой камеры, но не рассматривалось, как это может быть сделано. Поэтому полученные значение  $\sigma^*$  и неравенство (3.191) соответствуют идеальному случаю, к которому нужно приблизиться при синтезе реальной системы с учетом связи между эффективной температурой теплоносителя  $u_i$  и его температурами  $T_{vi}$  и  $T_{fi}$  на входе и выходе радиатора и водяным эквивалентом  $W_i$ . Чтобы найти такую связь, нужно учесть гидродинамику движения теплоносителя в радиаторе. Обычно стремятся приблизить гидродинамический режим теплоносителя к идеальному вытеснению, в этом случае эффективная температура теплоносителя, т.е. температура, которой соответствует тот же поток теплоты, что и средний поток от теплоносителя, меняющего свою температуру по ходу движения от  $T_{vi}$  до  $T_{fi}$ , равна:

$$u_i = \frac{T_{vi} - T_{fi}}{\ln T_{vi} - \ln T_{fi}}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (3.193)$$

Для температур на входе, составляющих 350–370 К, и температур на выходе, имеющих значение 300–320 К, значение  $u_i$  с точностью до четвертого знака совпадает со средней геометрической из температур входа и выхода, т.е.

$$u_i = \sqrt{T_{vi}T_{fi}} = \frac{T_i}{m}, \quad T_{vi} - T_{fi} = \frac{q_i}{W_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (3.194)$$

Эти равенства накладывают на температуры теплоносителя в каждой камере дополнительные ограничения. В условиях (3.194) подлежат выбору три переменные  $T_{vi}$ ,  $T_{fi}$  и  $W_i$ . Задание любой из них определяет две оставшиеся.

Например, если температуры теплоносителя на входе и выходе всех камер одинаковы (параллельная структура), то одинаковы и эффективные температуры  $u_i = \sqrt{T_v T_f} = u$  (рис. 3.17). Производство энтропии равно

$$\sigma = \sum_i \frac{q_i(\alpha_i)}{T_i} - \frac{q}{u} \Rightarrow \min, \quad u \geq \left( T_i + \frac{q_i}{\alpha_i} \right). \quad (3.195)$$

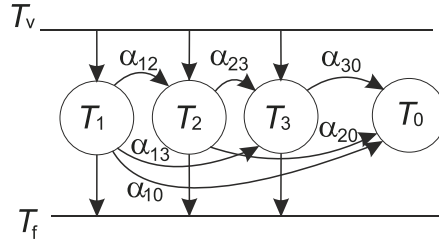


Рис. 3.17. Система с параллельной структурой

Выбор коэффициентов теплообмена с учетом ограничения на их сумму при любом значении  $u$  приводит к выражениям (3.189), а оптимальное значение  $u$  минимально с учетом ограничения (3.195), т.е. равно

$$u^* = \max_i \left( T_i + \frac{q_i}{\alpha_i} \right).$$

Подстановка в (3.195) значений  $q_i$  и  $u^*$  определяет диссипацию, связанную с теплообменом, в системе с параллельной структурой:

$$\sigma = \sum_i \frac{q_i(\alpha_i)}{T_i} - \frac{q}{\max_i \left( T_i + \frac{q_i}{\alpha_i} \right)}. \quad (3.196)$$

Водяные эквиваленты равны  $W_i = \frac{q_i}{T_v - T_f}$ . Условия (3.194) при заданном  $u^*$ , записанные по отношению к системе в целом,

$$\sqrt{T_v T_f} = u^*, \quad T_v - T_f = \frac{q}{W}, \quad (3.197)$$

совместно с равенством (3.191) определяют выбор переменных  $T_v$ ,  $T_f$  и  $W$ .

Сравнение производства энтропии с ее минимально-возможным значением  $\sigma^*$  позволяет судить о необходимости модернизации системы. Она может быть проведена за счет введения последовательных соединений потоков теплоносителя для некоторых камер.

**Введение промежуточной температуры.** Упорядочим камеры по величине потребной для каждой из них эффективной температуры теплоносителя  $u_i = T_i + q_i/\alpha_i$  так, что для  $i = 1$  величина  $u_i$  максимальна, и разобьем их на две категории. В первую включим камеры для  $i < k$ , а во вторую — для  $i \geq k$ . Величина  $k$  наряду со значением промежуточной температуры  $T_s$ , температур теплоносителя на входе и выходе из системы и водяного эквивалента  $W$  подлежат выбору из следующих условий:

$$\sqrt{T_v T_s} = u_k, \quad \sqrt{T_f T_s} = u_1, \quad \frac{q}{T_v - T_f} = \frac{\sum_{i=1}^{k-1} q_i}{T_v - T_s} = \frac{\sum_{i=k}^n q_i}{T_s - T_f} = W, \quad (3.198)$$

требования минимума по  $k$  производства энтропии:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \sum_{i=1}^{k-1} q_i \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{u_1} \right) + \sum_{i=k}^n q_i \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{u_k} \right). \quad (3.199)$$

С ростом  $k$  первое слагаемое в этом выражении растет, а второе уменьшается. Минимуму суммы соответствует изменение знака разности

$$q_{k-1} \left( \frac{1}{T_{k-1}} - \frac{1}{u_1} \right) - q_k \left( \frac{1}{T_k} - \frac{1}{u_k} \right)$$

с отрицательного на положительный, что позволяет найти  $k$  и по формулам (3.199) рассчитать температуры  $T_v$ ,  $T_s$ ,  $T_f$  и водяной эквивалент теплоносителя  $W$ . Сравнение полученного значения  $\sigma$  с  $\sigma^*$  позволяет оценить термодинамическое совершенство системы.

Аналогично можно использовать разветвленные последовательные структуры. При этом степень совершенства полученной системы оценивается по отношению фактического производства энтропии теплообмена к  $\sigma^*$ .

Таким образом, условия минимума диссипации определяют распределение поверхностей радиаторов в системе отопления. Использование термодинамических балансов, включающих баланс по энтропии, определяет выбор температуры теплоносителя на входе в систему и его водяной эквивалент. Полученные соотношения позволяют проследить, как влияет конфигурация температурного поля (заданные значения  $T_i$ ) на общую площадь нагревателей, ставить задачи об оптимальном выборе промежуточных температур и пр.

### Пример решения задачи оптимизации системы отопления и оценки ее термодинамического совершенства

**Исходные данные.** Температуры камер и окружающей среды фиксированы и приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Температуры камер  $T_{i=1,2,3}$  и окружающей среды  $T_0$ , [K].

№	1	2	3	0
$T_i$	290	300	295	280

Таблица 3.5. Коэффициенты теплообмена между камерами  $\alpha_{ij}$  и окружающей средой  $\alpha_{i0}$  [Вт/К].

$ij$	1	2	3	0
1	0	150	200	250
2	150	0	100	150
3	200	100	0	0
0	250	150	0	0

Суммарный коэффициент теплообмена с радиаторами  $\alpha = 600$ . Найдем минимально возможное производство энтропии при теплообмене с радиаторами.

1. Тепловые потоки  $q_j$  в каждую из трех камер (3.176) [Вт]:

$$q_1 = \sum_{i=1}^3 \alpha_{1i}(T_1 - T_i) = 150(290 - 300) + 200(290 - 295) + 250(290 - 280) = 0,$$

$$q_2 = 150(300 - 290) + 100(300 - 295) + 150(300 - 280) = 5000,$$

$$q_3 = 200(295 - 290) + 100(295 - 300) = 500.$$

2. По формуле (3.188) отношение температур в идеальной системе необратимого теплообмена:

$$m = \frac{600}{600 + \frac{5000}{300} + \frac{500}{295}} = \frac{600}{600 + 18,3} = 0,97.$$

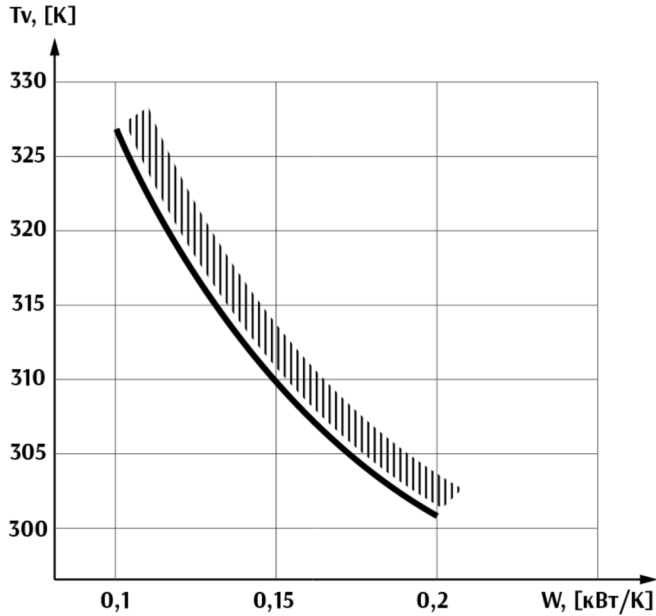
3. Распределение коэффициента теплообмена с радиаторами (площади радиаторов) по формуле (3.188) [Вт/К]:

$$\alpha_1 = 0; \alpha_2 = 600 \cdot \frac{5000}{300 \cdot 18,3} = 544,3; \alpha_3 = 600 \cdot \frac{500}{295 \cdot 18,3} = 55,7.$$

4. Минимально-возможное производство энтропии в системе отопления (см. (3.190)):

$$\sigma^* = 600 \frac{0,03^2}{0,97} = 0,556 [\text{Вт/К}].$$

Подстановка этих значений в неравенство (3.192) выделяет в плоскости с координатами  $W$  и  $T_v$  область реализуемости рассмотренной системы (см. рис. 3.18).

Рис. 3.18. Плоскость с координатами  $W$  и  $T_v$ 

Оценим влияние свободной температуры. Пусть температура в камере 2 свободна, а температуры в камерах 1 и 3 заданы табл. 3.4. В этом случае  $q_2 = 0$  и температура в камере 2, в соответствии с формулой (3.181) равна

$$T_2^{\min} = \frac{150 \cdot 290 + 100 \cdot 295 + 150 \cdot 280}{150 + 100 + 150} = 287,5 [\text{K}].$$

Потребные потоки отопления в камеры 1 и 3:

$$q_1 = 150(290 - 287,5) + 200(290 - 295) + 250(290 - 280) = 1875 [\text{Вт}];$$

$$q_3 = 200(295 - 290) + 100(295 - 287,5) = 1250 [\text{Вт}].$$

Оптимальное отношение температур  $m = \frac{600}{600 + \frac{1875}{290} + \frac{1250}{295}} = 0,98$ . Минимальное производство энтропии  $\sigma^* = 600 \cdot \frac{(0,02)^2}{0,98} = 0,245 [\text{Вт/К}]$  уменьшилось более чем вдвое за счет того, что температура в камере 2 не фиксирована.

**Расчет эффективной температуры радиаторов.** Температуры камер заданы табл. 3.4. Эффективная температура радиаторов:

$$u = \max \left( 290; 300 + \frac{5000}{544,3}; 295 + \frac{500}{55,7} \right) = 309,19 [\text{K}].$$

Производство энтропии в системе отопления параллельной структуры по формуле (3.196):

$$\sigma = 0 + \frac{5000}{300} + \frac{500}{295} - \frac{5500}{309,19} = 0,61 \text{ [Вт/К]}.$$

Коэффициент термодинамического совершенства параллельной системы при оптимальном распределении поверхности радиаторов:

$$\eta = \frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{0,556}{0,61} = 0,91.$$

**Определение границы реализуемости системы отопления на плоскости с координатами  $T_v$  и  $W$ .**

Вычислим правую часть уравнения (3.191) и найдем  $Z$ , подставив значения по данным табл. (3.4), (3.5) и полученному выше значению минимального производства энтропии:

Получим  $Z = 17,8$ . Тепловой поток

$$q = 250(290 - 280) + 150(300 - 280) + 0(295 - 280) = 5500 \text{ [Вт]} = 5,5 \left[ \frac{\text{кДж}}{\text{с}} \right].$$

Подставляя в уравнение (3.192) значения  $Z$  и  $q$ , получим:

$$T_v \geq \frac{5,5e^{\frac{17,8}{W}}}{W \left( e^{\frac{17,8}{W}} - 1 \right)}.$$

### **Заключительные замечания**

Получены условия, которым должно удовлетворять оптимальное распределение поверхностей теплообмена и температуры контактов теплоносителя с отапливаемыми помещениями в задаче отопления. Полученное при выполнении этих условий значение производства энтропии может служить оценкой снизу для произвольной системы отопления с той же суммарной поверхностью контакта и общей тепловой нагрузкой. Записаны вытекающие из полученных соотношений и термодинамических балансов уравнения, связывающие температуры в обогреваемых помещениях, коэффициенты теплообмена между ними, поверхности обогрева, водяной эквивалент и температуру теплоносителя.

## Глава 4

# Предельные возможности тепломеханических систем

### 4.1. Задача о максимальной работе для тепломеханических систем

Тепломеханические системы преобразуют тепловую энергию в механическую или электрическую и осуществляют обратное преобразование. Они отличаются от теплообменных систем наличием рабочего тела — посредника между источниками теплоты с высокой и с низкой температурой. При этом организация теплообмена в этих системах играет центральную роль.

Одной из классических задач термодинамики является задача о максимальной работе, которую можно извлечь из термически неоднородной системы. Отдельные элементы системы могут иметь различные температуры, а значит, можно, включив в эту систему тепловую машину, получить работу. Максимум такой работы достигается в обратимом процессе. Этот процесс длится сколь угодно долго или если его продолжительность ограничена, то коэффициенты теплопередачи должны быть сколь угодно велики. В реальных системах ни то ни другое не имеет места. В этой главе рассмотрена задача о максимальной работе для процессов конечной продолжительности при конечных коэффициентах теплопередачи в системах различной конфигурации.

При тех же условиях рассмотрена обратная задача о минимальной работе, которую нужно затратить, чтобы разделить однородную или близкую к однородной систему на подсистемы с различными температурами. Эту задачу решают тепловые насосы и холодильные установки.

Формальная постановка и характер оптимального решения задачи о максимальной работе для тепло- и массообменных систем рассмотрены в четвертом и пятом разделах гл. 2 как следствие из условий минимальной диссипации. Здесь остановимся на подобных задачах для некоторых типов тепломеханических систем.

## Системы без резервуара

**Продолжительность процесса не ограничена.** При отсутствии ограничения на продолжительность процесса максимальной работе, извлеченной из системы (рис. 4.1), соответствует обратимый процесс, в котором температуры всех подсистем выравниваются и в пределе становятся равными некоторому значению  $\Theta$ .

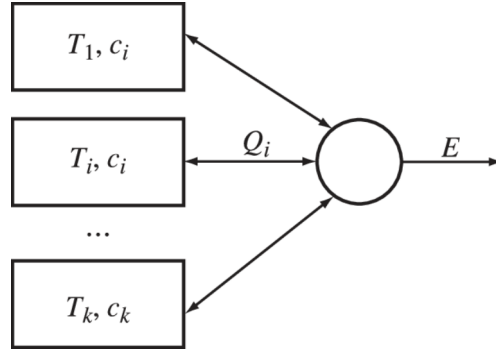


Рис. 4.1. Термодинамическая система с идеальной тепловой машиной, не содержащая резервуара

Энтропия системы при этом не возрастает, так как рабочее тело получает и отдает тепло при температуре, сколь угодно близкой к температуре подсистемы. Работоспособность системы  $A_\infty$  равна уменьшению ее внутренней энергии:

$$A_\infty = \sum_{i=1}^k \int_{\Theta}^{T_{i0}} c_i(T) dT.$$

Значение  $\Theta$  определяется из условия постоянства энтропии рабочего тела:

$$\sum_{i=1}^k \Delta S_i = \sum_{i=1}^k \int_{\Theta}^{T_{i0}} \frac{c_i(T)}{T} dT = 0. \quad (4.1)$$

В частности, для постоянных теплоемкостей конечная температура

$$\Theta = \prod_{i=1}^k T_{i0}^{\gamma_i},$$

где  $\gamma_i = \frac{c_i}{\sum_{\nu} c_{\nu}}$  — относительная теплоемкость  $i$ -й подсистемы.

Так что

$$A_\infty = \sum_{i=1}^k c_i(T_{i0} - \Theta) = (\bar{T} - \Theta) \sum_{i=1}^k c_i. \quad (4.2)$$

**Связь потерь работоспособности с изменением энтропии системы.** При определении эксергии как потенциальной работоспособности энергии в системе с резервуаром, потери эксергии в необратимом процессе пропорциональны приросту энтропии системы. Так, для тепловой системы, содержащей резервуар с температурой  $T_-$ , и подсистем с теплоемкостями  $c_i$  и начальными температурами  $T_{i0}$  при необратимом выравнивании температур потеря работоспособности системы (она в данном случае равна потере эксергии):  $A_\infty = T_- \Delta S$ , где прирост энтропии

$$\Delta S = \sum_i c_i \left( \frac{T_{i0}}{T_-} - \ln \frac{T_{i0}}{T_-} - 1 \right).$$

Найдем аналогичную зависимость для системы, состоящей из подсистем с теплоемкостями  $c_i$  и начальными температурами  $T_{i0}$ , не содержащей резервуара. Работоспособность такой системы определяется выражением (4.2), в котором  $\bar{T} = \sum_i T_{i0} \gamma_i$  — средняя начальная температура подсистем.

Прирост энтропии системы в необратимом процессе выравнивания температур подсистем от  $T_{i0}$  до  $\bar{T}$  равен

$$\Delta S = \sum_i \Delta S_i = \sum_i c_i \ln \frac{\bar{T}}{T_{i0}} = \ln \frac{\bar{T}}{\Theta} \sum_i c_i,$$

откуда

$$\frac{\bar{T}}{\Theta} = \exp \frac{\Delta S}{\sum_i c_i}.$$

После подстановки этого отношения в выражение (4.2) получим работоспособность системы в форме

$$A_\infty = \sum_i c_i \bar{T} \left( 1 - \frac{\Theta}{\bar{T}} \right) = \sum_i c_i T_{i0} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\Delta S}{\sum_i c_i} \right) \right]. \quad (4.3)$$

Эта зависимость монотонна, а ее наклон при  $\Delta S = 0$  есть

$$\left( \frac{dA_\infty}{d\Delta S} \right)_{\Delta S=0} = \bar{T}.$$

**Продолжительность процесса задана.** Рассмотрим ту же задачу при фиксированной продолжительности процесса  $\tau$ . Она отличается от рассмотренной выше тем, что температуры каждой подсистемы в конце процесса  $\bar{T}_i$  различны и прирост энтропии системы положителен. Нулю равны приращения внутренней энергии и энтропии рабочего тела. Формально задача примет вид

$$A_\tau = \sum_{i=1}^k \int_{\bar{T}_i}^{T_{i0}} c_i(T) dT \rightarrow \max_{\bar{T}_i, T_{pi}(T)} \quad (4.4)$$

при условиях

$$\Delta S_p = \sum_{i=1}^k \int_{\bar{T}_i}^{T_{i0}} \frac{c_i(T)}{T_{pi}(T)} dT = 0, \quad (4.5)$$

$$\int_{\bar{T}_i}^{T_{i0}} \frac{c_i(T) dT}{q_i(T, T_p)} = \tau, \quad i = 1, \dots, k. \quad (4.6)$$

Здесь  $T_{pi}$  — температура рабочего тела при контакте с  $i$ -й подсистемой, условие (4.4) соответствует максимальному уменьшению внутренней энергии системы, условие (4.5) — равенству нулю прироста энтропии рабочего тела, а (4.6) — ограничению на продолжительность процесса.

Задача (4.4)–(4.6) сепарабельна и может быть разбита на  $k$  подзадач об оптимальном контакте рабочего тела с каждой из подсистем. При этом первоначально считаем прирост энтропии рабочего тела при контакте с  $i$ -й подсистемой  $\Delta S_i$  фиксированным.

Задача об оптимальном контакте примет форму (индекс  $i$  опускаем)

$$A_\tau = \int_{\bar{T}}^{T_0} c(T) dT \rightarrow \max_{\bar{T}, T_p(T)} \quad (4.7)$$

при условиях

$$\int_{\bar{T}}^{T_0} \frac{c(T)}{T_p(T)} dT = \Delta S, \quad (4.8)$$

$$\int_{\bar{T}}^{T_0} \frac{c(T) dT}{q(T, T_p)} = \tau. \quad (4.9)$$

Задача (4.7)–(4.9) с точностью до обозначений совпадает с задачей (4.1), (4.2), поэтому температура рабочего тела при контакте с  $i$ -й подсистемой удовлетворяет условию, определяющему  $T_{pi}(T_i, k_i)$ . После подстановки этой зависимости в (4.8), (4.9) получим систему из двух уравнений с тремя неизвестными  $\bar{T}_i$ ,  $\Delta S_i$ ,  $k_i$ .

На втором этапе нужно решать задачу о таком выборе этих переменных, чтобы

$$A_\tau = \sum_{i=0}^m A_{\tau i}(\Delta S_i, k_i, \bar{T}_i) \rightarrow \max_{\Delta S_i, \bar{T}_i, k_i} \quad (4.10)$$

при условиях

$$\sum_{i=1}^m \Delta S_i(k_i, \bar{T}_i) = \Delta S_p = 0, \quad (4.11)$$

$$\varphi_i(\Delta S_i, k_i, \bar{T}_i) = \tau, \quad i = 1, \dots, m. \quad (4.12)$$

Здесь через  $\varphi_i$  обозначена функция, которая получается в результате взятия интеграла в (4.9) при подстановке туда зависимости  $T_{pi}(T, k)$ , найденной по условию (4.1).

В частности, для ньютоновских законов теплообмена

$$q_i = \alpha_i(T_i - T_{pi}), \quad i = 1, \dots, m, \quad (4.13)$$

условия (4.1), как было показано, приводят к зависимости

$$T_{pi}(T_i) = k_i T_i, \quad i = 1, \dots, m. \quad (4.14)$$

После подстановки этого выражения в (4.8) и (4.9) получим для постоянных теплоемкостей зависимости  $\overline{T}_i(k_i)$  и  $\Delta S_i(k_i)$  в форме (4.1), (4.2).

Задача (4.10)–(4.12) состоит в таком выборе  $k_i$ ,  $\Delta S_i$ ,  $\overline{T}_i$ , чтобы достичь максимума

$$A_\tau = \sum_{i=1}^m c_i(T_{i0} - \overline{T}_i) \rightarrow \max_{\overline{T}_i, \Delta S_i, k_i} \quad (4.15)$$

при условиях (4.1), (4.2), (4.11), которые после исключения  $\Delta S_i$  можно привести к виду

$$\overline{T}_i(k_i) = T_{i0} \exp\left(-\frac{\tau \alpha_i(1 - k_i)}{c_i}\right), \quad i = 1, \dots, m, \quad (4.16)$$

$$\sum_{i=1}^m \frac{\alpha_i(1 - k_i)}{k_i} = 0. \quad (4.17)$$

Подставляя  $\overline{T}_i(k_i)$  в (4.15), получим сепарабельную задачу (4.15), (4.17) с  $m$  неизвестными  $k_i$ . Условия стационарности  $i$ -го слагаемого функции Лагранжа этой задачи

$$R_i = c_i(T_{i0} - \overline{T}_i(k_i)) - \lambda \frac{\alpha_i(1 - k_i)}{k_i}$$

по  $k_i$  приводят к системе уравнений

$$k_i^2 \overline{T}_i(k_i) = \text{const} = \frac{\lambda}{\tau}, \quad i = 1, \dots, m, \quad (4.18)$$

определяющих  $k_i(\lambda)$ . Значение  $\lambda$  находят после подстановки этих зависимостей в (4.17).

## 4.2. Преобразователи с непрерывным контактом с источниками

Рассмотрим преобразователи, в которых рабочее тело непрерывно контактирует с горячим и холодным источниками, а параметры рабочего тела являются распределенными. К устройствам такого рода можно отнести

идеализированную турбину или колонну ректификации, в которых необратимость процессов, протекающих внутри рабочего тела, пренебрежимо мала. В этом случае система преобразования тепловой энергии в работу (рис. 4.2) состоит из двух резервуаров (источников) с температурами  $T_+$  и  $T_-$  ( $T_+ > T_-$ ) и рабочего тела, контактирующего с резервуарами и вырабатывающего или получающего извне работу.

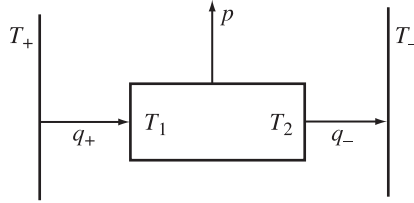


Рис. 4.2. Система преобразования тепла в работу

Такую систему называют *прямым преобразователем*, если рабочее тело получает тепло от источника с большей температурой  $T_+$ , часть его передает источнику с меньшей температурой  $T_-$  и генерирует работу. Если же рабочее тело получает работу извне, а тепловой поток направлен от холодного источника к горячему, то преобразователь *обратный* (работа  $\rightarrow$  тепло). Будем считать поток рабочего тела конвективным и пренебрегать необратимостью, связанной с отличием его гидродинамики от режима идеального вытеснения.

#### Прямой преобразователь (тепло $\rightarrow$ работа)

Обозначим температуры контакта рабочего тела с источниками через  $T_1$  и  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ); тепловые потоки от горячего и холодного источников —  $q_+(T_+, T_1)$ ,  $q_-(T_2, T_-)$ ; мощность —  $p$ . Балансовые соотношения по энергии и энтропии для рабочего тела запишутся как

$$q_+(T_+, T_1) = q_-(T_2, T_-) + p, \quad (4.19)$$

$$\frac{q_+(T_+, T_1)}{T_1} = \frac{q_-(T_2, T_-)}{T_2}. \quad (4.20)$$

Последнее равенство связано с тем, что энтропия рабочего тела не изменяется и необратимость процессов внутри рабочего тела не учитывается. Диссипация в системе равна изменению энтропии источников:

$$\sigma = \frac{q_-(T_2, T_-)}{T_-} - \frac{q_+(T_+, T_1)}{T_+}. \quad (4.21)$$

Обозначим КПД преобразователя как

$$\eta = \frac{p}{q_+(T_+, T_1)} \quad (4.22)$$

и найдем связь между мощностью  $p$ , КПД и расходом тепла  $q_+$ .

Исключим из равенств (4.19), (4.20)  $q_-$ . Получим

$$q_- = q_+ \frac{T_2}{T_1}, \quad (4.23)$$

$$q_+ \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) = p \rightarrow \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (4.24)$$

В свою очередь,  $T_2 = T_2(q_-, T_-)$ ,  $T_1 = T_1(q_+, T_+)$ . С учетом этих зависимостей и условия (4.23) можно найти связь  $p$  с  $\eta$  и  $q_+$  для конкретных законов теплопереноса.

*Ньютоновские законы теплопереноса:*

$$q_+ = \alpha_+(T_+ - T_-), \quad q_- = \alpha_-(T_2 - T_-), \quad (4.25)$$

откуда

$$T_1 = T_+ - \frac{q_+}{\alpha_+}, \quad T_2 = T_- + \frac{q_-}{\alpha_-} = T_- + \frac{q_+}{\alpha_-} \frac{T_2}{T_1},$$

откуда

$$T_2 = \frac{T_-}{1 - \frac{q_+}{\alpha_- T_1}} = \frac{T_-}{1 - \frac{p}{\eta \alpha_- T_1}},$$

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta = \frac{T_-}{T_1 - \frac{p}{\alpha_- \eta}} = \frac{T_-}{T_+ - \frac{p}{\eta \alpha_+} - \frac{p}{\eta \alpha_-}}.$$

Таким образом, мощность и КПД прямого преобразователя для ньютоновских законов теплопереноса (4.25) связаны равенством

$$\frac{(1 - \eta)}{\eta} = \frac{T_-}{T_+ \eta - \frac{p}{\bar{\alpha}}}, \quad (4.26)$$

где  $\bar{\alpha} = \frac{\alpha_+ \alpha_-}{\alpha_+ + \alpha_-}$ , так что

$$p(\eta) = \bar{\alpha} \eta \left( T_+ - T_- \frac{1}{1 - \eta} \right). \quad (4.27)$$

Очевидно, что для случая, когда  $\eta$  равен КПД Карно обратимой тепловой машины  $\eta = \eta_k = 1 - \frac{T_-}{T_+}$ , мощность  $p(\eta_k) = 0$ , как и для  $\eta = 0$ .

Найдем значение  $\eta$ , для которого мощность прямого преобразователя максимальна, и величину  $p_{\max}$ . Нетрудно показать, что функция  $p(\eta)$  выпукла вверх (рис. 4.3), так что условие ее стационарности определяет точку максимума

$$\frac{dp}{d\eta} = 0 \rightarrow T_+ - T_- \frac{1}{1 - \eta} - \eta T_- \frac{1}{(1 - \eta)^2} = 0,$$

откуда с учетом того, что  $p > 0$ , получим

$$\eta_{nka} = 1 - \sqrt{T_-/T_+}. \quad (4.28)$$

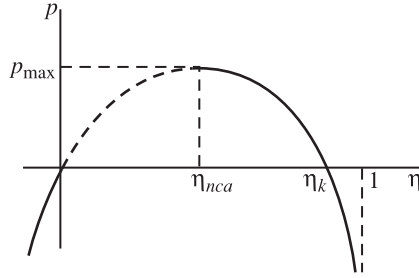


Рис. 4.3. Характер связи между мощностью и КПД тепловой машины

Это значение КПД было получено Новиковым [153], а позднее независимо Курзоном и Альборном [26]. Соответствующее этому КПД значение предельной мощности преобразования тепла в работу получим после подстановки в (4.27)  $\eta_{nca}$ :

$$p_{\max} = \bar{\alpha}(\sqrt{T_+} - \sqrt{T_-})^2. \quad (4.29)$$

Из условия (4.27) может быть найден КПД прямого преобразователя тепла в работу в функции мощности:

$$\eta(p) = \frac{1}{2} \left( \frac{p}{\bar{\alpha}T_+} + \eta_k \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{p}{\bar{\alpha}T_+} + \eta_k \right)^2 - \frac{p}{\bar{\alpha}T_+}}. \quad (4.30)$$

Зависимость  $\eta(p)$  изображена на рис. 4.3. Пунктирная часть кривой соответствует знаку минус перед квадратным корнем в выражении (4.30). Она реализуется, когда тепловой поток  $q_+$  больше того, который соответствует мощности  $p_{\max}$ .

*Закон теплопереноса в форме Фурье:*

$$q_+ = \alpha_+ \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_+} \right), \quad q_- = \alpha_- \left( \frac{1}{T_-} - \frac{1}{T_2} \right),$$

откуда с учетом равенства (4.23)

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_+} + \frac{q_+}{\alpha_+}, \quad \frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_-} - \frac{q_-}{\alpha_-}, \quad \frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta = \frac{\frac{1}{T_+} + \frac{q_+}{\alpha_+}}{\frac{1}{T_-} - \frac{q_-}{\alpha_-}(1 - \eta)}.$$

Таким образом,

$$1 - \eta = \frac{\frac{1}{T_+} + \frac{p}{\alpha_+\eta}}{\frac{1}{T_-} - \frac{p}{\alpha_-\eta}(1 - \eta)},$$

а

$$p(\eta) = \frac{\eta \left( \frac{1-\eta}{T_-} - \frac{1}{T_+} \right) \alpha_- \alpha_+}{\alpha_+(1 - \eta)^2 + \alpha_-}. \quad (4.31)$$

Эта зависимость аналогична зависимости (4.27) для ньютоновского теплопереноса. Мощность обращается в нуль при  $\eta = 0$  и  $\eta = \eta_k$ , а при некотором  $\eta = \eta_0$  достигает максимума.

Зависимость между мощностью  $p$  и расходом тепла  $q_+$  вытекает из выражений (4.27), (4.31) после замены в них  $\eta = \frac{p}{q_+}$ . С ростом  $q_+$  мощность первоначально увеличивается, достигает своего максимального значения, а потом падает (рис. 4.4).

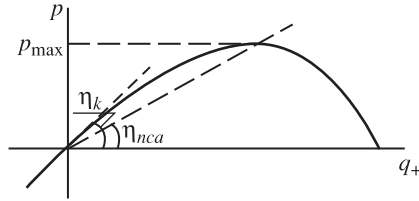


Рис. 4.4. Характер зависимости мощности от затрат тепла

Наклон зависимости  $p(q_+)$  в начале координат равен КПД Карно, а наклон отрезка, соединяющего начало координат с точкой максимума, равен  $\eta_{nka}$ . На рис. 4.5 показаны зависимости  $\eta_k$  и  $\eta_{nka}$  от отношения температур источников.

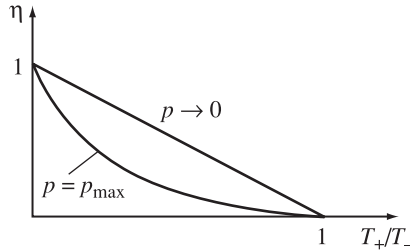


Рис. 4.5. Зависимость КПД тепловой машины от отношения температур источников для максимальной и сколь угодно малой мощности

После замены в формуле (4.21)  $q_-$  через  $\eta$  и  $q_+$  получим связь между КПД преобразования и производством энтропии:

$$\eta = \eta_k - \frac{T_- \sigma}{q_+} = \frac{p \eta_k}{p + \sigma T_-}. \quad (4.32)$$

С ростом  $\sigma$  КПД монотонно уменьшается.

При выводе зависимостей между мощностью и затратами тепла и между мощностью и КПД мы использовали гипотезу внутреннего равновесия рабочего тела, считая производство энтропии в нем равным нулю (см. условие (4.20)). При учете дополнительного производства энтропии в системе, не связанного с теплообменом между рабочим телом и источниками, величина  $\sigma$  будет больше, а следовательно, при том же потоке тепла  $q_+$  значения  $\eta$  и мощности  $p$  уменьшатся. Так что зависимость  $p(q_+)$ , построенная

на рис. 4.4, представляет собой границу области реализуемости для необратимого преобразования тепловой энергии в работу в системе с распределенными параметрами рабочего тела. Ни одна реальная тепловая машина с ненулевой мощностью не может работать в области, лежащей выше кривой  $p(q_+)$ , и иметь больший КПД, чем тот, который соответствует граничным точкам этой области реализуемости. Фактической границей разумных режимов является левая ветвь этой зависимости, соответствующая росту  $p$  с ростом  $q_+$ .

Отметим одно важное обстоятельство: полученные зависимости не включают в себя уравнения состояния рабочего тела. Они требуют знания только коэффициентов теплообмена. Поэтому эти зависимости справедливы не только в случае, когда тепло преобразуется в механическую работу, но и тогда, когда оно преобразуется в работу разделения. Вследствие этого в системах разделения, использующих тепловую энергию (*термические системы разделения*), вырабатываемая мощность, а значит, и производительность ограничены. Подробнее оценки предельных возможностей систем разделения рассмотрены в главе 5.

#### Обратный преобразователь (работа $\rightarrow$ тепло)

В этом случае мощность  $p$  направлена в систему извне, т.е. при принятых выше допущениях о знаке потоков отрицательна. Потоки тела  $q_+$  и  $q_-$  также имеют другой знак, поэтому температуры  $T_2 < T_-$ , а  $T_1 > T_+$ . Внутреннюю необратимость рабочего тела, как и выше, не учитываем. В этом случае балансовые соотношения (4.19) и (4.20) остаются в силе, так как изменятся на противоположные знаки правой и левой частей этих равенств. Эффективность системы оценивается *отопительным коэффициентом* теплового насоса:

$$r = \frac{|q_+|}{|p|} = \frac{1}{\eta} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} > 1/\eta_k. \quad (4.33)$$

Это равенство следует из выражения (4.24).

Для ньютоновских законов теплообмена (4.25), проведя выкладки, аналогичные тем, что были использованы выше для прямого преобразования тепла в работу, получим связь между затрачиваемой мощностью и отопительным коэффициентом  $r$  в форме

$$r = \frac{T_+ + rp/\bar{\alpha}}{T_+ - T_- + rp/\bar{\alpha}}.$$

При  $\bar{\alpha} \rightarrow \infty$  величина  $r$  стремится к  $r_0 = 1/\eta_k = \frac{T_+}{T_+ - T_-}$ , а затрачиваемая мощность стремится к нулю.

После замены  $r$  на отношение  $|q_+|/|p|$  получим связь между затрачиваемой мощностью и потоком тепла:

$$|p| = |q_+| \left( 1 - \frac{T_-}{T_+ + |q_+|/\bar{\alpha}} \right). \quad (4.34)$$

Эта зависимость монотонна по  $|q_+|$  (рис. 4.5). При увеличении  $q_+$  ее наклон стремится к единице.

#### Обратный преобразователь (работа $\rightarrow$ холод)

В ряде случаев целью обратного преобразователя является отбор тепла у холодного источника. Его эффективность характеризуют *холодильным коэффициентом*:

$$\epsilon = \frac{|q_-|}{p} = \frac{|q_+| - |p|}{|p|} = r - 1. \quad (4.35)$$

После замены в равенстве (4.34)  $|q_+| = |q_-| + |p|$  получим связь между мощностью и потоком отбираемого тепла:

$$|p| = \frac{|q_-|[\bar{\alpha}(T_+ - T_-) + |q_-|]}{\bar{\alpha}T_- - |q_-|}. \quad (4.36)$$

Условие положительности температуры  $T_2$  приводит к тому, что знаменатель в выражении (4.36) положителен (он равен  $\alpha T_2$ ), а тепловой поток  $q_-$  ограничен ( $q_- < \alpha T_-$ ). Из (4.36) получим

$$q_-(p, \bar{\alpha}) = \sqrt{\frac{[\bar{\alpha}(T_+ - T_-) + p]^2}{4} + \bar{\alpha}T_-p} - \frac{1}{2}(\bar{\alpha}(T_+ - T_-) + p). \quad (4.37)$$

### 4.3. Преобразователи с поочередным контактом с источниками

В этом параграфе рассмотрим циклы тепловой машины, в которой рабочее тело периодически изменяет свои параметры во времени или по времени пребывания, циркулируя по замкнутому контуру и поочередно контактируя с источниками. Для оценки предельных возможностей такой машины нужно сформулировать и решить задачу об оптимальной форме изменения параметров рабочего тела, так как в отличие от предыдущей постановки его температура может изменяться во времени.

#### Источники бесконечной емкости

Температуры источников  $T_+$  и  $T_-$  будем считать фиксированными (т.е. они являются резервуарами). Обозначим температуру источника через  $T_n$  и будем считать, что она принимает значения  $T_+$  либо  $T_-$ . Если обозначить зависимость теплового потока  $q$  от температур источника и рабочего тела как  $q(T_n, T)$ , задача о предельной мощности примет форму

$$\bar{p} = \overline{q(T_n, T)} \rightarrow \max \Bigg/ \left( \frac{\overline{q(T_n, T)}}{T} \right) = 0, \quad T_n = (T_+; T_-), \quad T > 0. \quad (4.38)$$

Это усредненная задача нелинейного программирования (см. приложение) с одним условием, соответствующим тому, что энтропия рабочего тела за один цикл не изменяется. Одному условию (см. [184]) соответствуют два базовых значения температуры рабочего тела  $T_1$  и  $T_2$ , для каждого из которых значение функции Лагранжа  $L = q(T_n, T)(1/\lambda/T)$  задачи (4.38) достигает максимума. При этом

$$\left. \begin{aligned} T_1 &= \arg \max_T q(T_+, T)(1 + \lambda/T), \\ T_2 &= \arg \max_T q(T_-, T) \left(1 + \frac{\lambda}{T}\right). \end{aligned} \right\} \quad (4.39)$$

Величина  $\lambda$ -множителя выбирается из условия равенства этих максимумов:

$$q(T_+, T_1) \left(1 + \frac{\lambda}{T_1}\right) = q\left(T_-, T_2 \left(1 + \frac{\lambda}{T_2}\right)\right). \quad (4.40)$$

Таким образом, независимо от закона теплопереноса цикл предельной мощности состоит из двух изотерм и двух адиабат.

В том случае, когда закон теплопереноса линеен:

$$q(T_+, T) = \alpha_+(T_+ - T); \quad q(T_-, T) = \alpha_-(T_- - T), \quad (4.41)$$

из формул (4.40), (4.41) следуют соотношения:

$$p_{\max} = \frac{\alpha}{4}(\sqrt{T_+} - \sqrt{T_-})^2, \quad (4.42)$$

где

$$\alpha = \frac{4\alpha_+\alpha_-}{(\sqrt{\alpha_+} + \sqrt{\alpha_-})^2}. \quad (4.43)$$

При этом производство энтропии в системе

$$\sigma = \frac{\alpha}{4} \frac{(\sqrt{T_+} - \sqrt{T_-})^2}{\sqrt{T_+T_-}}.$$

Для закона теплопереноса

$$q = \alpha \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_n} \right)$$

предельная мощность тепловой машины, найденная из решения системы (4.40), (4.41), равна

$$\bar{p}_{\max} = \frac{\alpha}{8} \frac{T_+ - T_-}{T_+T_-},$$

а

$$\sigma = \frac{\alpha}{16} \left( \frac{1}{T_-} - \frac{1}{T_+} \right)^2.$$

*Задача о предельном термическом КПД* тепловой машины при заданной мощности  $p_0$  эквивалентна задаче о минимальном производстве энтропии в системе. Так как энтропия рабочего тела за цикл не изменяется,

то производство энтропии определяется ростом энтропии источников. Мы приходим к постановке

$$\sigma = \left( \frac{q(T_n, T)}{T_n} \right) \rightarrow \min \quad / \quad \begin{cases} q(T_n, T) = p_0, \\ \left( \frac{q(T_n, T)}{T} \right) = 0, \quad T_n = \{T_+; T_-\}, \quad T > 0. \end{cases} \quad (4.44)$$

В этой задаче два усредненных условия, а значит, в принципе возможно три базовых значения температуры  $T$ . Это действительно так, если зависимость производства энтропии от потока теплоты при контакте с горячим источником не выпукла.

Эта зависимость получается после того, как температура рабочего тела  $T$  выражена из закона кинетики теплообмена  $q(T_+, T)$  через  $T_+$ ,  $q$ , так что производство энтропии в полуцикле нагрева примет форму  $\sigma_+ = \frac{q}{T(q, T_+)}$ .

Если эта функция не выпукла, то оптимальный полуцикл нагрева может состоять из двух изотерм. При этом можно доказать, что полуцикл охлаждения для любой кинетики имеет вид одной изотермы.

Если для  $T_n = T_+$  и  $T_n = T_-$  функция Лагранжа, соответствующая задаче (4.44), имеет единственный максимум по  $T$ , а это почти всегда так, то базовых значений только два. Одно из них ( $T_1$ ) соответствует контакту с горячим источником ( $T_n = T_+$ ), другое ( $T_2$ ) — контакту с холодным источником ( $T_n = T_-$ ). При этом

$$\begin{aligned} T_1 &= \arg \max_T \left[ q(T_+, T) \left( \frac{1}{T_+} + \lambda + \frac{\mu}{T} \right) - \lambda p_0 \right], \\ T_2 &= \arg \max_T \left[ q(T_-, T) \left( \frac{1}{T_-} + \lambda + \frac{\mu}{T} \right) - \lambda p_0 \right]. \end{aligned} \quad (4.45)$$

Значения функции Лагранжа в этих базовых точках одинаковы:

$$q(T_+, T_1) \left( \frac{1}{T_+} + \lambda + \frac{\mu}{T_1} \right) = q(T_-, T_2) \left( \frac{1}{T_-} + \lambda + \frac{\mu}{T_2} \right). \quad (4.46)$$

Кроме того, выполнены усредненные ограничения задачи (4.44):

$$\begin{aligned} \gamma q(T_+, T_1) + (1 - \gamma) q(T_-, T_2) &= p_0, \\ \gamma \frac{q(T_+, T_1)}{T_+ - 1} + (1 - \gamma) \frac{q(T_-, T_2)}{T_2} &= 0. \end{aligned} \quad (4.47)$$

Уравнения (4.45)–(4.47) позволяют найти пять неизвестных:  $T_1, T_2, \lambda, \mu$  и  $\gamma$ . Значение множителя  $\gamma$ , соответствующего доле времени контакта рабочего тела с горячим источником, удовлетворяет неравенству  $0 < \gamma < 1$ .

Для линейного закона теплопередачи решение задачи (4.44) приводит к следующим результатам:

$$\eta_{\max}(p) = \frac{1}{2} \left( \frac{p}{\alpha T_+} + \eta_k \right) \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left( \frac{p}{\alpha T_+} + \eta_k \right)^2 - \frac{p}{\alpha T_+}}, \quad (4.48)$$

где  $\alpha$  соответствует равенству (4.43);  $\eta_k$  — КПД Карно. Нетрудно проверить, что при  $p \rightarrow 0$  величина  $\eta_{\max}$  стремится к КПД Карно, а при  $p \rightarrow p_{\max}$  она стремится к значению термического КПД, найденного Новиковым, Курзоном и Альборном:

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

Оптимальные продолжительности контакта с горячим и холодным источниками относятся друг к другу, как

$$\frac{\gamma}{1 - \gamma} = \sqrt{\frac{\alpha_-}{\alpha_+}}. \quad (4.49)$$

Отметим, что значение КПД для машины максимальной мощности не зависит от коэффициентов теплообмена. Можно показать, что это справедливо не только для ньютоновской кинетики.

В том случае, когда этот КПД зависит от коэффициентов  $\alpha_-$ ,  $\alpha_+$ , они входят только в форме отношения, т.е. на него влияют не размеры, а «пропорции» тепловой машины.

## Предельные возможности обратных циклов

В обратных циклах холодильников и тепловых насосов механическая работа подводится к системе, за счет чего тепло отбирается от холодного и передается горячему источнику. Отличие холодильного цикла от цикла теплового насоса заключается в том, что в первом случае оценкой экономичности служит холодильный коэффициент  $\epsilon$ , равный отношению потока отбираемого у холодного источника тепла к подводимой мощности:

$$\epsilon = \frac{(1 - \gamma)q(T_-, T)}{p_0}, \quad (4.50)$$

а во втором случае КПД теплового насоса (отопительный коэффициент)

$$\eta = \frac{\gamma q(T_+, T)}{p_0} \quad (4.51)$$

— отношение потока тепла, передаваемого горячему источнику к затрачиваемой мощности. Из энергетического баланса следует, что  $\eta = 1 + \epsilon$ , поэтому достаточно найти предельное значение холодильного коэффициента.

Нетрудно показать, что предельному значению холодильного коэффициента при заданной средней мощности  $p_0$  соответствует минимальное значение производства энтропии в системе. Получим задачу, совпадающую с задачей (4.44) с той разницей, что температура рабочего тела не должна принадлежать отрезку  $[T_-, T_+]$ . При контакте с холодным источником

$T < T_-$ , а при контакте с горячим  $T > T_+$ . Последовательность решения этой задачи совершенно аналогична задаче (4.44), поэтому приведем результаты решения для линейного закона теплопереноса:

$$\epsilon^* = \frac{1}{2p_0} \left( \sqrt{p_0^2 + \frac{\alpha(T_+ + T_-)}{2} p_0 + \frac{\alpha^2(T_+ - T_-)^2}{16}} - p_0 - \frac{\alpha(T_+ - T_-)}{4} \right). \quad (4.52)$$

В [172] рассмотрена та же задача и для других законов теплопереноса.

#### **Предельная мощность тепловой машины в системе с несколькими резервуарами**

Обозначим температуры источников через  $T_{i0}$ , а тепловой поток от  $i$ -го источника к рабочему телу через  $u_i q_i(T_{i0}, T)$ . Функции контакта  $u_i(t)$ , как и температура  $T(t)$ , подлежат оптимальному выбору в задаче

$$\bar{p} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \sum_i u_i q_i(T_{i0}, T) dt \rightarrow \max \quad \Bigg/ \quad \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{\sum u_i q_i(T_{i0}, T)}{T} dt = \bar{\sigma} \quad (4.53)$$

$$u_i = [0; 1], \quad T > 0.$$

Среднюю скорость изменения энтропии рабочего тела будем первоначально считать параметром. При фиксированной продолжительности процесса  $\tau$  множители  $\frac{1}{\tau}$  перед интегралами могут быть опущены, однако в дальнейшем будет рассматриваться задача, в которой  $\tau$  стремится к бесконечности, в этом случае усреднение теплового потока и скорости изменения энтропии рабочего тела необходимо. Функции  $q_i$  монотонно уменьшаются по  $T$  и увеличиваются по  $T_{i0}$ . При равенстве температур рабочего тела и источника эти функции равны нулю.

Условия оптимальности задачи (4.53) примут форму (см. Приложение)

$$L = \sum_{i=1}^n u_i q_i(T_{i0}, T) \left(1 - \frac{\lambda}{T}\right) \rightarrow \max_{u_i, T} \min_{\lambda}.$$

С учетом того, что функции контакта  $u_i$  входят в  $L$  линейно, получим

$$u_i^* = \left\{ \begin{array}{ll} 1, & \text{если } \operatorname{sign} q_i = \operatorname{sign} \left(1 - \frac{\lambda}{T}\right) \\ 0, & \text{если } \operatorname{sign} q_i = -\operatorname{sign} \left(1 - \frac{\lambda}{T}\right) \end{array} \right\}. \quad (4.54)$$

Таким образом, с учетом свойств функций  $q_i$  рабочее тело должно контактировать со всеми источниками, у которых  $T_{i0} > T$ , пока  $T > \lambda$ , получая тепло от горячих источников, и контактировать со всеми источниками, у которых  $T_{i0} < T$ , отдавая тепло, когда  $T < \lambda$ . Если в некоторый момент времени рабочее тело контактирует с  $i$ -м источником и  $T_{i0} > T$ , то оно контактирует с любым  $j$ -м источником, у которого  $T_{j0} > T_{i0}$ . То же касается отдачи тепла. Далее будем полагать, что  $T_{j0} > T_{i0}$ , если  $j > i$ .

Условия (4.54) разбивают множество источников на два подмножества горячих и холодных источников. Границей между ними служит величина  $\lambda$ , зависящая от  $\bar{\sigma}$ .

Обозначим через  $q^+(T)$  суммарный тепловой поток при подводе тепла, а через  $q^-(T)$  — то же при отводе тепла от рабочего тела:

$$q^+(T) = \sum_i q_i^+(T_{i0}, T), \quad q^-(T) = \sum_i q_i^-(T_{i0}, T).$$

В свою очередь, функции подвода и отвода тепла для  $i$ -го источника:

$$q_i^+ = \frac{1}{2}(q_i + |q_i|) \quad q_i^- = \frac{1}{2}(q_i - |q_i|),$$

(см. рис. 4.6).

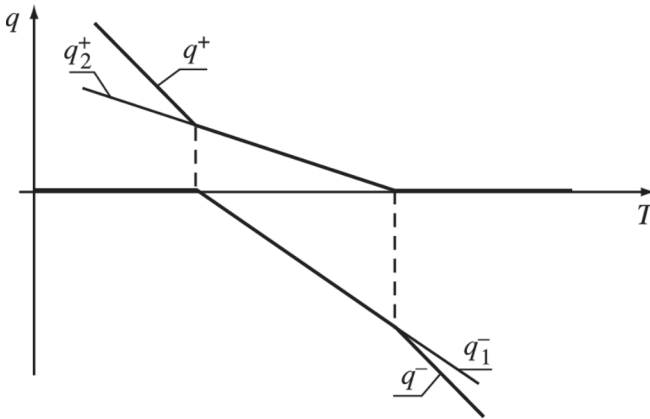


Рис. 4.6. Функции подвода и отвода тепла ( $q^+$ ,  $q^-$ ) в зависимости от температуры рабочего тела

Оптимальные значения температуры рабочего тела при подводе и отводе тепла обозначим через  $T_+ > \lambda$  и  $T_- < \lambda$  соответственно. Так как эти значения являются базовыми в усредненной задаче оптимизации (4.53), то для каждого из них функция Лагранжа  $L$  достигает максимума, откуда следует, что в предположении гладкости функций  $q^+$  и  $q^-$

$$\begin{aligned} \frac{\partial L^+}{\partial T^+} &\Rightarrow \frac{dq^+}{dT_+} - \frac{\lambda}{T_+} \left( \frac{dq^+}{dT_+} - \frac{q^+}{T_+} \right) = 0, \\ \frac{\partial L^-}{\partial T^-} &\Rightarrow \frac{dq^-}{dT_-} - \frac{\lambda}{T_-} \left( \frac{dq^-}{dT_-} - \frac{q^-}{T_-} \right) = 0, \\ L^+(\lambda, T_+) &= L^-(\lambda, T_-) \rightarrow q^+(T_+) \left( 1 - \frac{\lambda}{T_+} \right) = q^-(T_-) \left( 1 - \frac{\lambda}{T_-} \right). \end{aligned} \tag{4.55}$$

Условия (4.55) определяют  $\lambda$ ,  $T_+$  и  $T_-$ . Ограничение на среднюю интенсивность изменения энтропии рабочего тела позволяет найти доли времени  $\tau$ ,

в течение которых происходит его нагрев и охлаждение:

$$\left. \begin{aligned} \gamma_+ \frac{q^+(T_+)}{T_+} + \gamma_- \frac{q^-(T_-)}{T_-} &= \bar{\sigma}, \\ \gamma_+ + \gamma_- &= 1, \quad \gamma_+ \geq 0, \quad \gamma_- \geq 0. \end{aligned} \right\}. \quad (4.56)$$

Функции  $q^+(T)$  и  $q^-(T)$  испытывают изломы в точках  $T_{i0}$ , поэтому если  $T_+^*$  или  $T_-^*$  совпадают с температурой одного из источников, то уравнения (4.55) неприменимы. В этом случае левая часть соответствующего уравнения имеет разрыв при  $T = T^*$ , причем меняет знак в этой точке.

Чтобы исследовать зависимость оптимального решения задачи (4.53) от изменения  $\bar{\sigma}$ , перепишем ее как

$$\bar{p} = \gamma_+ q^+(T_+) + \gamma_- q^-(T_-) \rightarrow \max \left/ \gamma_+ \frac{q^+(T_+)}{T_+} + \gamma_- \frac{q^-(T_-)}{T_-} = \bar{\sigma} \right.$$

и, исключая  $T_+$  и  $T_-$ , построим зависимости  $\sigma_+(q^+)$  и  $\sigma_-(q^-)$ , где  $\sigma_+ = \frac{q^+}{T_+}$  и  $\sigma_- = \frac{q^-}{T_-}$ .

Первая из этих функций определена при  $q^+ > 0$ , а вторая при  $q^- < 0$  (см. рис. 4.7). Зависимость предельного значения среднего потока тепла  $\bar{p}^*$  (мощности тепловой машины) от среднего приращения энтропии рабочего тела представляет собой выпуклую оболочку функции  $\sigma(q)$ , равной  $\sigma^+$  при  $q > 0$  и  $\sigma^-$  при  $q < 0$ . Выпуклая оболочка совпадает с этой функцией при  $\bar{\sigma} > \sigma_2$  и  $\bar{\sigma} < \sigma_1$ , что говорит о том, что базовое решение единственно ( $\gamma_- = 0$  при  $\bar{\sigma} > \sigma_2$  и  $\gamma_+ = 0$  при  $\bar{\sigma} < \sigma_1$ ). В противном случае базовых значений температуры рабочего тела два, одно из них,  $T_+$ , соответствует  $\bar{\sigma} = \sigma_2$ , другое,  $T_-$ , соответствует  $\bar{\sigma} = \sigma_1$ . При  $\sigma_1 < \bar{\sigma} < \sigma_2$  базовые значения температуры не меняются, а меняются лишь  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$ , доли времени нагрева и охлаждения рабочего тела.

Особенно важен случай, когда  $\bar{\sigma} = 0$ , что соответствует циклическому изменению состояния рабочего тела в тепловой машине. В этом случае из условий (4.55), (4.56) следует, что для любых законов теплопередачи

$$\gamma_+(\lambda - T_-) = \gamma_-(T_+ - \lambda),$$

причем отношение температур рабочего тела в полуциклах нагрева и охлаждения равно

$$\frac{T_-}{T_+} = \frac{\frac{dq^+}{dT_+} \left( \frac{dq^-}{dT_-} - \frac{q^-}{T_-} \right)}{\frac{dq^-}{dT_-} \left( \frac{dq^+}{dT_+} + \frac{q^+}{T_+} \right)}. \quad (4.57)$$

В свою очередь,

$$\frac{dq^+}{dT_+} : \frac{dq^-}{dT_-} = \frac{q^-(T)}{T_-^2} : \frac{q^+(T)}{T_+^2}. \quad (4.58)$$

Условия (4.57), (4.58) определяют базовые значения температуры рабочего тела в том случае, когда оно поочередно нагревается и охлаждается.

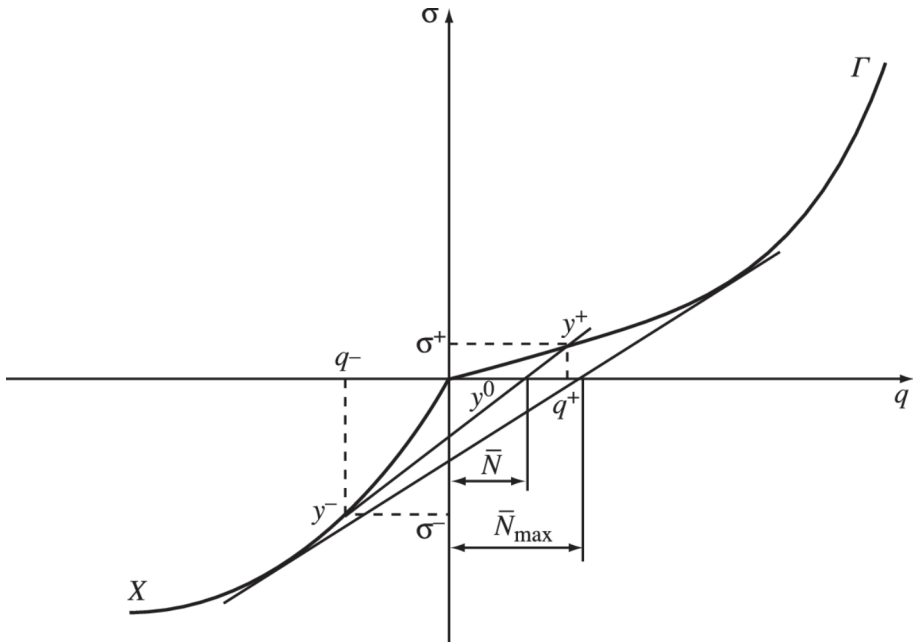


Рис. 4.7. Зависимость теплового потока от скорости изменения энтропии источников и ее выпуклая оболочка

Для задачи с числом источников, большим двух, понятие термического КПД как отношения полученной работы к теплу, отобранному у горячего источника, теряет смысл, так как источников несколько и их температуры различны. В этом случае целесообразно решать задачу о цикле с заданной мощностью и минимальной диссипацией энергии.

Решение такой задачи показывает, что в оптимальном цикле рабочее тело должно получать тепло только от тех источников, температуры которых лежат в пределах некоторых оптимально найденных значений  $T_{+1} \leq T_0 \leq T_{+2}$  (верхний интервал контактирования), аналогично рабочее тело должно отдавать тепло источникам, температуры которых удовлетворяют неравенствам  $T_{-1} \leq T_0 \leq T_{-2}$  (нижний интервал контактирования). Чем ближе  $p$  к  $p_{\max}$ , тем интервалы контактирования шире.

## 4.4. Тепловая машина в нестационарной системе

### Нестационарный источник

Рассмотрим систему, в которой температура источника изменяется во времени. Это может быть заданная функция времени  $T_0(t)$  или случайный стационарный процесс. Применительно к рассматриваемой системе будем

решать задачу о максимальной средней мощности  $\bar{p}$ , которой эквивалентна постановка (4.58) о максимальной интенсивности теплового потока при заданной интенсивности изменения энтропии рабочего тела. Оптимальное решение этой усредненной задачи удовлетворяет условию (см. Приложение):

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \max_T \left[ q(T_0, T) + \lambda \left( \frac{q(T_0, T)}{T} - \bar{\sigma} \right) \right] dt \rightarrow \min_{\lambda}. \quad (4.59)$$

Достигается ли максимум подынтегрального выражения в (4.59) в одном или двух базовых значениях, зависит от того, выпукла ли вверх зависимость  $q(T_0, T)$  от  $\sigma = \frac{q(T_0, T)}{T}$ , полученная после исключения из этих выражений  $T$ . Нетрудно видеть, что, как и в случае постоянной температуры источника для законов теплопереноса вида

$$q = \alpha(T_0^n - T^n), n \geq 1, \quad q = \alpha(T^n - T_0^n), 0 < n < 1 \quad (4.60)$$

неединственность базового значения возможна лишь при  $0 < n < 1$ . В остальных случаях оптимальное решение соответствует стационарности по  $T$  подынтегрального выражения в (4.59). Отсюда следует, что для любого значения  $t$  температуры  $T^*(t)$  и  $T_0(t)$  связаны соотношением

$$\frac{1}{T^2} \cdot \frac{q(T_0, T)}{\frac{\partial q(T_0, T)}{\partial T}} - \frac{1}{T} = \text{const}. \quad (4.61)$$

Для законов теплопереноса вида (4.60) получим равенство

$$\frac{T_0^n}{T^{n+1}} + \frac{n-1}{T} = \text{const}.$$

В частности, для линейного закона ( $n = 1$ ) имеем

$$T^*(T_0) = m\sqrt{T_0}. \quad (4.62)$$

В задаче с переменной температурой источника целесообразно перейти от усреднения по времени к усреднению по множеству значений  $T_0$ . Как регулярной, так и случайной функции  $T_0(t)$  может быть сопоставлено распределение  $f(T_0) \geq 0$ , а задача (4.58) переписана в форме

$$\bar{q} = \int_0^{\infty} f(T_0) q(T_0, T) dT_0 \rightarrow \max / \int_0^{\infty} f(T_0) \frac{q(T_0, T)}{T} dT_0 = \bar{\sigma}. \quad (4.63)$$

Функция  $f(T_0)$  такова, что величина

$$\gamma = \int_{T_{01}}^{T_{02}} f(T_0) dT_0$$

равна доле времени, в течение которой температура источника удовлетворяет неравенству  $T_{01} < T_0 \leq T_{02}$ . Для случайной функции  $T_0(t)$  это плотность распределения вероятности ее значений.

Величина  $m$  определяется после подстановки в условие задачи (4.63) зависимости  $T_0^*(T, \text{const})$ , найденной из (4.61). Для линейного закона, подставляя (4.62) в (4.63), получим

$$\int_0^{\infty} f(T_0) \sqrt{T_0} dT_0 = m.$$

Так что  $m$  представляет собой среднее значение квадратного корня температуры источника, а

$$T^*(t) = \overline{\sqrt{T_0}} \sqrt{T_0(t)}. \quad (4.64)$$

Для закона (4.58) и  $n = -1$  условия оптимальности приводят к выражениям

$$T^*(T_0) = 2\lambda \frac{T_0}{T_0 + \lambda},$$

где

$$\lambda = \sqrt{\overline{T_0^2}}.$$

Здесь, как и выше, черта соответствует усреднению квадрата функции  $T_0(t)$  по времени либо по множеству.

Пусть, например,  $f(T_0)$  — равномерное распределение значений  $T_0$ , определенное на  $(T_{01}, T_{02})$ , что соответствует линейному изменению температуры источника вида

$$T_{01} = T_{01} + \frac{t}{\tau}(T_{02} - T_{01}).$$

Тогда для  $n = 1$  по формуле (4.64) получим

$$T^*(T_0) = \frac{2(T_{02}^{3/2} - T_{01}^{3/2})}{3(T_{02} - T_{01})} \sqrt{T_0}.$$

Для  $n = -1$

$$T^*(T_0) = \frac{2T_0(T_{02}^3 - T_{01}^3)}{3T_0(T_{02} - T_{01}) + (T_{02}^3 - T_{01}^3)}.$$

При  $\bar{\sigma} = 0$  предельная средняя мощность  $\bar{p}$  для  $n = 1$ :

$$\bar{p}_{\max} = \alpha \left[ \frac{T_{01} + T_{02}}{2} - \frac{4}{9} \left( \frac{T_{02}^{3/2} - T_{01}^{3/2}}{T_{02} - T_{01}} \right)^2 \right].$$

К системам с одним источником относятся тепловые машины, нагрев и охлаждение рабочего тела в которых осуществляется потоком жидкости или газа с переменной температурой, и системы, в которых в горных районах с интенсивной солнечной радиацией рабочее тело нагревается днем и охлаждается ночью, и др.

## Системы с несколькими источниками

Для сокращения записи введем обозначения:

$T_0(t)$  — вектор температур источников;

$q_\Sigma(T_0, T, u)$  — суммарный тепловой поток от источников к рабочему телу:

$$q_\Sigma = \sum_{i=1}^n u_i q_i(T_{i0}(t), T(t)).$$

Вектор-функция  $T_0(t)$  принимает значения из множества  $V$ ; она может быть регулярной либо случайной функцией времени. И в том, и в другом случае ей можно сопоставить распределение ее значений  $f(T_0) \geq 0$ , определенное на  $V$  и такое, что величина

$$\mu = \int_{\delta V} f(T_0) dT_0$$

представляет собой долю времени  $\tau$ , в течение которой вектор  $T_0 \in \delta V$ . С использованием этих обозначений задачу о максимуме средней мощности при заданной средней скорости изменения энтропии рабочего тела можно записать в форме

$$\bar{p} = \int_V f(T_0) \sum_{V=1}^2 q_\Sigma(T_0, T, u) dT_0 \rightarrow \max_{T, u}$$

при условии

$$\int_V f(T_0) \sum_{V=1}^2 \frac{q_\Sigma(T_0, T, u)}{T} dT_0 = \bar{\sigma}. \quad (4.65)$$

Эту задачу, в свою очередь, можно решать в два этапа.

Первый этап — определение оптимальных значений вектора

$$\nu = (T, u)$$

для фиксированных значений вектора  $T_0$  и величины  $\bar{\sigma}(T_0)$ .

Второй этап — определение такого вектора  $\bar{\sigma}(T_0)$ , для которого

$$\bar{p} = \int_V f(T_0) \xi(T_0, \sigma) dT_0 \rightarrow \max_{\sigma} \quad (4.66)$$

при условии, что среднее значение функции  $\bar{\sigma}(T_0)$  задано

$$\int_V f(T_0) \bar{\sigma}(T_0) dT_0 = \bar{\sigma}. \quad (4.67)$$

Здесь через  $\xi(T_0, \sigma)$  обозначено значение функции  $q_\Sigma$ , в которую подставлено оптимальное решение  $\nu^*(\bar{\sigma}(T_0))$ , полученное на первом этапе.

Задача первого этапа, когда вектор температур источников фиксирован, в точности совпадает с задачей (4.53), следовательно, для нее справедливо правило разбиения источников на «горячие» и «холодные», а также условия (4.57), (4.58) для оптимального выбора температуры рабочего тела.

Для задачи о максимуме средней мощности функция Лагранжа запишется в виде

$$L_2 = \xi(T_0, \bar{\sigma}) - \lambda_2 \bar{\sigma}.$$

Условие оптимальности по  $\bar{\sigma}$  приводит к равенству

$$\frac{\partial \xi}{\partial \bar{\sigma}} = \lambda_2, \quad (4.68)$$

которое совместно с условием (4.67) определяет  $\bar{\sigma}^*(T_0)$  и  $\lambda_2$ .

В том случае, когда для каждого  $T_0$  значение  $T^*(T_0)$  единственно:

$$\begin{aligned} \xi(T_0) &= q_\Sigma(T_0, T^*), \\ \bar{\sigma}^*(T_0) &= \frac{1}{T^*} q_\Sigma(T_0, T^*), \end{aligned}$$

условие (4.68) примет вид

$$\frac{\partial \xi}{\partial \bar{\sigma}} = \frac{\partial}{\partial T^*} q_\Sigma(T_0, T^*) \Big/ \frac{\partial}{\partial T^*} \left[ \frac{1}{T^*} q_\Sigma(T_0, T^*) \right] = \frac{T^* \left( \frac{\partial q_\Sigma}{\partial T^*} \right)}{\frac{\partial q_\Sigma}{\partial T^*} - \frac{q_\Sigma(T_0, T^*)}{T^*}} = \lambda_2. \quad (4.69)$$

Это соотношение связывает  $T^*$  с вектором  $T_0$  и множителем  $\lambda_2$ , значение которого определяется из условия (4.66) и зависит от величины  $\bar{\sigma}$  и распределения  $f(T_0)$  вектора температур источников. В том случае, когда  $T_0(t)$  — стационарный случайный процесс, его распределение может быть известно априори, что позволяет найти оптимальную зависимость  $T^*(T_0)$ .

Справедливо следующее у т в е р ж д е н и е: если вектор-функция  $T_0(t)$  на  $[0, \tau]$  не содержит участков постоянства (соответственно  $f(T_0)$  не содержит  $\delta$ -составляющих), то решение  $T^*(T_0)$ , найденное по условиям (4.67), (4.69), оптимально. Если  $f(T_0)$  содержит  $\delta$ -составляющие, сосредоточенные в точках  $T_{0k}$  ( $k = 1, m$ ), то найдется оптимальное решение, для которого  $T^*(T_0)$  может принимать два базовых значения лишь для одной из температур  $T_{0k}$ .

**Доказательство:** обозначим множество значений вектора  $T_0$ , для которых  $\min_{\lambda} \max_T L(T_0, T, \lambda)$  имеет два базовых решения, через  $V_0^*$ , и назовем его множеством расщепления (здесь  $L = q_\Sigma(T_0, T) + \lambda \sigma(T_0, T)$ ). Условия стационарности  $L$  по  $T$  позволяют выразить  $T^*$  через  $T_0, \lambda$  и перейти к функции  $L^*(T_0, \lambda) = q_\Sigma^*(T_0, \lambda) + \lambda \sigma^*(T_0, \lambda)$ . На множестве расщепления каждому из двух базовых значений  $T^*$  соответствует своя функция  $L_1^*(T_0, \lambda)$  и  $L_2^*(T_0, \lambda)$  соответственно. Причем  $L_1^*(T_0, \lambda) = L_2^*(T_0, \lambda)$ . В силу непрерывности и гладкости функций  $q_\Sigma$  и  $\sigma$  и их монотонности по  $T_0$  и  $T$  это уравнение имеет дискретные корни  $T_{0k}$  и если  $f(T_0)$  не содержит

в этих точках  $\delta$ -составляющих, то множество  $V_0^*$  имеет нулевую меру и расщепление никак не влияет на критерий оптимальности и значение  $\bar{\sigma}$ .

Если  $f(T_0)$  содержит  $\delta$ -составляющие в точках  $T_{0k}$  вида  $\mu\delta(T_0 - T_{0k})$  и в этих точках температура  $T$  имеет два базовых решения  $T_1(T_0, \lambda)$  и  $T_2(T_0, \lambda)$ , то конечная часть производства энтропии  $\bar{\sigma}$  приходится на долю множества  $V_0^*$ . С учетом (4.65)) получим

$$\sum_{k=1}^m \mu_k [\gamma_k \sigma_1(T_{0k}) + (1 - \gamma_k) \sigma_2(T_{0k})] = \bar{\sigma},$$

здесь  $0 \leq \gamma_k \leq 1$ .

Это равенство выделяет плоскость в  $m$ -мерном пространстве переменных  $\gamma_k$ . Наличие «расщепленного» решения говорит о том, что пересечение этой плоскости с единичным кубом со сторонами  $[0, 1]$  не пусто. А значит, найдется ее пересечение и с одним из ребер куба. В точке этого пересечения все множители  $\gamma$ , кроме одного, равны нулю или единице. Один же множитель  $\gamma_\nu$  принадлежит интервалу  $(0, 1)$ . Это значит, что найдется такое оптимальное решение, для которого температура рабочего тела переключается между двумя базовыми значениями лишь на участке постоянства вектора  $T_0 = T_{0\nu}$ . Утверждение доказано.

В качестве примера рассмотрим систему с двумя источниками, распределение температур которых имеет вид

$$f(T_0) = 1/(\hat{T}_{01} - \check{T}_{01})(\hat{T}_{02} - \check{T}_{02}) \text{ при } T_{01} \in [\check{T}_{01}, \hat{T}_{01}] \text{ или } T_{02} \in [\check{T}_{02}, \hat{T}_{02}],$$

$$f(T_0) = 0 \text{ при } T_{01} \notin [\check{T}_{01}, \hat{T}_{01}] \text{ или } T_{02} \notin [\check{T}_{02}, \hat{T}_{02}].$$

Коэффициенты  $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$ . Результаты численного расчета представлены на рис. 4.8.

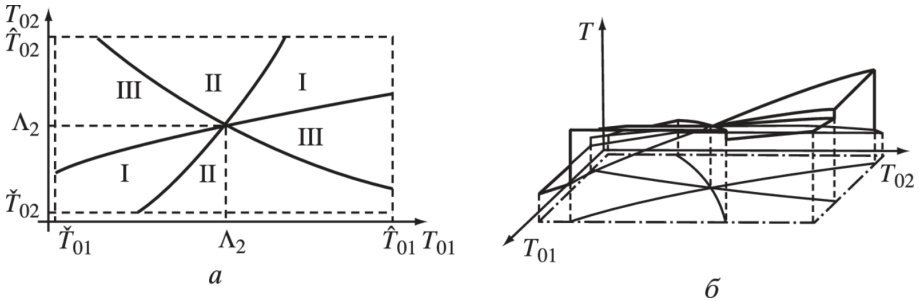


Рис. 4.8. Области постоянства функции контакта для системы с двумя источниками переменной температуры (а) и зависимость температуры рабочего тела от температур источников (б)

На этом рисунке показаны области  $V_j$ ,  $j = 1, 2, 3$ , в которых значения функции контакта  $u^*(T_0)$  постоянны. Области  $V_j$  расположены симметрично относительно линии  $T_{10} = T_{20}$ . При температурах источников, больших  $\lambda_2$ , реализуется подвод тепла, а при температурах, меньших  $\lambda_2$ , — отвод.

## Источники конечной емкости

Задача о предельных возможностях термодинамических систем с несколькими источниками конечной емкости существенно сложнее задачи с одним источником, рассмотренной выше, так как здесь замена независимой переменной времени на температуру одного из источников не упрощает задачу. Условия ее оптимальности могут быть записаны в форме принципа максимума Понтрягина.

Постановка задачи для фиксированной длительности  $\tau$  примет вид

$$f = \sum_{i=1}^n \int_0^{\tau} u_i q_i(T_{i0}, T) dT \rightarrow \max$$

при условиях

$$\sum_{i=1}^n \int_0^{\tau} \frac{u_i q_i(T_{i0}, T)}{T} dT = \Delta S,$$

$$\dot{T}_{i0} = -\frac{u_i q_i(T_{i0}, T)}{T}, \quad T_{i0}(0) = T_{i0}^0, \quad i = \overline{1, n}.$$

Функция Гамильтона для этой задачи

$$H = \sum_{i=1}^n u_i q_i(T_{i0}, T) \left( \psi_0 - \frac{\lambda}{T} - \psi_i/T \right).$$

В предложении невырожденного решения будем считать  $\psi_0 = 1$ . Уравнения для сопряженных переменных:

$$\dot{\psi}_i = -\frac{\partial H}{\partial T_{i0}} = -\sum_{i=1}^n u_i \frac{\partial q_i}{\partial T_{i0}} \left( 1 - \frac{\lambda + \psi_i}{T} \right), \quad i = \overline{1, n}. \quad (4.70)$$

В силу того, что граничные условия для температур источников свободны,

$$\psi_i(\tau) = 0, \quad i = \overline{1, n}.$$

Из условия максимума  $H$  по функциям контакта  $u(t)$  имеем

$$u_i^*(t) = \begin{cases} 1 & \text{при } q_i(T_{i0}, T) \left( 1 - \frac{\lambda + \psi_i}{T} \right) > 0, \\ 0 & \text{при } q_i(T_{i0}, T) \left( 1 - \frac{\lambda + \psi_i}{T} \right) < 0. \end{cases}$$

Таким образом, рабочее тело контактирует с  $i$ -м горячим источником, когда его температура меньше  $T_{i0}(t)$  и больше  $\lambda - \psi_i(t)$ . Аналогично оно отдает тепло  $j$ -му холодному источнику, когда его температура больше  $T_{j0}(t)$  и меньше  $\lambda + \psi_j(t)$ . С учетом условий (4.70) эти требования в момент  $\tau$  совпадают с условиями оптимального контакта для источников бесконечной емкости.

Условия оптимальности по  $T$  приводят к соотношениям

$$\frac{\partial H}{\partial T} = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n u_i \left\{ \frac{\partial q_i}{\partial T} \left( 1 - \frac{\lambda + \psi_i}{T} \right) + q_i(T_{i0}, T) \frac{\lambda + \psi_i}{T^2} \right\} = 0.$$

Задача существенно упрощается, когда источников два, причем один из них горячий, а второй — холодный. Она может быть решена посредством разбиения интервала  $[0, \tau]$  на два подынтервала, на каждом из которых рабочее тело контактирует с одним источником.

## 4.5. Тепломеханические системы с двумя источниками конечной емкости

Рассмотрим две задачи о предельных возможностях тепловой машины при ограниченной продолжительности цикла  $\tau$  и конечных теплоемкостях горячего  $r_1$  и холодного  $r_2$  источников. Такие циклы обычно называют циклами Лоренца.

Будем предполагать известными: температуры этих источников до начала их контакта с рабочим телом  $T_1^0$  и  $T_2^0$ , законы теплопередачи от горячего и холодного источников к рабочему телу  $q^+(T_1, T)$  и  $q^-(T_2, T)$ . Состояние рабочего тела будем характеризовать энтропией  $S$  и внутренней энергией  $E$ , которые изменяются в соответствии с дифференциальными уравнениями

$$\begin{aligned} \dot{S} &= \frac{q(T_i, T)}{T}, \\ \dot{E} &= q(T_i, T) - p(t). \end{aligned} \quad (4.71)$$

Тепловой поток  $q$  в этих уравнениях равен  $q^+$  или  $q^-$  в зависимости от того, с каким источником, горячим или холодным, находится в контакте рабочее тело;  $p(t)$  — мощность, отбираемая от рабочего тела.

На переменные состояния наложены условия цикличности:

$$S(\tau) - S(0) = 0 \Rightarrow \int_0^\tau \frac{q(T_i, T)}{T} dt = 0, \quad (4.72)$$

$$E(\tau) - E(0) = 0 \Rightarrow \int_0^\tau q(T_i, T) dt = \int_0^\tau p dt = A. \quad (4.73)$$

Ниже решены две задачи, определяющие предельные возможности тепловых машин с источниками ограниченной емкости:

а) задача о максимальной работе или, что то же самое, о максимальной мощности, так как  $A_{\max} = N_{\max} \tau$ . Как следует из (4.73), максимальной работе соответствует критерий оптимальности вида

$$I = \int_0^\tau q(T_i, T) dt = (Q^+ - Q^-) \rightarrow \max, \quad (4.74)$$

б) задача о предельном КПД при заданной работе

$$\eta = \frac{A}{Q^+} = 1 - \frac{Q^-}{Q^+} \rightarrow \max \quad (4.75)$$

при условии

$$Q^+ - Q^- = A_0. \quad (4.76)$$

Требуется найти такой закон изменения температуры рабочего тела во времени  $T^*(t)$ , для которого функционалы (4.74) или (4.75) достигают максимума. В первой задаче — при условиях (4.71)–(4.73), во второй к перечисленным условиям добавляется равенство (4.76).

Для обеих постановок примем следующую последовательность решения:

— рассмотрим контакт рабочего тела с горячим источником (горячий полуцикл), считая его продолжительность, температуру источника в конце полуцикла и приращение энтропии рабочего тела неопределенными параметрами;

— аналогичным образом рассмотрим холодный полуцикл, в котором рабочее тело отдает тепло холодному источнику;

— состыкуем результаты оптимизации полуциклов, выбирая неопределенные параметры так, чтобы добиться максимума критериев оптимальности;

— покажем, что полученные результаты нельзя улучшить за счет увеличения числа контактов рабочего тела с источниками.

Так как на стадии оптимизации полуциклов начальные и конечные температуры источников предполагаются фиксированными, то максимальной работе в таких системах соответствует минимальная скорость роста энтропии.

*А. Горячий полуцикл.* Обозначим время горячего полуцикла через  $\bar{t}_1$ , а температуру горячего источника в конце полуцикла — через  $\bar{T}_1 = T_1(\bar{t}_1)$ . Фиксация  $\bar{T}_1$  при заданной начальной температуре  $T_1^0$  эквивалентна заданию количества тепла  $Q^+$ , переданного рабочему телу. Задача имеет вид

$$\Delta S_1 = \int_0^{\bar{t}_1} \frac{q^+(T_1, T)}{T} dt \rightarrow \min$$

при условиях

$$\int_0^{\bar{t}_1} q^+(T_1, T) dt = Q^+,$$

$$\dot{T}_1 = -q^+(T_1, T)/r_1, \quad T_1(0) = T_1^0. \quad (4.77)$$

Здесь вместо приращения энтропии системы минимизируется приращение энтропии рабочего тела, что не повлияет на оптимальное решение.

Б. *Холодный полужикл.* Аналогично горячему полужиклу приходим к постановке задачи

$$\Delta S_2 = \int_0^{\bar{t}_2} \frac{q^-(T_2, T)}{T} dt \rightarrow \max$$

при условиях

$$\begin{aligned} \int_0^{\bar{t}_2} q^-(T_2, T) dt &= Q^-, \\ \dot{T}_2 &= -q^-(T_2, T)/r_2, \quad T_2(0) = T_2^0. \end{aligned} \quad (4.78)$$

В холодном полужикле в отличие от горячего требуется максимизировать приращение энтропии рабочего тела, так как знак теплового потока отрицателен и минимуму прироста энтропии системы соответствует максимум  $\Delta S_2$ .

Каждая из поставленных задач представляет собой задачу об оптимальном тепловом контакте, и для них справедливо условие минимальной диссипации теплообмена, которое для ньютоновского закона теплопередачи приводит к равенствам  $T = T_1 v_1$  в горячем полужикле ( $v_1 < 1$ ),  $T = T_2 v_2$  в холодном полужикле ( $v_2 < 1$ ). Ниже будем рассматривать этот закон теплопередачи.

С учетом пропорциональности температур источника и рабочего тела получим для горячего полужикла  $q^+ = \alpha_+(1 - v_1)T_1 = k_1 T_1$ , для холодного полужикла  $q_- = \alpha_-(1 - v_2)T_2 = -k_2 T_2$ .

Минимальное приращение энтропии рабочего тела в  $i$ -м полужикле:

$$\Delta S_i^* = \bar{t}_i \frac{\alpha_i}{v_i} (1 - v_i).$$

В. *Стыковка полужиклов.* Перепишем задачу о максимальной работе, считая  $v_1$  и  $v_2$  наряду с  $\bar{t}_1$  и  $\bar{t}_2$  неизвестными параметрами. Получим

$$A = Q^+ - Q^- = r_1(T_1^0 - \bar{T}_1) + r_2(T_2^0 - \bar{T}_1) \rightarrow \max \quad (4.79)$$

при условиях

$$\left. \begin{aligned} \bar{t}_1 + \bar{t}_2 &= \tau, \quad \bar{t}_i > 0, i = 1, 2, \\ \Delta S_1^* + \Delta S_2^* &= \bar{t}_1 \frac{\alpha_1}{v_1} (1 - v_1) + \bar{t}_2 \frac{\alpha_2}{v_2} (1 - v_2) = 0. \end{aligned} \right\} \quad (4.80)$$

Выразим из решения дифференциальных уравнений (4.77) и (4.78) температуры источников в конце полужиклов через их продолжительности

$$\bar{T}_1 = T_1^0 \exp\left(-\frac{k_1}{r_1} \bar{t}_1\right), \quad T_2 = T_2^0 \exp\left(\frac{k_2}{r_2} \bar{t}_2\right),$$

что позволяет переписать задачу (4.79) и (4.80) как

$$A = r_1(T_1^0 - T_1) + r_2(T_2^0 - \bar{T}_2) \rightarrow \max$$

при условиях

$$\begin{aligned}\bar{t}_1 + \bar{t}_2 &= \frac{r_1}{k_1} \ln \frac{T_1^0}{\bar{T}_1} + \frac{r_2}{k_2} \ln \frac{\bar{T}_2}{T_2^0} = \tau, \\ \Delta S_1 + \Delta S_2 &= \frac{r_1 \alpha_1}{\alpha_1 - k_1} \ln \frac{T_1^0}{\bar{T}_1} - \frac{r_2 \alpha_2}{\alpha_2 + k_2} \ln \frac{\bar{T}_2}{T_2^0} = 0.\end{aligned}\quad (4.81)$$

Для краткости обозначим относительные изменения температуры источников как  $\Delta_1 = \bar{T}_1/T_1^0$ ,  $\Delta_2 = \bar{T}_2/T_2^0$  ( $\Delta_1 < 1, \Delta_2 > 1$ ) и запишем функцию Лагранжа этой задачи, отбросив постоянные слагаемые:

$$\begin{aligned}R &= r_1 T_1^0 \Delta_1 + r_2 T_2^0 \Delta_2 + \Lambda_1 \left( \frac{r_2}{k_2} \ln \Delta_2 - \frac{r_1}{k_1} \ln \Delta_1 \right) - \\ &\quad - \Lambda_2 \left( \frac{r_1 \alpha_1}{\alpha_1 - k_1} \ln \Delta_1 + \frac{r_2 \alpha_2}{\alpha_2 + k_2} \ln \Delta_2 \right).\end{aligned}$$

Условия ее стационарности по искомым переменным  $\Delta_1, \Delta_2, k_1, k_2$  приводят к уравнениям

$$\begin{aligned}R_{\alpha_1} &= T_1^0 - \Lambda_1 (k_1 \Delta_2)^{-1} - \Lambda_2 \alpha_1 [\Delta_1 (\alpha_1 - k_1)]^{-1} = 0, \\ R_{\alpha_2} &= T_2^0 + \Lambda_1 (k_2 \Delta_2)^{-1} - \Lambda_2 \alpha_2 [\Delta_2 (\alpha_2 + k_2)]^{-1} = 0, \\ R_{k_1} &= \Lambda_1 k_1^{-2} - \Lambda \alpha_1 (\alpha_1 - k_1)^{-2} = 0, \\ R_{k_2} &= -\Lambda_1 k_2^{-2} + \Lambda_2 \alpha_2 (\alpha_2 + k_2)^{-2} = 0.\end{aligned}$$

Из двух последних равенств получаем

$$\frac{k_2}{k_1} = \pm \frac{\sqrt{\alpha_1}(\alpha_2 + k_2)}{\sqrt{\alpha_2}(\alpha_1 - k_1)} \Rightarrow k_1 = \pm \frac{k_2 \alpha_1 \sqrt{\alpha_2}}{\alpha_2 \sqrt{\alpha_1} + k_2 (\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_2})}, \quad (4.82)$$

а условие цикличности по энтропии (4.81) примет вид

$$\frac{\ln \Delta_2}{\ln \Delta_1} = - \frac{r_1 \alpha_1 (\alpha_2 + k_2)}{r_2 \alpha_2 (\alpha_1 - k_1)}.$$

Так как в этом равенстве знак левой части отрицательный ( $\Delta_1 < 1$ ), то разность  $(\alpha_1 - k_1)$  положительна, а значит, положительна и правая часть в (4.82), так что

$$\frac{\bar{t}_2}{\bar{t}_1} = - \frac{k_1 r_2 \ln \Delta_2}{k_2 r_1 \ln \Delta_1} = \sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_2}},$$

а так как сумма  $\bar{t}_1 + \bar{t}_2 = \tau$ , то

$$\bar{t}_1 = \tau \frac{\sqrt{\alpha_2}}{\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_2}}, \quad \bar{t}_2 = \tau \frac{\sqrt{\alpha_1}}{\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_2}}.$$

Выразим  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  через  $\bar{t}_1$  и  $\bar{t}_2$ :

$$\Delta_1 = \exp \left( -\bar{t}_1 \frac{k_1}{r_1} \right), \quad \alpha_2 = \exp \left( \bar{t}_2 \frac{k_2}{r_2} \right) \quad (4.83)$$

и подставим их в критерий оптимальности, учтя, что согласно (4.82)  $k_1$  есть функция  $k_2$ . Получим

$$A = T_1^0 r_1 \left[ 1 - \exp \left( -\bar{t}_1 \frac{k_1(k_2)}{r_1} \right) \right] + T_2^0 r_2 \left[ 1 - \exp \left( \bar{t}_2 \frac{k_2}{r_2} \right) \right] \rightarrow \max.$$

Условия максимума этого выражения по  $k_2$  с учетом (4.82) приводят к уравнению

$$\frac{T_{10}}{T_{20}} = \left[ 1 + \frac{k_2(\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_2})}{\alpha_2 \sqrt{\alpha_1}} \right]^2 \times \\ \times \exp \left\{ k_2 \left[ \frac{\bar{t}_2}{r_2} + \frac{t_1}{r_1} \frac{\alpha_1 \sqrt{\alpha_1}}{\alpha_2 \sqrt{\alpha_1} + k_2(\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_2})} \right] \right\}.$$

Так как правая часть этого уравнения при  $k_2 > 0$  монотонно зависит от  $k_2$ , то оно имеет единственное решение  $k_2^*$ . Из (4.82) определяем  $k_1^*$ , из (4.83)  $\Delta_1^*$  и  $\Delta_2^*$ , а по ним  $\bar{T}_i^* = \Delta_i^* T_i^0$ ,  $i = 1, 2$ . Максимальная работа подсчитывается согласно (4.79), а соответствующий ей КПД как

$$\eta(A_{\max}) = \frac{A_{\max}(\tau)}{r_1(T_1^0 - \bar{T}_1^*)}.$$

#### Доказательство оптимальности цикла типа Лоренца, состоящего из двух контактов

Выше упоминалось о том, что задачи о минимальном приращении энтропии системы  $\Delta S_c$  при фиксированной продолжительности контакта  $\bar{t}$  и минимальном времени контакта  $\bar{t}$  при фиксированном значении  $\Delta S_c$  имеют одно и то же оптимальное решение. Однако для задачи об оптимальном быстродействии удается в явной форме выразить минимальное время  $\bar{t}^*$  через  $Q$  и  $\Delta S$ , что облегчает доказательство того факта, что увеличение числа контактов между рабочим телом и источниками не дает преимущества по сравнению с двумя контактами.

Рассмотрим пространство  $Y$  с координатами  $T_1, T_2, S$  и поставим задачу о переводе системы из начального состояния  $Y^0 = (T_1^0, T_2^0, 0)$  в конечное  $\bar{Y} = (\bar{T}_1, \bar{T}_2, \bar{S})$  за минимальное общее время  $\tau$  с использованием управления  $T(t)$ . Здесь, как и ранее,  $T_1$  и  $T_2$  — температуры источников,  $S$  — прирост энтропии, а  $T$  — температура рабочего тела. Пусть некоторая траектория (на рис. 4.9 показана ее проекция  $Y^0, Y^1, Y^2, \bar{Y}$  на плоскость  $T_1, T_2$ ) состоит из трех контактов — горячего, холодного и вновь горячего. Покажем, что без ущерба для быстродействия число контактов может быть уменьшено на единицу. Такая траектория  $Y^0, Y_*^1, \bar{Y}$  также приведена на рис. 4.9.

Задача оптимального быстродействия при контакте с горячим источ-

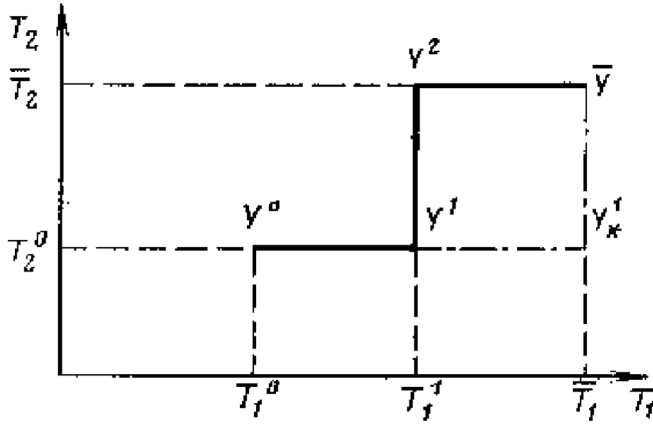


Рис. 4.9. Изменение температур источников вдоль траекторий с двумя контактами (штрихпунктир) и тремя контактами (сплошная линия)

ником запишется как

$$t_1 \rightarrow \min \left/ \begin{aligned} & \int_0^{t_1} \frac{q(T_1, T)}{T} dt = S^0, \quad \dot{T}_1 = -\frac{q}{r}, \\ & T_1(0) = T_1^0, \quad \int_0^{t_1} q(T_1, T) dt = Q. \end{aligned} \right.$$

Повторяя те же выкладки, что и в задачах оптимизации полуциклов, получим  $t_1$  и  $T_1^1$  на оптимальном решении как функции  $S^0$  в виде

$$T_1^1 = T_1^0 \exp \left( -\frac{T^0, S^0}{r_1 T_1^0} \right), \quad t_1 = \frac{S^0}{\alpha_1} \left( \frac{T_1^0}{T^0} - 1 \right)^{-1}.$$

Исключая  $T^0$ , найдем

$$t_1 = \frac{1}{\alpha_1} \left[ \frac{1}{r_1 \ln(T_1^0/T_1^1)} - \frac{1}{S^0} \right]^{-1}.$$

Контакт с холодным источником переводит изображающую точку из состояния  $Y^1 = (T_1^1, T_2^0, S^0)$  в состояние  $Y^2 = (T_1^1, \bar{T}_2, S^0 - S^1)$  за минимальное время

$$\bar{t}_2 = \frac{1}{\alpha_2} \left[ \frac{1}{S^1} - \frac{1}{r_2 \ln(\bar{T}_2/T_2^0)} \right]^{-1}.$$

В следующем контакте с горячим источником система переходит в точку  $\bar{Y} = (\bar{T}_1, T_2, S_0^0 - S_1 + S_2)$  за минимальное время

$$\bar{t}_3 = \frac{1}{\alpha_2} \left[ \frac{1}{S^1 r_2 \ln(\bar{T}_2/T_2^0)} \right]^{-1}.$$

Общее время перехода определится как  $\tau = \bar{t}_1 + \bar{t}_2 + \bar{t}_3$ , при этом параметры конечной точки  $\bar{T}_1$  и  $\bar{T}_2$ , как и энтропию

$$\bar{S} = S^0 - S^1 + S^2, \quad (4.84)$$

считаем заданными. Минимизировать величину  $\tau$  по  $S^0, S^1, S^2$  и  $T_1^1$  нужно при условии (4.84).

Проводя минимизацию, получим (стандартные, но довольно громоздкие выкладки опускаем), что величина оптимальной продолжительности цикла:

$$\begin{aligned} \tau^* = & \left( \frac{r_1}{\alpha_1} \ln \frac{T_1^0}{\bar{T}_1} + \frac{r_2}{\alpha_2} \ln \frac{T_2^0}{\bar{T}_2} \right) + \left( \frac{r_1}{\sqrt{\alpha_1}} \ln \frac{T_1^0}{\bar{T}_1} - \frac{r_2}{\sqrt{\alpha_2}} \ln \frac{T_2^0}{\bar{T}_2} \right)^2 \times \\ & \times \left( \bar{S} - r_2 \ln \frac{T_2^0}{\bar{T}_2} - r_1 \ln \frac{T_1^0}{\bar{T}_1} \right)^{-1}, \end{aligned} \quad (4.85)$$

причем это значение одно и то же при всех  $T_1^1 \in [T_1^0, \bar{T}_1]$ . Значит, при оптимальном выборе  $S^0, S^1, S^2$  параметр  $T_1^1$  может быть произволен и, в частности, можно принять его равным  $\bar{T}_1$ , что приведет к оптимальному переходу из  $Y^0$  в  $\bar{Y}$  всего с двумя контактами. В цикле Лоренца приращение энтропии рабочего тела равно нулю, что позволяет из (4.85) найти связь между временем цикла и параметрами задачи в виде

$$\tau^* = \left( \frac{1}{\sqrt{\alpha_1}} + \frac{1}{\sqrt{\alpha_2}} \right)^2 \left[ \frac{1}{r_1 \ln T_1^0 / \bar{T}_1} + \frac{1}{r_2 \ln T_2^0 / \bar{T}_2} \right]^{-1}. \quad (4.86)$$

Из очевидного требования  $\tau > 0$  с учетом (4.86) следует, что множество состояний, достижимых с использованием цикла Лоренца на плоскости  $T_1, T_2$ , выделяется условием

$$\bar{T}_1^{r_1} \bar{T}_2^{r_2} > (T_1^0)^{r_1} (T_2^0)^{r_2}.$$

Кривая  $\bar{T}_1^{r_1} \bar{T}_2^{r_2} = (T_1^0)^{r_1} (T_2^0)^{r_2}$  соответствует времени  $\tau = \infty$ .

Условие (4.86) при фиксированном значении  $\tau^*$  выделяет на плоскости  $T_1, T_2$  множество точек, достижимых за время  $\tau^*$  (рис. 4.10). Обозначим его как  $G_{\tau^*}$ . Точка касания прямых из семейства  $A = \text{const}$  к границе множества  $G_{\tau^*}$  определяет предельную работу, которую можно получить с использованием цикла Лоренца за фиксированное время  $\tau$ . При  $\tau \rightarrow \infty$  она оказывается равной

$$A_{\max}(Y^0, \infty) = r_1 T_1^0 + r_2 T_2^0 - (r_1 + r_2) (T_1^0)^{r_1/(r_1+r_2)} (T_2^0)^{r_2/(r_1+r_2)}. \quad (4.87)$$

В этом случае температуры источников в конце полуциклов  $T_1$  и  $T_2$  равны друг другу:  $\bar{T}_1 = \bar{T}_2 = (T_1^0)^{r_1/(r_1+r_2)} (T_2^0)^{r_2/(r_1+r_2)}$ . КПД соответствует максимальной работе:

$$\eta(A_{\max}) = \frac{1 - (T_2^0/T_1^0)^{r_2/(r_1+r_2)}}{(T_1^0/T_2^0)^{r_1/(r_1+r_2)} - 1} = 2 - \frac{\eta_k}{1 - (1 - \eta_k)^{r_1/(r_1+r_2)}}. \quad (4.88)$$

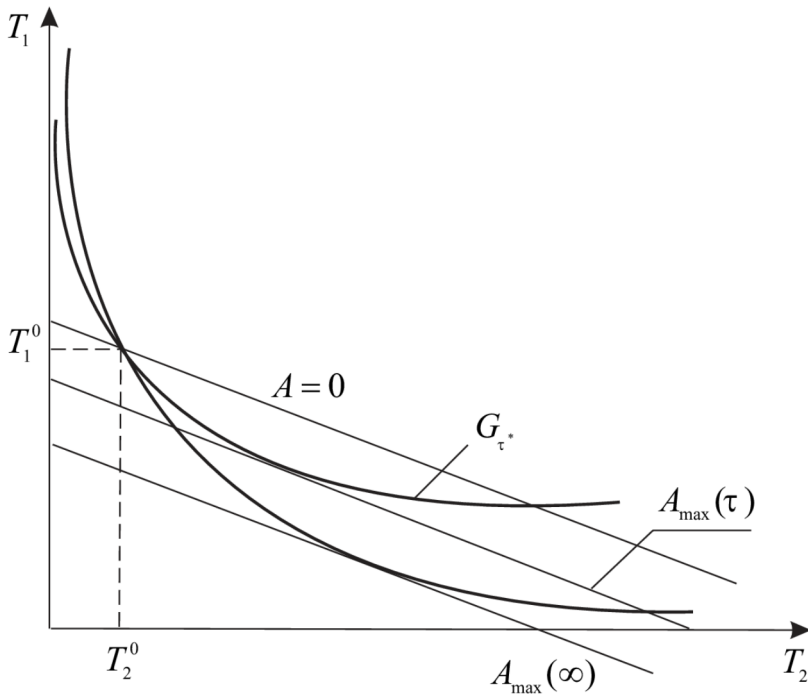


Рис. 4.10. Взаимное расположение областей, достижимых за время  $\tau$ , и линий постоянной работы

В последней формуле  $\eta_k$  — КПД цикла Карно, имеющего температуры горячего и холодного источников  $T_1^0$  и  $T_2^0$  соответственно.

Он, как и КПД Новикова-Курзона-Альборна для тепловых машин максимальной мощности, не зависит от кинетических коэффициентов.

*Особенности задачи о предельном КПД при заданной работе.* Используем для решения этой задачи тот же подход, что и в задаче о максимальной работе. При этом подзадачи оптимизации горячего и холодного полуциклов не изменяются, так как  $Q^+$  и  $Q^-$  в них считаются фиксированными. Условие же (4.76) необходимо учесть на стадии стыковки полуциклов. Ввиду этого в каждом из полуциклов температуры источника и рабочего тела пропорциональны и, как следствие,  $q^+ = k_1 T_1$ ,  $q^- = -k_2 T_2$ . Коэффициенты  $k_1$  и  $k_2$ , естественно, иные, чем в задаче о максимальной работе.

С учетом заданной работы максимуму КПД соответствует минимум тепла  $Q^+$ , отданного горячим источником, и задача стыковки полуциклов запишется как

$$I = Q^+ = r_1 T_1^0 \alpha_1 \rightarrow \min, \quad i = 1, 2$$

при условиях

$$\begin{aligned}\bar{t}_1 + \bar{t}_2 &= -\frac{r_1}{k_1} \ln \Delta_1 + \frac{r_2}{k_2} \ln \Delta_2 = \bar{t}, \\ \bar{S}_1 + \bar{S}_2 &= \frac{r_1 \alpha_1}{\alpha_1 - k_1} \ln \Delta_1 + \frac{r_2 \alpha_2}{\alpha_2 + k_2} \ln \Delta_2 = 0, \\ Q^+ - Q^- &= r_1 T_1^0 (1 - \Delta_1) + r_2 T_2^0 (1 - \Delta_2) = A_0.\end{aligned}\quad (4.89)$$

Здесь, как и выше, обозначение  $\Delta_1 = \bar{T}_1/T_1^0$ ,  $\Delta_2 = \bar{T}_2/T_2^0$ . Функция Лагранжа для этой задачи имеет вид

$$\begin{aligned}R_1 &= r_1 T_1^0 \Delta_1 + \Lambda_1 \left( \frac{r_2}{k_2} \ln \Delta_2 - \frac{r_1}{k_1} \ln \Delta_1 \right) - \\ &- \Lambda_2 \left( \frac{r_1 \alpha_1 \ln \Delta_1}{\alpha_1 - k_1} + \frac{r_2 \alpha_2 \ln \Delta_2}{\alpha_2 + k_2} \right) + \Lambda_3 [r_1 T_1^0 (1 - \Delta_1) + r_2 T_2^0 (1 - \Delta_2)].\end{aligned}$$

Сравнение этой функции с функцией  $R$  в задаче о предельной работе показывает, что

$$\frac{\partial R_1}{\partial k_1} = \frac{\partial R}{\partial k_1} = 0, \quad \frac{\partial R_1}{\partial k_2} = \frac{\partial R}{\partial k_2} = 0.$$

А так как из этих условий и равенства (4.81), которое в нашей задаче также остается без изменений, следуют формулы (4.83), то оптимальные продолжительности полувциклов такие же, как и в задаче о предельной работе. Оптимальные значения  $k_1$  и  $k_2$  определяются в данном случае из совместного решения уравнения (4.82), которое остается без изменения, и последнего из условий (4.88), которое после исключения  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  примет вид

$$r_1 T_1^0 \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\bar{t}_1 k_1}{r_1} \right) \right] + r_2 T_1^0 \left[ 1 - \exp \left( \frac{\bar{t}_2 k_2}{r_2} \right) \right] = A_0, \quad (4.90)$$

$k_1$  и  $k_2$  оказываются несколько меньше, чем в задаче о предельной работе.

Отметим, что задача о максимуме КПД цикла типа Лоренца эквивалентна задаче о получении максимальной работы при условии, что горячий источник охладится до заданной температуры  $\bar{T}_1$ . На рис. 4.11 заштрихована область реализуемости системы, т.е. область температур источников, в которую можно перевести систему из начальной точки  $T_1^0, T_2^0$  за время  $\tau \geq \tau^*$ . Ее граница определена равенством (4.86). На том же рисунке нанесены прямые, соответствующие полученной работе. Ясно, что при фиксированном значении  $\bar{T}_1$  максимуму работы соответствует граница области реализуемости и для нахождения максимальной работы нужно подставить в уравнение (4.86) значения  $\bar{T}_1$  и  $\tau$  и разрешить его относительно  $\bar{T}_2(\bar{T}_1, \tau)$ . Максимальная работа при заданном потреблении тепла  $Q_+ = r_1(T_1^0 - \bar{T}_1)$  равна

$$A^0 = Q_+ - r_2(\bar{T}_2(\bar{T}_1, \tau) - T_{20}),$$

а

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{r_2(\bar{T}_2(\bar{T}_1, \tau) - T_{20})}{r_1(T_1^0 - \bar{T}_1)}. \quad (4.91)$$

### Обратные циклы типа Лоренца

Задача о предельных возможностях обратных циклов типа Лоренца сводится к вопросу о том, какую минимальную работу нужно затратить для того, чтобы довести температуры двух тел с начальными температурами  $T_1^0$  и  $T_2^0$  до температур  $\bar{T}_1, \bar{T}_2$  за фиксированное время  $\tau$ . Если  $T_1^0 = T_2^0 = T^0$ , то это *задача разделения термически однородной системы* на подсистемы с заданными температурами. Если затраченная работа  $A = A^0$  положительна, то за время  $\tau$  возможности системы разделения ограничены теми значениями температуры, которые лежат на линии

$$r_1(\bar{T}_1 - T_0) + r_2(\bar{T}_2 - T_0) = A^0$$

и находятся внутри области реализуемости. При этом если точка с координатами  $\bar{T}_1, \bar{T}_2$  лежит строго внутри области реализуемости (т.  $M$  на рис. 4.11), то при той же затрате работы разделение может быть проведено за меньшее время. Разделение на подсистемы, конечные температуры которых лежат за пределами области, соответствующей  $\tau \rightarrow \infty$ , не может быть проведено в циклическом процессе. При фиксированной конечной температуре  $\bar{T}_1$  одного из источников и заданной продолжительности цикла  $\tau$  минимальной затраченной работе соответствует выбор  $\bar{T}_2$  на границе области реализуемости, соответствующей данной продолжительности, т.е.  $\bar{T}_2$  находится из уравнения (4.86).

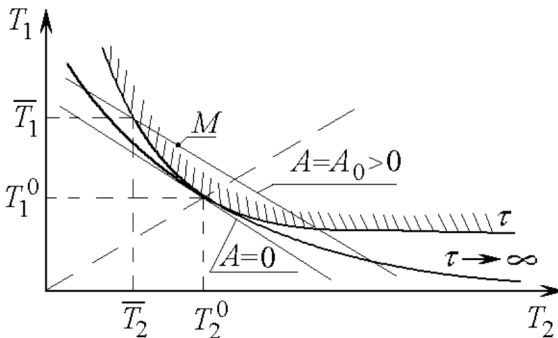


Рис. 4.11. Области реализуемости в задаче о разделении термически однородной системы

Отметим, что когда одна из температур в конечный момент времени стремится к бесконечности, то при ограниченном  $\tau$  вторая стремится к конечному пределу. То есть нагреть при соответствующей мощности можно до сколь угодно большой температуры, а охладить лишь до некоторого предела, какую бы мощность мы ни вкладывали.

## 4.6. Тепломеханические преобразователи в открытых системах

Выше были рассмотрены предельные возможности преобразователей тепла в работу и работы в тепло (холод) в системе с двумя резервуарами. В этом параграфе мы рассмотрим подобную задачу в более общей постановке, а именно будем предполагать, что система состоит из двух или более резервуаров и подсистем с конечной емкостью. В такой системе устанавливается стационарное неоднородное поле температур, а следовательно, возможно получение работы. Требуется выяснить, какую максимальную мощность можно извлечь в подобной системе.

Обратная задача заключается в том, чтобы в аналогичной системе (резервуар в ней может быть и один) поддерживать температурное поле заданной конфигурации с минимальными затратами мощности. Такая задача возникает, например, при отоплении или кондиционировании зданий, в некоторых помещениях которых нужно поддерживать заданную температуру.

### Открытая система, машина с распределенными параметрами

Рассмотрим открытую термодинамическую систему, включающую в себя несколько резервуаров с постоянными температурами и подсистемы, температуры которых определяются запасом их внутренней энергии. Тепловая машина контактирует с термодинамическими подсистемами, получая от них или отдавая им потоки тепла и вырабатывая работу. Требуется найти такие температуры контакта  $u_i$  тепловой машины с каждой из подсистем, при которых получаемая в единицу времени работа, т.е. мощность тепловой машины  $N$ , максимальна. При этом общее число термодинамических подсистем равно  $n$ , из них не менее двух представляют собой резервуары. Система с одним резервуаром не может функционировать в стационарном режиме.

Задача о предельной мощности для системы, состоящей только из двух резервуаров с температурами  $T_{0h}$  и  $T_{0c}$ , рассмотрена Новиковым [153], позднее Курзоном, Альборном [26], Бежаном [16] и другими исследователями. Рассматриваемая постановка обобщает эту задачу на системы произвольной структуры.

Обозначим через  $T_i$  температуру  $i$ -й подсистемы, через  $q_{ji}(T_j, T_i)$  — тепловой поток между  $i$ -й и  $j$ -й подсистемами, через  $q_i(T_i, u_i)$  — тепловой поток между  $i$ -й подсистемой и рабочим телом тепловой машины. Тепловую машину будем предполагать внутренне обратимой, так что производство энтропии в ней равно нулю. Задача о предельной мощности запишется в форме

$$p = \sum_{i=m}^n q_i(T_i, u_i) \rightarrow \max_{u_i} \quad (4.92)$$

при условиях

$$\sum_{i=m}^n \frac{q_i(T_i, u_i)}{u_i} = 0, \quad (4.93)$$

$$\sum_{j=1}^n q_{ji}(T_j, T_i) = q_i(T_i, u_i), \quad i = 1, \dots, m. \quad (4.94)$$

Условия (4.92), (4.93) следуют из энергетического и энтропийного балансов рабочего тела, а условие (4.94) представляет собой энергетический баланс для  $i$ -й подсистемы, число которых  $m \leq n - 2$ . Температуры резервуаров  $T_i$  ( $i = m + 1, \dots, n$ ) заданы и неизменны.

Условия, определяющие  $u_i$  и  $T_i$  для  $i \leq m$ , следуют из требований стационарности функции Лагранжа задачи (4.92)–(4.94):

$$L = \sum_{i=1}^n \left\{ q_i(T_i, u_i) \left( 1 + \frac{\Lambda}{u_i} - \lambda_i \right) + \lambda_i \sum_{j=1}^n q_{ji}(T_j, T_i) \right\}$$

по  $u_i, T_i$ , причем  $\lambda_i = 0$  для  $i > m$ :

$$\frac{\partial L}{\partial u_i} = 0 \Rightarrow \frac{\partial q_i}{\partial u_i} \left( 1 + \frac{\Lambda}{u_i} - \lambda_i \right) = \Lambda \frac{q_i(T_i, u_i)}{u_i^2}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.95)$$

$$\frac{\partial L}{\partial T_i} = 0 \Rightarrow \frac{\partial q_i}{\partial T_i} \left( 1 + \frac{\Lambda}{u_i} - \lambda_i \right) + \lambda_i \sum_{j=1}^n \frac{\partial q_{ji}}{\partial T_i} = 0, \quad i = 1, \dots, m. \quad (4.96)$$

Уравнения (4.93)–(4.96) позволяют найти  $n + m$  переменных  $u_i$  и  $T_i$  и  $(m + 1)$ -й множитель Лагранжа.

Чаще всего форму зависимости теплового потока от температур контактирующих тел задают в форме Ньютона:

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

либо в форме Фурье

$$q = \beta \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

В том случае, когда потоки ньютоновские,  $q_i = \alpha_i(T_i - u_i)$ ,  $q_{ji} = \alpha_{ji}(T_j - T_i)$ , уравнения (4.93)–(4.96) перепишутся как

$$\sum_{i=1}^n \tilde{\alpha}_i \frac{T_i}{u_i} = 1, \quad \text{где} \quad \tilde{\alpha}_i = \frac{\alpha_i}{\sum_{i=1}^n \alpha_i}, \quad (4.97)$$

$$\sum_{j=1}^n \alpha_{ji}(T_j - T_i) = \alpha_i(T_i - u_i), \quad i = 1, \dots, m, \quad (4.98)$$

$$u_i^2(1 - \lambda_i) = \Lambda T_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.99)$$

$$\alpha_i \left( 1 + \frac{\Lambda}{u_i} - \lambda_i \right) = \lambda_i \sum_{j=1}^n \alpha_{ji}, \quad i = 1, \dots, m. \quad (4.100)$$

Из этих условий в том частном случае, когда  $n = 2$ ,  $m = 0$ ,  $T_1 = T_{0h}$ ,  $T_2 = T_{0c}$ , вытекают упомянутые выше результаты о предельной мощности тепловой машины. Действительно, в этом случае  $\lambda_i = 0$ ,  $u_1^* = \sqrt{\Lambda T_{0h}}$ ,  $u_2^* = \sqrt{\Lambda T_{0c}}$ , и из уравнений (4.97)–(4.100) следует, что КПД тепловой машины

$$\eta = 1 - \frac{u_2^*}{u_1^*} = 1 - \sqrt{\frac{T_{0c}}{T_{0h}}},$$

а максимальная мощность

$$p_{\max} = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} (\sqrt{T_{0h}} - \sqrt{T_{0c}})^2.$$

В табл. 4.1 приведены значения предельной мощности и соответствующего ей КПД для машины с постоянным контактом с двумя источниками, имеющими температуры  $T_{0h}$  и  $T_{0c}$ .

Таблица 4.1. Максимальная мощность и соответствующий ей КПД тепловых машин с постоянным контактом с источниками

Закон теплопереноса	Максимальная мощность	КПД
Ньютоновский (линейный)	$\frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2} [\sqrt{T_{0h}} - \sqrt{T_{0c}}]^2$	$1 - \sqrt{\frac{T_{0c}}{T_{0h}}}$
Фурье	$\frac{1}{2} \left[ \xi(\alpha_1 + \alpha_2) - \left( \frac{\alpha_1}{T_{0h}} - \frac{\alpha_2}{T_{0c}} \right) \right]$	$1 - \frac{1/T_{0h} + \xi}{1/T_{0c} + \xi},$ $\xi = \sqrt{\frac{\frac{\alpha_1}{T_{0h}^2} + \frac{\alpha_2}{T_{0c}^2}}{\alpha_1 + \alpha_2}}$

## 4.7. Задача оптимального потенциалостатирования

В этой задаче нужно оценить снизу затраты энергии на поддержание заданной конфигурации температурного или иного поля. Мы рассмотрим первоначально два практически важных частных случая этой задачи, а затем ее общую постановку.

### Активная изоляция

В криогенной технике нужно поддерживать заданную низкую температуру в камере. При этом возможно два подхода:

- изолировать термостатируемую камеру и с использованием теплового насоса отбирать из нее тепло, поступающее извне (пассивная изоляция);
- разбить слой изоляции, выделив промежуточные камеры, и часть тепла отбирать из промежуточных камер (активная изоляция).

Целесообразность использования активной изоляции, как показано ниже, зависит от закона теплообмена. Для каждого закона теплопереноса условие постоянства теплового потока определяет профиль температур по сечению слоя изоляции. Этот профиль далеко не всегда соответствует минимуму производства энтропии. Ниже показано, что если закон теплообмена имеет форму Фурье (поток пропорционален разности температур в степени минус единица), то активная изоляция нецелесообразна. Если поток пропорционален разности температур (ньютоновский), то активная изоляция эффективна. Задача об оптимальной активной изоляции для ньютоновского теплообмена поставлена и решена Мартыновским [146], затем обобщена в [175], [88].

Обозначим температуру внешней среды через  $T_0$ , а температуру в камере через  $T_k$ . Разность температур сопровождается тепловым потоком  $q(T_0, T_k)$ . Для определенности будем предполагать, что температура внешней среды  $T_0$  больше, чем температура в камере. Найдем затраты энергии на поддержание температуры  $T_k$  в системе с пассивной изоляцией, имеющей коэффициент теплопроводности  $k_0$ . Будем считать, что тепловой поток пропорционален коэффициенту теплопроводности:

$$q(T_0, T_k) = k_0 \hat{q}(T_0, T_k).$$

Запишем энергетический и энтропийный балансы системы:

$$\begin{aligned} q(T_0, T_k) + p - q_0 &= 0, \\ \frac{q(T_0, T_k)}{T_0} - \frac{q_0}{T_0} + \sigma &= 0. \end{aligned} \quad (4.101)$$

Здесь  $\sigma$  — производство энтропии, связанное с потоком тепла  $q$ . Из условий (4.101) следует, что затрачиваемая мощность  $p$  пропорциональна производству энтропии  $p = \sigma T_0$ .

Аналогичным образом выглядят уравнения термодинамических балансов для активной теплоизоляции с той разницей, что вместо  $q_0$  фигурирует  $\sum_i q_{0i}$ , а вместо  $p$  сумма  $p_i$ . Получим

$$\sum_{i=1}^M p_i = \sigma T_0.$$

Таким образом, минимуму затрачиваемой мощности холодильных циклов соответствует минимум производства энтропии в системе.

Найдем производство энтропии в системе с пассивной изоляцией для теплового потока вида  $\hat{q}(T_0, T_k) = (T_0^n - T_k^n)$ , приняв толщину стенки за

единицу. Величина

$$\sigma = -k \int_0^1 \frac{d}{dx} [T^n(x)] \frac{d}{dx} \left[ \frac{1}{T(x)} \right] dx = k_0 |n| \int_0^1 T^{n-3}(x) \left( \frac{dT}{dx} \right)^2 dx. \quad (4.102)$$

Здесь  $[-k \frac{d}{dx}(T^n(x))]$  — тепловой поток;  $\frac{d}{dx}(\frac{1}{T(x)})$  — движущая сила процесса теплопереноса в сечении  $x$ .

Распределение температур по координате  $x$  найдем из условия постоянства теплового потока:

$$\frac{d}{dx} (T^n(x)) = T_0^n - T_k^n.$$

Отсюда

$$T^n(x) = T_0^n(1-x) + T_k^n x. \quad (4.103)$$

После подстановки (4.103) в (4.102) получим производство энтропии в слое теплоизоляции  $\sigma_n$ .

Отбросим теперь условие постоянства теплового потока и попытаемся найти такой закон изменения температуры по координате  $x$ , для которого производство энтропии  $\sigma$  оказалось бы минимальным при соблюдении условий на границах. Задача оценки минимальной диссипации в стене примет форму

$$\frac{\sigma}{k_0} = I = \int_0^1 T^{n-3}(x) \left( \frac{dT}{dx} \right)^2 dx \rightarrow \min, \quad T(0) = T_0, \quad T(1) = T_k.$$

Решение существенно упрощается, если воспользоваться переходом от переменной  $x$  к переменной  $T$ . Обозначим производную  $dT/dx = T_x(T)$ , так что  $dx = dT/T_x$ . Поскольку толщина стенки задана, должно выполняться равенство

$$\int_0^1 dx = \int_{T_0}^{T_k} \frac{dT}{T_x} = 1, \quad (4.104)$$

а функционал  $I$  примет вид

$$I = \int_{T_0}^{T_k} T^{n-3} T_x(T) dT \rightarrow \min_{T_x(T)} \quad (4.105)$$

при условии (4.104). Функция Лагранжа для задачи (4.104)–(4.105):

$$L = T_x T^{n-3} + \frac{\lambda}{T_x}.$$

Условия ее стационарности позволяют выразить  $T_x$  через  $T$  и  $\lambda$

$$T_x^*(T) = \sqrt{\lambda} T^{\frac{3-n}{2}} = \frac{n-1}{2} \frac{T^{\frac{3-n}{2}}}{T_0^{\frac{n-1}{2}} - T_k^{\frac{n-1}{2}}}. \quad (4.106)$$

Для определения  $T^*(x)$  теперь имеем уравнение

$$\frac{dT}{T_x^*(T)} = dx, \quad T(0) = T_0.$$

Нетрудно видеть, что для линейного закона теплопередачи ( $n = 1$ ) имеем

$$T^*(x) = T_0 e^{-rx}, \quad (4.107)$$

где  $r = \ln(T_0/T_k)$ , а оценка минимальной диссипации

$$\sigma^* = k_0 \left( \ln \frac{T_0}{T_k} \right)^2. \quad (4.108)$$

Соответствующая минимальной диссипации зависимость теплового потока  $q$  от температуры в сечении  $x$  с учетом (4.106) равна

$$q^*(T(x)) = k_0 |n| T^{n-1} T_x^*(T) = k_0 |n| \frac{n-1}{2} \frac{T(x)^{\frac{n+1}{2}}}{T_0^{\frac{n-1}{2}} - T_k^{\frac{n-1}{2}}}. \quad (4.109)$$

При  $n = 1$  после раскрытия неопределенности в (4.109) получим, что оптимальный тепловой поток пропорционален абсолютной температуре в каждом сечении. Добиться его постоянства можно, только сделав коэффициент теплопроводности обратно пропорциональным температуре  $k(T) = \beta/T$ . При этом величина  $\beta$  такова, что

$$\int_{T_k}^{T_0} \frac{\lambda T}{\beta} dT = \frac{1}{k_0}.$$

В отличие от этого для закона теплопереноса Фурье ( $n = -1$ ) оптимальный тепловой поток  $q^*$  не зависит от температуры. Он постоянен для постоянного коэффициента теплопередачи  $k$ . Это означает, что для закона теплопереноса, соответствующего  $n = -1$ , пассивная изоляция по схеме рис. 4.12а оптимальна.

При  $n > -1$  производство энтропии может быть уменьшено, если перейти к активной изоляции, расположив промежуточные камеры и выбрав отбор тепла из этих камер так, чтобы зависимость теплового потока от температуры соответствовала условию (4.109).

Следуя [175], покажем, какого выигрыша можно ожидать от использования активной изоляции при  $n = 1$ .

Диссипация в системе с пассивной изоляцией равна

$$\sigma_n = q \left( \frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_0} \right) = \frac{k_0 (T_0 - T_k)^2}{T_0 T_k} = k_0 \left( \frac{T_0}{T_k} + \frac{T_k}{T_0} - 2 \right). \quad (4.110)$$

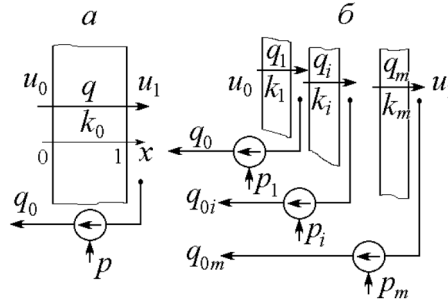
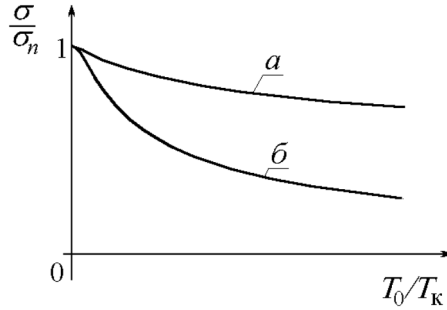


Рис. 4.12. Структуры систем с пассивной (а) и активной (б) изоляцией


 Рис. 4.13. Отношение  $\sigma/\sigma_n$  для схем с пассивной (а) и активной с одной промежуточной камерой (б) изоляций

Отношение  $\sigma$  к  $\sigma_n$  в функции  $T_0/T_k$  показано на рис 4.13. Выигрыш тем больше, чем больше отношение температур.

Значительный выигрыш дает введение уже одной промежуточной камеры в точке с некоторой температурой  $T_1$  ( $T_0 > T_1 > T_k$ ). Эту температуру несложно найти из решения следующей экстремальной задачи:

$$\sigma = k_1 \frac{(T_0 - T_1)^2}{T_0 T_1} + k_2 \frac{(T_1 - T_k)^2}{T_1 T_k} \rightarrow \min_{T_1, k_1, k_2} \quad (4.111)$$

при условии

$$\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} = \frac{1}{k_0}. \quad (4.112)$$

Ее решение очевидно уже в силу симметрии по искомым переменным:

$$T_1^* = \sqrt{T_0 T_k}, \quad k_1^* = k_2^* = 2k_0, \quad (4.113)$$

производство энтропии в системе с одной промежуточной камерой при таком выборе:

$$\sigma_1^* = 4k_0 \frac{(\sqrt{T_0} - \sqrt{T_k})^2}{\sqrt{T_0 T_k}}.$$

Отношение  $\sigma^*/\sigma_1^*$  показано на рис. 4.13. Видно, что активная изоляция с одной промежуточной камерой снижает избыток диссипации по сравнению с минимально возможным примерно втрое.

Мощности холодильных машин для схемы с одной промежуточной камерой равны

$$p_1 = 2k_0 \frac{(\sqrt{T_0} - \sqrt{T_k})^2 (T_0 - \sqrt{T_0 T_k})}{\sqrt{T_0 T_k}},$$

$$p_2 = 2k_0 \frac{(T_0 - T_k)(\sqrt{T_0 T_k} - T_k)}{T_k}.$$

При дальнейшем увеличении числа камер каждый слой изоляции делится в соответствии с формулами (4.113).

В приведенных выше результатах не учитывалась необратимость холодильных циклов. Эта необратимость зависит от величины поверхностей контакта рабочего тела с газом в охлаждаемой камере и внешней средой и от мощности  $p_i$ . Оценки для такой необратимости приведены в параграфе 4.5.

Отметим в заключение, что с ростом степени  $n$  в законе теплопереноса выигрыш от использования активной изоляции возрастает.

### Потенциалостатирование

Очевидно, что использование многослойной изоляции может дать эффект и при создании глубокого вакуума, и при необходимости сохранения большого положительного или отрицательного заряда и пр.

Во всех этих случаях термодинамические балансы, подобные (4.101), показывают, что суммарные затраты энергии на потенциалостатирование пропорциональны производству энтропии. Обозначим интенсивную переменную, определяющую движущую силу потока, проникающего через изоляцию, через  $U$ . Поток  $g$  в сечении  $x$  можно задать в форме

$$g = k_0 r(U) \frac{dU}{dx}. \quad (4.114)$$

Потенциал  $\mu$  также зависит от  $U$ . Например, тепловой потенциал есть обратная величина температуры, химический потенциал пропорционален логарифму концентрации и пр. Производство энтропии:

$$\sigma = k_0 \int_0^1 r(U) \left( \frac{d\mu}{dU} \right) \left( \frac{dU}{dx} \right)^2 dx. \quad (4.115)$$

Значения  $U_0$  и  $U_k$  фиксированы.

Перейдем от переменной  $x$  к переменной  $U$ , введя обозначения для производных:

$$U_x = \frac{dU}{dx}, \quad \mu_U = \frac{d\mu}{dU}.$$

Получим задачу о выборе оптимальной зависимости  $U_x(U)$ :

$$\sigma = k_0 \int_{U_0}^{U_1} r(U) \mu_U(U) U_x dU \rightarrow \min \quad (4.116)$$

при условии

$$\int_0^1 dx = \int_{U_0}^{U_k} \frac{dU}{U_x} = 1. \quad (4.117)$$

Из условий стационарности функции Лагранжа для этой задачи

$$\frac{\partial}{\partial U_x} \left[ r(U) \mu_U(U) U_x + \frac{\lambda}{U_x} \right] = 0$$

следует

$$U_x^*(U) = \frac{\sqrt{\lambda}}{\sqrt{r(U) \mu_U(U)}}.$$

С учетом (4.117)

$$\sqrt{\lambda} = \int_{U_0}^{U_k} \sqrt{r(U) \mu_U(U)} dU.$$

Поток, минимизирующий диссипацию, с учетом принятых обозначений запишется в виде

$$g^*(U) = k_0 r(U) U_x^*(U) = k_0 \left( \int_{U_0}^{U_k} \sqrt{r(U) \left( \frac{d\mu}{dU} \right)} dU \right) \sqrt{\frac{r(U)}{d\mu/dU}}. \quad (4.118)$$

Зависимость (4.118) позволяет сформулировать

Условие целесообразности активного потенциалостатирования: *если*

$$\frac{r(U_k)}{\left( d\mu/dU \right)_{U_k}} < \frac{r(U_0)}{\left( d\mu/dU \right)_{U_0}}, \quad (4.119)$$

*то активное потенциалостатирование позволяет уменьшить затраты энергии. В противном случае оно нецелесообразно.*

В частности, для рассмотренного выше случая тепловой изоляции  $U$  соответствует температуре  $T$ :

$$r(T) = -|n|T^{m-1}, \quad \mu(T) = \frac{1}{T}, \quad \frac{d\mu}{dT} = -\frac{1}{T^2}.$$

Подставляя эти зависимости в условие целесообразности использования активной изоляции, получим

$$T_k^{n+1} < T_0^{n+1}.$$

Так как по условию  $T_0 > T_k$ , то из этого неравенства следует, что  $n \geq -1$ .

Неравенство (4.119) соответствует тому факту, что оптимальный поток, поступающий в камеру, должен быть меньше потока на границе изоляции с внешней средой, т.е. его надо «откачивать» из промежуточных камер. Чем больше разница между правой и левой частями неравенства, тем большего эффекта можно ожидать от активного потенциалостатирования.

## 4.8. Задача термостатирования в строительстве

### Введение и постановка задачи

Энергосбережение в строительстве является одним из основных источников экономии энергии, так как около сорока процентов энергии, потребляемой человечеством, тратится на отопление и кондиционирование помещений. Строительство энергосберегающих зданий стало одним из главных направлений энергосбережения. Экономия энергии достигается за счет целого ряда мероприятий: забора воздуха для вентиляции через подземный теплообменник, полной регенерации тепла выходящего воздуха, установки солнечных батарей на крыше здания, отопления с использованием тепловых насосов, многослойной и отражательной изоляций и пр. В результате энергопотребление таких зданий в пять-восемь раз меньше, чем для зданий обычной конструкции. Повышение стоимости энергии делает строительство энергосберегающих зданий весьма актуальным.

Одним из факторов энергосбережения является термостатирование помещений в таком энергосберегающем здании. Задача оптимального термостатирования состоит в том, чтобы поддерживать заданные температуры только в части помещений (камер) при произвольных температурах в остальных (промежуточных) камерах, затрачивая при этом минимальное количество энергии. Как состав термостатируемых помещений, так и заданные значения температур могут зависеть от сезона и времени суток.

Рассмотрим задачу оптимального термостатирования в системе общей структуры с несколькими взаимосвязанными помещениями при двух вариантах подачи энергии.

А. Задача отопления (подача тепла за счет электрического, газового, водяного, воздушного обогрева).

В. Задача кондиционирования (обогрев или охлаждение помещений с использованием цикла теплового насоса или холодильного цикла).

Рассматриваемая структура изображена на рис. 4.14, где обозначено:

$T_i$  — температура  $i$ -й камеры ( $i = 0, 1, \dots, n$ ), в градусах Цельсия;

$\alpha_{ij}(T_i, T_j)$  — коэффициенты теплопередачи между  $i$ -й и  $j$ -й камерами, которые могут зависеть от температур в этих камерах ( $\alpha_{ji} = \alpha_{ij} \geq 0$ ), Вт/ $^{\circ}\text{C}$ ;

$q_{ij} = \alpha_{ij}(T_i, T_j)(T_j - T_i)$  — тепловой поток в Вт от  $i$ -й камеры к  $j$ -й;

$q_{i0} = \alpha_{i0}(T_i, T_0)(T_0 - T_i)$  — тепловой поток от  $i$ -й камеры к окружающей среде с температурой  $T_0$ ;

$\tilde{q}_i$  — тепло, подаваемое (отбираемое) в  $i$ -ю камеру. Положительным считается направление потока тепла к камере.

### Постановка задачи

Пусть температуры в  $m$  камерах  $T_1, \dots, T_m$  фиксированы ( $m < n$ ), как и температура окружающей среды  $T_0$ . Требуется так выбрать потоки тепла  $\tilde{q}_i$ , ( $i = 1, \dots, n$ ), чтобы для варианта А общее количество подводимого тепла, а для варианта В — общая мощность, затрачиваемая на привод тепловых и холодильных машин, были минимальны.

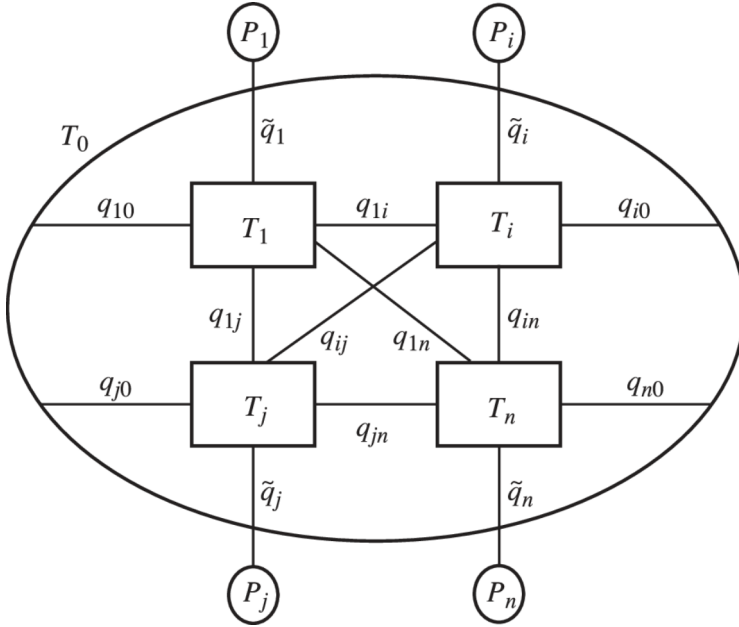


Рис. 4.14. Общая структура системы термостатирования

### Минимизация затрат тепла на отопление

Запишем формальную постановку задачи для случая минимизации затрат тепла.

Критерий оптимальности

$$I_A = \sum_{i=1}^n \tilde{q}_i \rightarrow \min \quad (4.120)$$

при условиях теплового баланса для каждой камеры

$$\sum_{j=0}^n q_{ij}(T_i, T_j) + \tilde{q}_i = 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.121)$$

ограничениях на тепловые потоки

$$\tilde{q}_i \geq 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.122)$$

и условиях, наложенных на температуры термостатируемых камер,

$$T_i = T_i^0 > T_0, \quad i = 1, \dots, m. \quad (4.123)$$

Задачу (4.120)–(4.123) можно упростить, исключив условия (4.121) и записав с их использованием критерий (4.120) как

$$I_a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^n q_{ij}(T_i, T_j) \rightarrow \max \quad (4.124)$$

при условиях

$$\sum_{j=0}^n q_{ij}(T_i, T_j) \leq 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (4.125)$$

Переменными в этой задаче являются температуры промежуточных камер  $T_i$  ( $i = m + 1, \dots, n$ ).

Запишем функцию Лагранжа задачи (4.124) и (4.125):

$$L = \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^n q_{ij}(T_i, T_j)(1 + \lambda_i). \quad (4.126)$$

По условиям теоремы Куна-Таккера получим условия оптимальности. Имеем

$$\frac{\partial L}{\partial T_i} \delta T_i = (1 + \lambda_i) \sum_{j=0}^n \frac{\partial q_{ij}(T_i, T_j)}{\partial T_i} \delta T_i \leq 0, \quad (4.127)$$

$$\lambda_i \leq 0, \quad \sum_{j=0}^n q_{ij}(T_i, T_j) \lambda_i = 0, \quad i = m + 1, \dots, n. \quad (4.128)$$

Здесь  $\delta T_i$  — допустимая вариация температуры  $T_i$ .

Условия дополняющей нежесткости (4.128) соответствуют тому, что  $\lambda_i = 0$  для тех помещений, у которых  $\sum_{j=0}^n q_{ij}(T_i, T_j) < 0$ , и  $\lambda_j < 0$ , если  $\sum_{j=0}^n q_{ij}(T_i, T_j) = 0$ . Так как  $\sum_{j=1}^n q_{ij} < 0$  для помещений, в которые тепло

подается ( $\tilde{q}_i > 0$ ),  $\frac{\partial q_{ij}}{\partial T_i} < 0$  для всех  $j$ , то из условий (4.127), (4.128) следует, что тепло должно подводиться лишь к тем помещениям, температуры в которых заданы. При этом оптимальные потоки тепла  $\tilde{q}_i$  ( $i = 1, \dots, m$ ) однозначно определяются уравнениями тепловых балансов (4.121), которые примут вид

$$\sum_{j=0}^n q_{ij}(T_i, T_j) + \tilde{q}_i = 0, \quad i = 1, \dots, m, \quad (4.129)$$

$$\sum_{j=0}^n q_{ij}(T_i, T_j) = 0, \quad i = m + 1, \dots, n, \quad (4.130)$$

$$T_i = T_i^0, \quad i = 0, \dots, m. \quad (4.131)$$

Условия (4.129), (4.131) позволяют найти потоки  $\tilde{q}_i$  ( $i = 1, \dots, m$ ) и  $(n - m)$  температур промежуточных камер.

Для ньютоновских законов теплопереноса  $\alpha_{ij}$  постоянны и задача (4.123)–(4.125) становится задачей линейного программирования, а условия (4.129), (4.130) превращаются в систему линейных уравнений, размерность которой равна  $(n - m)$ . Решение  $(n - m)$  уравнений (4.130) определяет величины вектора потоков  $\tilde{q}$ . Если один из потоков  $\tilde{q}_i$  окажется отрицательным, то

для данных коэффициентов теплообмена решение задачи отопления отсутствует и следует использовать кондиционеры.

### Пример

Рассмотрим здание, план которого и соответствующая ему расчетная схема приведены на рис. 4.15. Температуры окружающей среды  $T_0$ , а также температуры в первом  $T_1$  и втором  $T_2$  помещениях заданы и равны —  $20^\circ\text{C}$ ,  $18^\circ\text{C}$  и  $20^\circ\text{C}$  соответственно. Коэффициенты теплопередачи между помещениями и окружающей средой приведены в таблице. Требуется найти количество подводимого тепла  $\tilde{q}_1$ ,  $\tilde{q}_2$  и температуры  $T_3$ ,  $T_4$ ,  $T_5$ ,  $T_6$  в остальных помещениях.

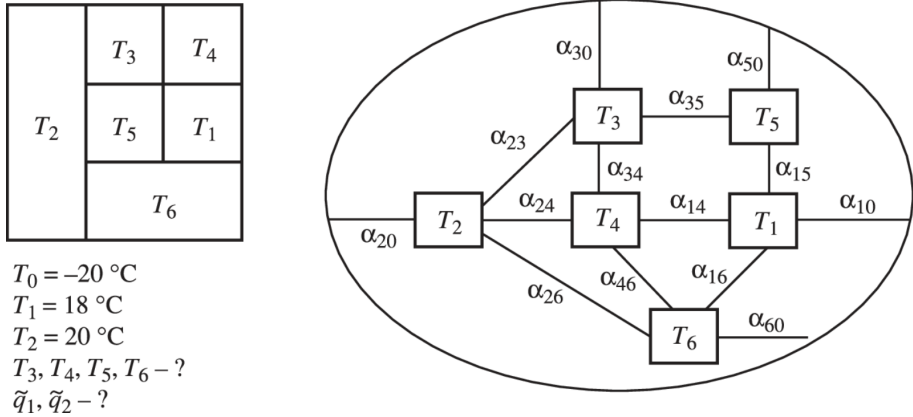


Рис. 4.15. План и расчетная схема здания

Пользуясь (4.129)–(4.131), составим систему линейных уравнений тепловых балансов:

$$\begin{cases} q_{10}(T_1, T_0) + q_{14}(T_1, T_4) + q_{15}(T_1, T_5) + q_{16}(T_1, T_6) + \tilde{q}_1 = 0, \\ q_{20}(T_2, T_0) + q_{23}(T_2, T_3) + q_{24}(T_2, T_4) + q_{26}(T_2, T_6) + \tilde{q}_2 = 0, \\ q_{30}(T_3, T_0) + q_{32}(T_3, T_2) + q_{34}(T_3, T_4) + q_{35}(T_3, T_5) = 0, \\ q_{41}(T_4, T_1) + q_{42}(T_4, T_2) + q_{43}(T_4, T_3) + q_{46}(T_4, T_6) = 0, \\ q_{50}(T_5, T_0) + q_{51}(T_5, T_1) + q_{53}(T_5, T_3) = 0, \\ q_{60}(T_6, T_0) + q_{61}(T_6, T_1) + q_{62}(T_6, T_2) + q_{64}(T_6, T_4) = 0. \end{cases}$$

Подставляя в систему заданные значения температур  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  и коэффициенты из таблицы 4.2, перепишем систему в виде

$$\begin{cases} 33,6 T_4 + 33,6 T_5 + 33,6 T_6 + \tilde{q}_1 = 2453, \\ 33,6 T_3 + 33,6 T_4 + 33,6 T_6 + \tilde{q}_2 = 5376, \\ -117,6 T_3 + 33,6 T_4 + 33,6 T_5 = -336, \\ 33,6 T_3 - 134,4 T_4 + 33,6 T_6 = -1277, \\ 33,6 T_3 - 100,8 T_5 = 67,2, \\ 33,6 T_4 - 151,2 T_6 = -268,8. \end{cases}$$

Решая эту задачу линейного программирования, получим следующие результаты:

$$\tilde{q}_1 = 1832 \text{ Вт}; \quad \tilde{q}_2 = 4579 \text{ Вт};$$

$$T_3 = 6,8 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad T_4 = 12,3 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad T_5 = 1,6 \text{ } ^\circ\text{C}; \quad T_6 = 4,5 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Таблица 4.2. Значения коэффициентов теплопередачи  $\alpha_{ij}$ , Вт/°C

$i \backslash j$	0	1	2	3	4	5	6
0	—	16,8	84	16,8	0	33,6	50,4
1	16,8	—	0	0	33,6	33,6	33,6
2	84	0	—	33,6	33,6	0	33,6
3	16,8	0	33,6	—	33,6	33,6	0
4	0	33,6	33,6	33,6	—	0	33,6
5	33,6	33,6	0	33,6	0	—	0
6	50,4	33,6	33,6	0	33,6	0	—

### Минимизация затрат энергии при использовании тепловых насосов (задача кондиционирования)

Системы кондиционирования все шире используются для поддержания заданной температуры в помещениях, а для стран с жарким климатом являются одними из основных потребителей энергии.

Задача о минимуме суммарных затрат энергии при кондиционировании имеет вид

$$I = \sum_{i=1}^n p_i \rightarrow \min \quad (4.132)$$

при условиях (4.121), (4.123).

Обозначим коэффициенты полезного действия тепловых насосов ( $r_i = \tilde{q}_i/p_i$ ), которые зависят от конструкции насоса (коэффициентов теплопередачи в нагревателе и холодильнике  $K_0$  и  $K_i$ ), формы цикла, температур на холодной и горячей стороне цикла  $T_0$  и  $T_i$  и подводимой мощности  $P_i$ . Обратимая оценка КПД теплового насоса не зависит от  $P_i$ :

$$r_i^0 = \frac{T_i}{T_i - T_0}. \quad (4.133)$$

Здесь и далее температуры измеряются в градусах Кельвина.

Оценка для КПД теплового насоса и холодильного цикла с учетом необратимости процесса теплопереноса получена в [172]. Для ньютоновского закона теплообмена с коэффициентами  $K_0$  при отборе тепла от окружающей среды и  $K_i$  при передаче тепла в  $i$ -е помещение эта оценка имеет форму

$$r_i(T_0, T_i, p_i) = 1 + \frac{1}{2p_i} \left[ \sqrt{p_i^2 + \frac{\bar{K}_i(T_i + T_0)}{2} p_i + \frac{\bar{K}_i^2(T_i - T_0)^2}{16}} - p_i - \frac{\bar{K}_i(T_i - T_0)}{4} \right], \quad i = 1, \dots, n. \quad (4.134)$$

Здесь  $\bar{K}_i = \frac{4K_i K_0}{(\sqrt{K_i} + \sqrt{K_0})^2}$  — эквивалентный коэффициент теплопередачи.

Условия (4.121) перепишем в форме

$$\sum_{j=0}^n q_{ij}(T_i, T_j) + p_i r_i(T_0, T_i, p_i) = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (4.135)$$

Искомые переменными в задаче (4.123), (4.132), (4.135) являются подводимые мощности  $p_i \geq 0$  ( $i = 1, \dots, n$ ) и температуры промежуточных камер  $T_i$  ( $i = m+1, \dots, n$ ). Если в уравнениях (4.135)  $\sum_{j=0}^n q_{ij}(T_i, T_j) < 0$ , то кондиционер для  $i$ -го помещения работает как тепловой насос и  $r_i$  имеет форму (4.134). Если же  $\sum_{j=0}^n q_{ij} > 0$ , то кондиционер работает как охладитель, причем температура  $T_i < T_0$ . В этом случае КПД обратимого холодильного цикла  $\tilde{r}_i^0 = \frac{T_i}{T_0 - T_i} = r_i^0 - 1$ . Для необратимого цикла в условиях (4.135) и вытекающих из них соотношениях вместо  $r_i(T_0, T_i, p_i)$  фигурирует

$$\tilde{r}_i = r_i(T_i, T_0, p_i) - 1. \quad (4.136)$$

Отметим, что в выражении (4.136) температуры  $T_0$  и  $T_i$  в  $r_i$  поменялись местами. Равенство (4.136) вытекает из известной связи между КПД холодильного цикла и теплового насоса.

Условия оптимальности задачи (4.123), (4.132), (4.135), сформулированные через ее функцию Лагранжа,

$$L = \sum_{i=1}^n \left\{ p_i [1 + \lambda_i r_i(T_0, T_i, p_i)] + \lambda_i \sum_{j=0}^n q_{ij}(T_i, T_j) \right\}$$

приводят к соотношениям

$$\frac{\partial L}{\partial p_i} = 0 \Rightarrow r_i(T_0, T_i, p_i) + p_i \frac{\partial r_i}{\partial p_i} = -\frac{1}{\lambda_i}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.137)$$

$$\frac{\partial L}{\partial T_\nu} = 0 \Rightarrow p_\nu \lambda_\nu \frac{\partial r_\nu}{\partial T_\nu} + \lambda_\nu \sum_{j=0}^n \frac{\partial q_{\nu j}}{\partial T_\nu} + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \nu}}^n \lambda_i \frac{\partial q_{i\nu}}{\partial T_\nu} = 0, \quad (4.138)$$

$$\nu = m+1, \dots, n,$$

которые вместе с условиями (4.135), выражениями (4.134) и (4.136) определяют искомые переменные.

При использовании обратимой оценки КПД задача упрощается и система (4.135), (4.137), (4.138) приводит к уравнениям

$$p_i = -\frac{T_i - T_0}{T_i} \sum_{j=0}^n q_{ij}(T_i, T_j), \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.139)$$

$$\lambda_i = -\frac{T_i - T_0}{T_i}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (4.140)$$

$$\lambda_\nu \sum_{j=0}^n \frac{\partial q_{\nu j}}{\partial T_\nu} + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \nu}}^n \lambda_i \frac{\partial q_{i\nu}}{\partial T_\nu} - p_\nu \lambda_\nu \frac{T_0}{(T_\nu - T_0)^2} = 0, \quad \nu = m+1, \dots, n. \quad (4.141)$$

Откуда для температур промежуточных камер имеем

$$\frac{T_\nu - T_0}{T_\nu} \sum_{j=0}^n \frac{\partial q_{\nu j}}{\partial T_\nu} + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq \nu}}^n \frac{T_i - T_0}{T_i} \frac{\partial q_{i\nu}}{\partial T_\nu} + \frac{T_0}{T_\nu^2} \sum_{j=0}^n q_{\nu j}(T_\nu, T_i) = 0. \quad (4.142)$$

$$\nu = m+1, \dots, n.$$

Эта система позволяет найти все температуры, так как для  $i \leq m$  их значения заданы (см. (4.131)). После этого из условий (4.139) могут быть найдены оптимальные значения мощностей  $P_i$  для всех  $i$  от 1 до  $n$ .

### Пример

Рассмотрим здание, план которого и соответствующая ему расчетная схема приведены на рис. 4.16.

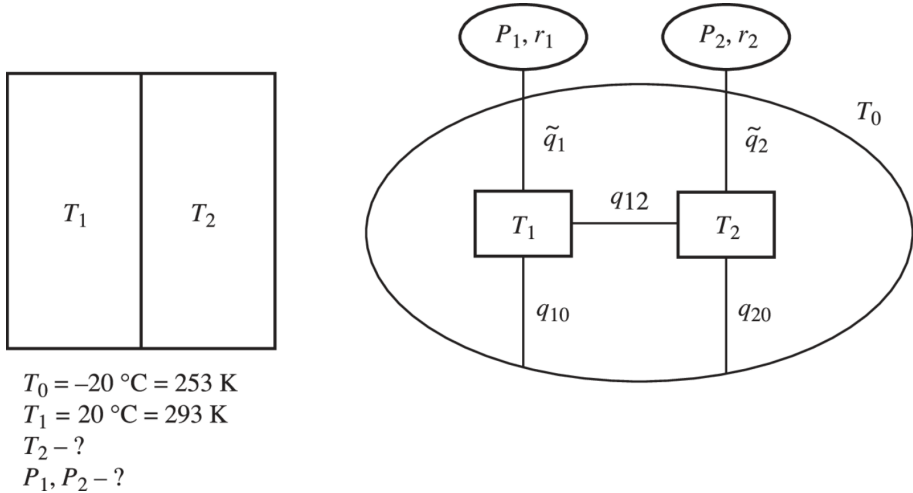


Рис. 4.16. План и расчетная схема здания

Температуры  $T_0$  и  $T_1$  равны соответственно 253 и 293 К; коэффициенты теплопередачи  $K_0 = K_1 = K_2 = 3000\text{ Вт/К}$ ; коэффициенты теплопередачи

$\alpha_{10} = \alpha_{20} = 94,08$  Вт/К и  $\alpha_{12} = \alpha_{21} = 180$  Вт/К. Требуется найти температуру  $T_2$  во втором помещении и мощности, затрачиваемые на привод тепловых насосов. Задача о минимуме затрат энергии на привод тепловых насосов будет иметь вид

$$I = p_1 + p_2 \rightarrow \min$$

при условиях теплового баланса

$$\begin{cases} q_{10}(T_1, T_0) + q_{12}(T_1, T_2) + p_1 r_1(T_0, T_1, p_1) = 0, \\ q_{20}(T_2, T_0) + q_{21}(T_2, T_1) + p_2 r_2(T_0, T_2, p_2) = 0. \end{cases}$$

Подставим в полученную систему заданные величины и выразим мощности  $p_1$  и  $p_2$  через температуру  $T_2$ :

$$\begin{cases} p_1(T_2) = 1,6 \frac{848560349 - 4468950 \cdot T_2 + 5625 \cdot T_2^2}{76737 - 50 \cdot T_2}, \\ p_2(T_2) = 0,48 \frac{2436457 \cdot T_2^2 - 1313982242 \cdot T_2 + 176932331113}{4267 \cdot T_2 - 318926}. \end{cases}$$

Критерий оптимальности  $I$  зависит только от температуры  $T_2$  и достигает минимума в точке  $T_2 = 282$  К.

Подставляя найденную температуру  $T_2$  в выражения для мощностей, находим затраты энергии на привод тепловых насосов  $p_1 = 910,36$  Вт и  $p_2 = 79,32$  Вт.

Таким образом, для любого закона теплопереноса при обогреве здания за счет прямой подачи тепла (электрообогрев, подача горячей воды или воздуха, газовый обогрев) его целесообразно подавать только в помещения с фиксированной температурой. Температуры в промежуточных помещениях определяются условиями теплообмена. При кондиционировании здания целесообразно часть энергии тратить на промежуточные помещения, поддерживая и в них некоторые оптимальные температуры.

#### **Связь задачи термостатирования с задачей о предельной мощности тепловой машины в открытой системе**

Вернемся к системе общего вида, рассмотренной выше в связи с задачей о максимальной мощности, структура которой изображена на рис. 4.16. Будем предполагать фиксированными кроме температур резервуаров  $T_i (i = m + 1, \dots, n)$  также температуры некоторых подсистем  $T_i (i = k + 1, \dots, m)$ . Температуры же остальных (пассивных) подсистем  $T_i (i = 1, \dots, k)$  свободны. Все обозначения сохраним теми же, что в задаче (4.92)–(4.94). Очевидно, что максимум  $N$  в (4.92) соответствует минимальной затрачиваемой мощности, условие энтропийного баланса рабочего тела (4.93) справедливо, как и условие (4.94) энергетического баланса. Разница заключается лишь в том, что максимум в (4.92) ищется не по температурам всех подсистем, а по меньшему их числу  $k$  (температурам «пассивных» подсистем). Соответственно в условиях (4.96), (4.100) значение  $i$  будет меняться от единицы до  $k$ , а не от единицы до  $m$ .

Решение системы (4.97), (4.100) определяет минимально-возможные затраты мощности для поддержания фиксированных температур в части подсистем открытой термодинамической системы заданной конфигурации. В частном случае из нее следуют приведенные выше результаты для активной изоляции и термостатирования зданий.

## 4.9. Теплотрансформаторы

Рассмотрим систему с тремя резервуарами, имеющими температуры  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ , связанные неравенствами  $T_0 < T_1 < T_2$ . Между этими резервуарами установлены прямой и обратный преобразователи. Один из них преобразует тепло высокого потенциала  $T_2$  в работу с мощностью  $p$ , а второй, используя эту работу, отбирает тепло у источника с низкой температурой  $T_0$ . Таким образом, вся схема представляет собой преобразователь тепло  $\rightarrow$  холод (рис. 4.17).

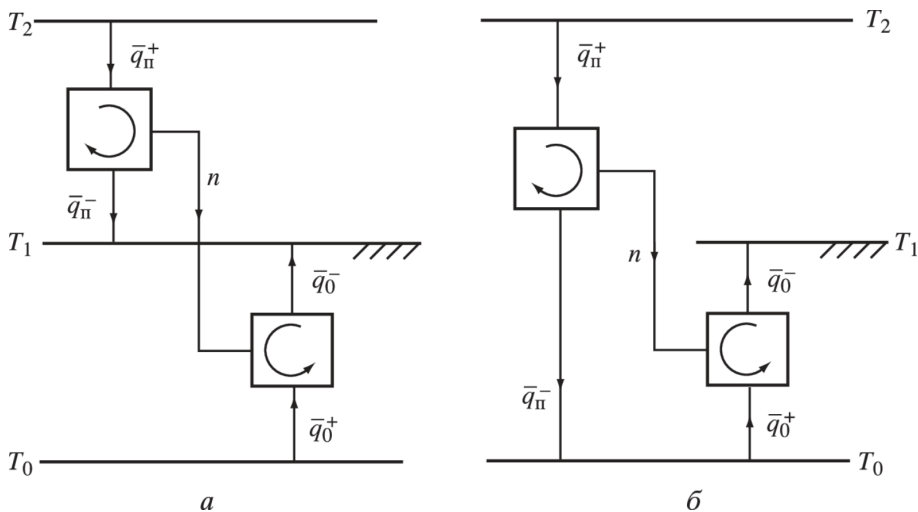


Рис. 4.17. Схема теплоиспользующей холодильной машины (теплотрансформатора)

Такие схемы в [146] названы теплотрансформаторами. Если средняя из температур источников  $T_1$  совпадает с температурой окружающей среды, то между источниками с температурами  $T_2$  и  $T_1$  реализуется прямой цикл, а между источниками с температурами  $T_0$  и  $T_1$  — обратный (рис. 4.17). Коэффициентом трансформации тепла в этом случае является величина отношения потока  $\bar{q}_0^+$  тепла, отобранного у холодильника, к потоку тепла  $\bar{q}^+$ , отобранного у горячего источника в прямом цикле. Эту величину

$$K_{TX} = \bar{q}_0^+ / \bar{q}^+ \quad (4.143)$$

называют коэффициентом трансформации тепла теплоиспользующей холодильной машины, коротко — коэффициентом тепло-холод.

В том случае, когда интенсивность тепловых потоков, как и мощность  $p$  прямого цикла, сколь угодно малы, или коэффициенты теплопередачи в прямом и обратном циклах бесконечно велики, передача тепла от источников к рабочему телу в каждом цикле протекает обратимо и коэффициент трансформации принимает значение, равное произведению термического КПД Карно  $\eta^*$  прямого цикла на холодильный коэффициент  $\epsilon^*$  обратного

$$K_{TX}^* = \eta^* \epsilon^* = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \cdot \frac{T_0}{T_1 - T_0} = \frac{T_2/T_1 - 1}{T_2/T_1} \cdot \frac{T_0/T_1}{1 - T_0/T_1}. \quad (4.144)$$

Здесь и ниже звездочкой будем отмечать показатели, соответствующие обратимым процессам.

Выражение (4.144) характеризует относительную ценность тепла, отбираемого от источника с температурой  $T_2$ , и тепла, отбираемого от холодильника с температурой  $T_0$ , в зависимости от отношений этих температур к температуре окружающей среды.

Однако обратимое значение коэффициента  $K_{TX}^*$  может оказаться сильно завышенным, если задана интенсивность тепловых потоков или, что то же самое, — мощность  $p$ , а коэффициенты теплопереноса в прямом и обратном циклах ограничены. Кроме того, важно получить зависимость  $K_{TX}$  от кинетики теплопереноса.

Задача оценки коэффициентов трансформации тепла возникает и применительно к тепловым насосам. В этом случае температура окружающей среды равна  $T_0$ . Прямой цикл организуется между источниками с температурами  $T_2$  и  $T_1$ . А обратный цикл — между источниками с температурами  $T_0$  и  $T_1$ . При этом коэффициент трансформации тепла в тепло равен

$$K_{TT} = \frac{\bar{q}^- + \bar{q}_0^-}{\bar{q}^+} = \frac{\bar{q}^-}{\bar{q}^+} + \frac{\bar{q}_0^-}{\bar{q}^+}.$$

Используя, как и выше, звездочку для обозначения обратимых оценок, запишем выражения для  $K_{TT}^*$ :

$$K_{TT}^* = \eta^* \varphi^* = \left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right) \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right), \quad (4.145)$$

где  $\varphi^*$  — термический коэффициент теплового насоса. Действительно, в обратимом случае

$$\left(\frac{\bar{q}_\pi^-}{\bar{q}_\pi^+}\right)^* = \frac{T_1}{T_2},$$

а

$$\left(\frac{\bar{q}_0^-}{\bar{q}^+}\right)^* = \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right) / \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right).$$

Их сумма равна правой части равенства (4.145).

Между коэффициентами  $K_{TX}$  и  $K_{TT}$  существует связь

$$K_{TT} = 1 + K_{TX},$$

поэтому оптимальному выбору структуры и параметров схем с холодильными машинами соответствуют оптимальные характеристики схем с тепловыми насосами. В последних температура  $T_0$  может быть выше, чем  $T_1$ , и даже выше, чем  $T_2$ , а тепловой поток направлен от  $T_1$  к  $T_0$ .

Учесть такие факторы необратимости, как законы теплопереноса, заданная интенсивность процессов и получить более реалистические, чем (4.144) и (4.145) оценки коэффициентов трансформации тепла, позволяют приведенные выше результаты. Они же позволяют найти предельную производительность теплотрансформатора с учетом заданных коэффициентов теплопередачи.

### Постановки задач и характеристики оптимальных необратимых циклов

Приведем точные постановки упомянутых задач. Будем предполагать, что теплообмен между источниками и рабочими телами как в прямом, так и в обратном циклах совершается необратимо в соответствии с линейными законами теплопереноса:

$$\left. \begin{aligned} q^+(T_2, T_p^+) &= \alpha^+(T_2 - T_p^+) \\ q^-(T_1, T_p^-) &= \alpha^-(T_p^- - T_1) \\ q_0^-(T_1, T_{p0}^-) &= \alpha_0^-(T_{p0}^- - T_1) \\ q_0^+(T_0, T_{p0}^+) &= \alpha_0^+(T_0 - T_{p0}^+) \end{aligned} \right\}. \quad (4.146)$$

В формулах (4.146) фигурируют потоки тепла  $q^+$ ,  $q^-$ ,  $q_0^+$ ,  $q_0^-$  в момент контакта рабочего тела с источниками. Они отличаются от средних потоков тепла  $\bar{q}^+$ ,  $\bar{q}^-$ ,  $\bar{q}_0^+$  и  $\bar{q}_0^-$  учетом доли времени контакта  $\gamma$  с соответствующим источником. Так,

$$\bar{q}^+ = q^+ \gamma^+; \quad \bar{q}_0^- = q_0^- \gamma_0^-$$

и т.д.

Индекс  $+$  соответствует подводу тепла к рабочему телу, а индекс  $-$  отводу тепла;  $T_{p\pi}$  и  $T_{p0}$  — температуры рабочих тел в прямом и обратном циклах соответственно при контакте с тем или иным источником. Величины коэффициентов теплопередачи в законах теплопереноса (4.146) определяются свойствами и величиной поверхностей контакта, а также свойствами рабочих тел. Косвенно эти коэффициенты отражают размеры машины.

Выше показано, что в оптимальных необратимых циклах, т.е. в циклах, соответствующих предельным значениям термического КПД при заданной величине мощности  $p$ , температуры рабочего тела должны быть постоянны в течение всего времени контакта с источником.

Так как температуры источников  $T_2$ ,  $T_1$  и  $T_0$  считаем заданными, как и коэффициенты теплопередачи  $\alpha$ , то оптимальные температуры рабочего

тела определяются условиями (4.146) через тепловые потоки  $q$ , которые для оптимальных необратимых циклов равны (см. раздел 4.2):

а) В прямом цикле:

$$\left. \begin{aligned} q^+ &= \frac{\alpha(T_2 - T_1)}{4} [1 + K\delta_\pi - \sqrt{(1-K)(1-K_\pi\delta_\pi^2)}] \\ q^- &= \frac{\alpha_\pi(T_2 - T_1)}{4} [1 - K_\pi\delta_\pi - \sqrt{(1-K_\pi)(1-K_\pi\delta_\pi^2)}] \end{aligned} \right\}. \quad (4.147)$$

Здесь  $\alpha_\pi$  — эквивалентный коэффициент теплопередачи прямого цикла:

$$\alpha_\pi = \frac{\alpha_\pi^* \alpha_\pi^-}{(\sqrt{\alpha_\pi^*} + \sqrt{\alpha_\pi^-})^2},$$

$K_\pi$  — коэффициент, характеризующий интенсивность процессов:

$$K_\pi = \frac{4p}{\alpha_\pi(\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1})^2},$$

$$\delta_\pi = \frac{\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2} + \sqrt{T_1}}.$$

Предельное значение термического КПД необратимого цикла:

$$\eta = \frac{p}{q_\pi^+} = 1 - \frac{q_\pi^-}{q_\pi^+} \sqrt{\frac{\alpha_\pi^+}{\alpha_\pi^-}}, \quad (4.148)$$

где  $q_\pi^+$  и  $q_\pi^-$  имеют вид (4.147).

Оптимальные доли времени контакта с горячим и холодным источниками:

$$\gamma_\pi^+ = \frac{\sqrt{\alpha_\pi^-}}{\sqrt{\alpha_\pi^+} + \sqrt{\alpha_\pi^-}}; \quad \gamma_\pi^- = \frac{\sqrt{\alpha_\pi^+}}{\sqrt{\alpha_\pi^+} + \sqrt{\alpha_\pi^-}}. \quad (4.149)$$

б) В обратном цикле:

$$\left. \begin{aligned} q_0^+ &= \frac{\alpha_0(T_1 - T_0)}{4} [\sqrt{(1-K_0)(1+K_0\delta_0^2)} - 1 - K_0\delta_0] \\ q_0^- &= \frac{\alpha_0(T_1 - T_0)}{4} [\sqrt{(1-K_0)(1+K_0\delta_0^2)} - 1 + K_0\delta_0] \end{aligned} \right\}. \quad (4.150)$$

Здесь эквивалентный коэффициент теплопередачи обратного цикла:

$$\alpha_0 = \frac{\alpha_0^+ \alpha_0^-}{(\sqrt{\alpha_0^+} + \sqrt{\alpha_0^-})^2};$$

$$K_0 = \frac{4p}{\alpha_0(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_0})^2};$$

$$\delta_0 = \frac{\sqrt{T_1} - \sqrt{T_0}}{\sqrt{T_1} + \sqrt{T_0}}.$$

Предельное значение холодильного коэффициента в необратимом цикле, потребляющем мощность  $p$ :

$$\epsilon = \frac{\bar{q}_0^+}{p} = \frac{q_0^+ \sqrt{\alpha_0^-}}{q_0^- \sqrt{\alpha_0^+} - q_0^+ \sqrt{\alpha_0^-}}. \quad (4.151)$$

Доли времени контакта определяются формулами (4.149), в которых коэффициенты теплопередачи  $\alpha_\pi^-$  и  $\alpha_\pi^+$  заменены на  $\alpha_0^-$  и  $\alpha_0^+$  соответственно.

Параметры оптимального необратимого цикла для теплового насоса те же, что и для холодильной машины, а соответствующий предельный термический коэффициент теплового насоса равен

$$\varphi = \frac{\bar{q}_0^-}{p} = 1 + \epsilon = \frac{q_0^- \sqrt{\alpha_0^+}}{q_0^- \sqrt{\alpha_0^+} - q_0^+ \sqrt{\alpha_0^-}}.$$

Отметим, что величина  $p$  в прямом цикле не может превышать (см. §4.2) некоторого предельного значения:

$$p_{\max} = \frac{\alpha_\pi}{4} (\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1})^2. \quad (4.152)$$

Причем при  $p = p_{\max}$  коэффициент  $K_\pi$  в формулах (4.147) оказывается равным единице. Ограничением на мощность прямого цикла определяет и ограничение на производительность теплоиспользующих обратных циклов.

Приведенные выше соотношения позволяют рассчитать предельные возможности установок и соответствующие предельные значения коэффициентов трансформации тепла.

## Предельные коэффициенты трансформации тепла в необратимых термодинамических процессах

Коэффициент трансформации тепло-холод, как следует из (4.144), (4.148), (4.150), равен

$$K_{TX} = \eta\epsilon = \frac{q_\pi^+ \sqrt{\alpha_\pi^-} - q_\pi^- \sqrt{\alpha_\pi^+}}{q_\pi^+ \sqrt{\alpha_\pi^-}} \cdot \frac{q_0^+ \sqrt{\alpha_0^-}}{q_0^- \sqrt{\alpha_0^+} - q_0^+ \sqrt{\alpha_0^-}}. \quad (4.153)$$

Это выражение после подстановки в него тепловых потоков прямого и обратного циклов определяет предельные возможности превращения тепловой энергии источника с температурой  $T_1$  в энергию, отбираемую у холодильника с температурой  $T_0$ . При этом заданием мощности  $p$  учитывается как хладопроизводительность установки, так и влияние коэффициентов теплопередачи. На рис. 4.18 сплошными линиями показаны результаты

расчетов коэффициента  $K_{TX}$  по формуле (4.153). При этом оказалось удобным перейти к безразмерным переменным  $T_2/T_1$ ,  $T_0/T_1$  и  $\alpha_\pi/\alpha_0$ . Величины коэффициентов  $\alpha_\pi^+$  и  $\alpha_\pi^-$  были приняты при расчетах одинаковыми, как и  $\alpha_0^+ = \alpha_0^-$ .

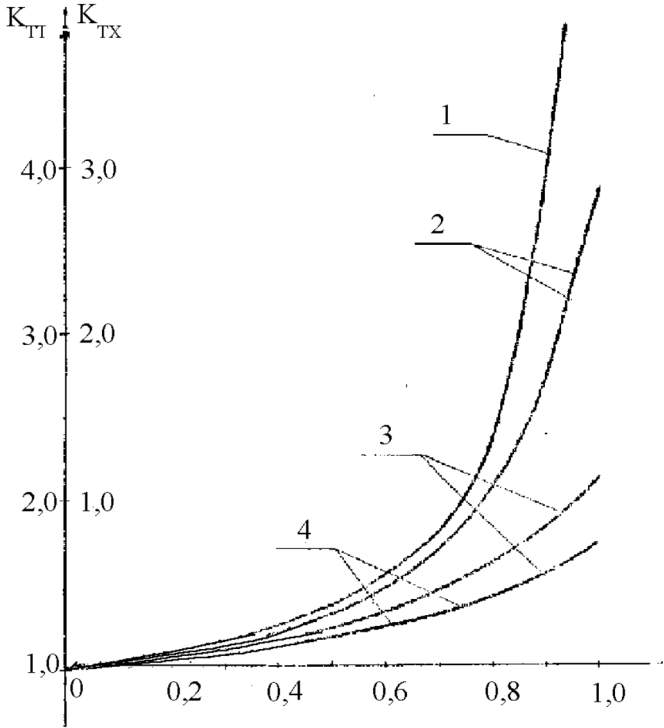


Рис. 4.18. Коэффициенты трансформации тепла в тепло  $K_{TT}$  и тепла в холод  $K_{TX}$  в зависимости от отношения температур  $T_0$  и  $T_1$  для  $\alpha_n/\alpha_0 = 1$ ,  $T_2/T_1 = 1,5$  (1  $\sim k_\pi = 0$ ; 2  $\sim k_\pi = 0,2$ ; 3  $\sim k_\pi = 0,6$ ; 4  $\sim k_G = 1,0$ )

### Предельная производительность теплотрансформатора

Производительность теплоиспользующих холодильных машин равна тепловому потоку, отбираемому от холодильника, имеющего температуру  $T_0$ . В тепловых насосах под производительностью будем понимать тепловой поток, подводимый к источнику с температурой  $T_1$ :

$$\bar{q}_0^+ = p_{max}\eta, \quad \bar{q}_0^- + \bar{q}_\pi^- = p_{max} \left( \epsilon + \frac{1}{\eta} \right). \quad (4.154)$$

Предельная производительность определяется при заданных коэффициентах теплопередачи ограничением на величину мощности  $p$  прямого цикла. При подстановке в (4.154) вместо  $p$  ее предельного значения (см. выражение (4.152)), а также соответствующих этой мощности коэффициентов

$\hat{\eta}$  и  $\hat{\epsilon}$ , получим предельные значения производительности. При этом коэффициент  $K_\pi$  при расчете  $\eta$  по формуле (4.148) равен единице, а значение термического КПД равно

$$\hat{\eta} = \eta(p_{\max}) = 1 - \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}}.$$

Коэффициент  $K_0$ , используемый при расчете  $\hat{\epsilon}$ , равен

$$K_0 = \frac{\alpha_\pi}{\alpha_0} \left[ \frac{\sqrt{T_2} - \sqrt{T_1}}{\sqrt{T_1} - \sqrt{T_0}} \right]^2.$$

## 4.10. Абсорбционный холодильник

Абсорбционный холодильный цикл представляет собой теплоиспользующую холодильную установку (теплотрансформатор), которая за счет затраты теплоты от горячего источника с температурой  $T_+$  и отдачи ее источнику с температурой  $T_0$  (окружающей среде) отбирает тепло у холодильной камеры, имеющей температуру  $T_x < T_0$ . Схема потоков теплоты и уровней температуры для абсорбционного цикла приведена на рис. 4.19.

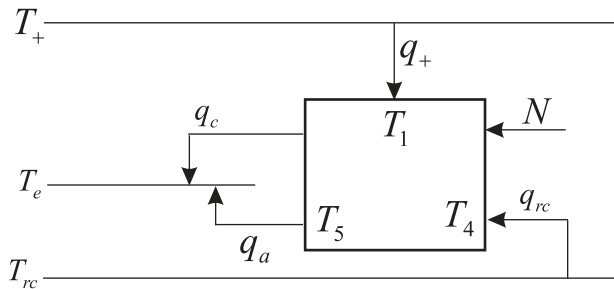


Рис. 4.19. Структура потоков обмена рабочего тела абсорбционного холодильника с внешней средой

Кроме тепловых потоков рабочее тело получает извне и некоторую мощность  $N$ , однако она значительно меньше, чем в компрессионных холодильниках. На рис. 4.20 приведена рассмотренная ниже схема абсорбционной холодильной машины в ее наиболее простом варианте. Усовершенствованные схемы подобных машин могут быть рассмотрены аналогично.

Рабочее тело представляет собой бинарную смесь, выбор которой диктуется в основном нужным значением температуры холодильной камеры  $T_x$ . Чаще всего это бинарная смесь воды с аммиаком ( $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ ). Рабочее тело контактирует с горячим источником в генераторе I, где происходит испарение смеси. Пары с содержанием легколетучего компонента  $y_1$ , зависящего от температуры  $T_1$  и давления  $P_1$ , с расходом  $g_1$  поступают в

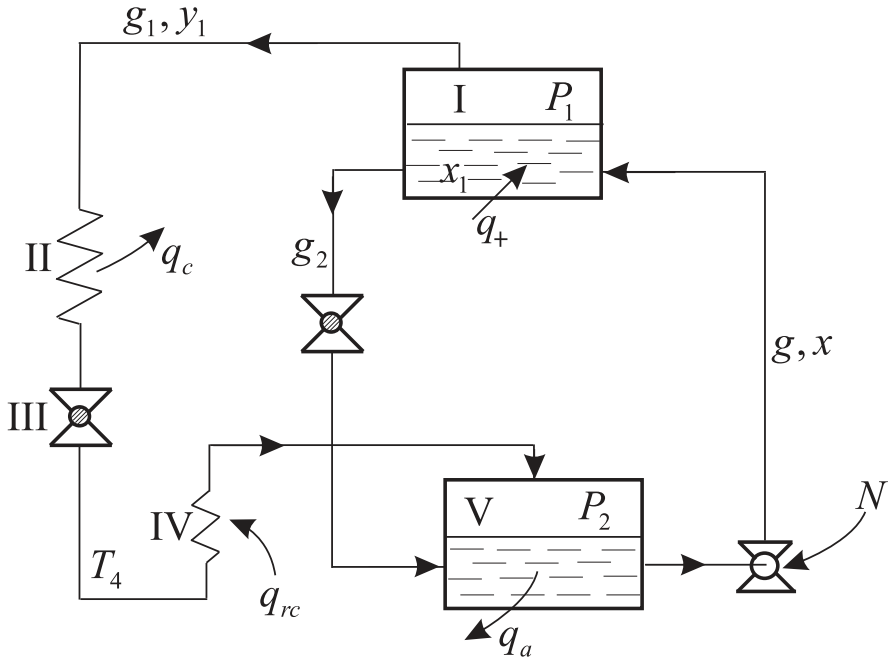


Рис. 4.20. Схема абсорбционного холодильного цикла

конденсатор II, где контактируют с окружающей средой и превращаются в жидкость, состав которой тот же, что и состав пара. Далее жидкость дросселируется в III и ее давление падает до  $P_2$ , а температура уменьшается до температуры  $T_4$ . С этой температурой жидкость поступает в испаритель IV, где отбирает тепло с интенсивностью  $q_x$  из холодильной камеры. Холодный пар поступает в абсорбер V, где он поглощается охлаждаемым раствором смеси из генератора I с расходом  $g_2$  и концентрацией  $x_2$ . Из абсорбера отводят в окружающую среду теплоту растворения  $q_a$ . Получившийся раствор с расходом  $g$  и концентрацией легколетучего  $x$  возвращается в генератор насосом, который повышает его давление от  $P_2$  до  $P_1$ .

Абсорбционный холодильный цикл можно себе представить как соединение двух преобразователей, в первом из которых свободная энергия увеличивается за счет подвода теплоты от горячего источника и разделения смеси, а во втором — свободная энергия тратится на отбор теплоты от холодильной камеры.

Показателями совершенства такого цикла являются затрачиваемая теплота  $q_+$  при заданном потоке  $q_x$ , тепловое отношение  $\rho = \frac{q_x}{q_+}$  и максимально достижимая при тех или иных ограничениях интенсивность целевого потока  $q_x$ .

Значение каждого из этих показателей зависит от многих факторов, таких как коэффициенты тепло- и массообмена, состав смеси, организация процесса и др. Для того чтобы найти эти зависимости и получить оценки для  $q_+^{\min}$  и  $q_x^{\max}$ :

- запишем уравнения термодинамических балансов системы, связывающие показатели цикла с необратимостью протекающих в нем процессов;
- получим выражения для производства энтропии на отдельных стадиях процесса;
- найдем условия, при которых для заданной интенсивности потоков суммарное производство энтропии минимально, и условия максимума холодопроизводительности.

### Термодинамические балансы и связь показателей эффективности с производством энтропии

Рабочее тело обменивается с окружением только потоками энергии, поэтому уравнения термодинамических балансов сводятся к балансам по энергии и энтропии. Так как рабочее тело циркулирует в замкнутом контуре, то изменение его энергии и энтропии равно нулю, поэтому производство энтропии в системе равно скорости изменения энтропии всех трех источников, контактирующих с рабочим телом:

$$\sigma = \frac{q_a + q_k}{T_0} - \frac{q_+}{T_+} - \frac{q_x}{T_x}. \quad (4.155)$$

Энергетический баланс рабочего тела примет форму

$$q_+ + q_x - q_a - q_k + p = 0. \quad (4.156)$$

Исключим из условия (4.156)  $q_a + q_k$  и подставим получившееся выражение в (4.155). Получим

$$q_+ = \frac{1}{\eta_k} \left[ q_x \left( \frac{T_0}{T_x} - 1 \right) - p + \sigma T_0 \right], \quad (4.157)$$

где  $\eta_k = 1 - \frac{T_0}{T_+}$ . В том случае, когда коэффициенты теплообмена (размеры установки) сколь угодно велики или интенсивность потоков близка к нулю,  $\sigma$  стремится к нулю и из равенства (4.157) следуют обратимые оценки для затрат теплоты:

$$q_+ > q_+^0 = \frac{1}{\eta_k} \left[ q_x \left( \frac{T_0}{T_x} - 1 \right) - p \right] \quad (4.158)$$

и для теплового отношения:

$$\rho > \rho^0 = \frac{q_x}{q_+^0}. \quad (4.159)$$

Мощность насоса:

$$N = gv(P_1 - P_2), \quad (4.160)$$

где  $g$  и  $v$  — молярный расход и молярный объем смеси.

Равенство (4.157) можно переписать в форме

$$\bar{q} = q_+ + \frac{p}{\eta_k} = \frac{q_x}{\eta_k} \left( \frac{T_0}{T_x} - 1 \right) + \frac{\sigma T_0}{\eta_k}. \quad (4.161)$$

Здесь  $\bar{q}$  — эквивалентные затраты энергии на создание целевого потока  $q_x$ , первое слагаемое в правой части этого равенства соответствует обратимой, а второе необратимой составляющим этих затрат. Величину  $\sigma$  в равенстве (4.161) можно выразить через производство энтропии при взаимодействии источников с рабочим телом. Связи между потоками, температурами, давлениями вытекают из термодинамических балансов для основных элементов цикла и условия, согласно которому суммарное изменение энтропии рабочего тела за цикл равно нулю. При этом будем считать, что потоки теплообмена пропорциональны разности температур контактирующих подсистем:

$$\begin{aligned} q_+ &= \alpha_+(T_+ - T_1), & q_x &= \alpha_x(T_x - T_4), \\ q_a &= \alpha_a(T - T_0), & q_k &= \alpha_k(T_1 - T_0). \end{aligned} \quad (4.162)$$

## Необратимость и изменение параметров рабочего тела

Для законов теплообмена, имеющих форму (4.162), производство энтропии равно:

— в генераторе

$$\sigma_+ = q_+(1/T_1 - 1/T_+) = \frac{q_+^2}{\alpha_+ T_1 T_+}; \quad (4.163)$$

— в конденсаторе

$$\sigma_k = \frac{q_k^2}{\alpha_k T_1 T_0}; \quad (4.164)$$

— в холодильной камере

$$\sigma_x = \frac{q_x^2}{\alpha_x T_x T_4}; \quad (4.165)$$

— в абсорбере

$$\sigma_a = \frac{q_a^2}{\alpha_a T T_0}. \quad (4.166)$$

Температуры контакта, фигурирующие в этих равенствах, зависят от гидродинамики потоков и изменения фазового состояния. Если гидродинамика каждого из потоков соответствует режиму идеального смешения, то температура контакта равна температуре потока на выходе из теплообменника. При конденсации и испарении температура потока не изменяется.

Так как прирост энтропии рабочего тела равен нулю, то суммарное производство энтропии:

$$\sigma = \sigma_+ + \sigma_k + \sigma_x + \sigma_a. \quad (4.167)$$

Минимизировать его можно за счет выбора коэффициентов теплообмена, пропорциональных поверхностям контакта. При этом нужно учесть ограничения на общие размеры машины, связь этих коэффициентов с потоками теплообмена и самих потоков друг с другом. Такие связи определяются уравнениями термодинамических балансов для элементов цикла и рабочего тела в целом.

### Термодинамические балансы элементов цикла

**Генератор.** Материальный баланс по общему расходу и расходу легколетучего компонента:

$$g = g_1 + g_2, \quad (4.168)$$

$$gx = g_1y_1 + g_2x_1. \quad (4.169)$$

Энергетический баланс:

$$q_+ = g_2h_2 + g_1h_1 - gh, \quad (4.170)$$

где  $h, h_1, h_2$  — мольные энтальпии смеси на входе, паровой и жидкой смеси на выходе из генератора.

Энтропийный баланс:

$$\frac{q_+}{T_1} = g_1s_1 + g_2s_2 - gs. \quad (4.171)$$

Здесь предполагается, что процесс испарения в генераторе близок к обратимому.

Умножим равенство (4.171) на  $T_1$  и вычтем из получившегося выражения уравнение (4.170). Получим

$$\varepsilon(h_1 - T_1s_1) + (1 - \varepsilon)(h_2 - T_1s_2) - (h - T_1s) = 0. \quad (4.172)$$

Здесь  $\varepsilon = g_1/g$  — доля испарения, равная, как следует из равенств (4.168), (4.169),

$$\varepsilon = \frac{x - x_1}{y_1 - x_1}. \quad (4.173)$$

В круглых скобках в равенстве (4.172) стоят свободные мольные энергии, т.е. химические потенциалы потоков.

В предположении, что молярная теплоемкость смеси  $C$  в жидкостных потоках, входящих и покидающих генератор, мало изменяется:

$$\Delta h_2 = h_2 - h = C(T_1 - T). \quad (4.174)$$

Затраты теплоты на испарение моля смеси рассчитывают как

$$\Delta h_1 = h_1 - h = y_1r_1 + (1 - y_1)r_2, \quad (4.175)$$

где  $r_1, r_2$  — теплоты испарения (конденсации) моля легколетучего и высококипящего компонентов. Для  $NH_3$   $r_1 = 23,35 \left[ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$ , для воды  $r_2 = 40,66 \left[ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right]$ .

Таким образом, по условию (4.170)

$$q_+ = g[\varepsilon \Delta h_1 + (1 - \varepsilon) \Delta h_2]. \quad (4.176)$$

Прирост молярных энтропий:

$$\Delta s_2 = s_2 - s = C \ln \frac{T_1}{T} - R[x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1) - x \ln x - (1 - x) \ln(1 - x)]. \quad (4.177)$$

Температура паровой фазы в генераторе равна температуре  $T_1$  жидкой фазы, поэтому

$$\Delta s_1 = s_1 - s = \frac{\Delta h_1}{T_1} - R[y_1 \ln y_1 + (1 - y_1) \ln(1 - y_1) - x \ln x - (1 - x) \ln(1 - x)]. \quad (4.178)$$

Условие (4.171) позволяет выразить тепловой поток через изменение энтропии:

$$q_+ = gT_1[\varepsilon \Delta s_1 + (1 - \varepsilon) \Delta s_2]. \quad (4.179)$$

**Конденсатор, дроссель и холодильная камера.** В конденсаторе состав потока  $g_1$  и его температура не изменяются, а поток теплоты равен

$$q_k = \varepsilon g(y_1 r_1 + (1 - y_1) r_2) = \varepsilon g \Delta h_1. \quad (4.180)$$

Изменение молярной энтропии равно

$$\Delta s_k = \frac{\Delta h_1}{T_1}. \quad (4.181)$$

При дросселировании давление смеси снижается от  $P_1$  до  $P_2$ . Процесс необратимый, а энтальпия смеси не изменяется. Если при этом не происходит испарения, то изменение молярной энтропии равно

$$\Delta s_d = R(P_1 - P_2) \frac{v}{T_1}. \quad (4.182)$$

Здесь  $v$  — молярный объем жидкой смеси.

Жидкость, пройдя через дроссель в холодильную камеру, испаряется. Температура на выходе из холодильной камеры, равная температуре при испарении, определяется равенством

$$T_4 = T_x - \frac{\varepsilon g \Delta h_1}{\alpha_x}. \quad (4.183)$$

**Дроссель на выходящем из генератора потоке жидкости.** Жидкая смесь, покидающая генератор, имеет температуру  $T_1$ , давление  $P_1$  и содержание легколетучего компонента  $x_1$ . Расход смеси равен  $g_2$ . Так как удельный объем жидкой смеси при прохождении через дроссель не изменяется, давление снижается от  $P_1$  до  $P_2$ , а температура смеси равна  $T_1$ , то изменение молярной энтропии в этом потоке равно  $\Delta s_d$ .

**Абсорбер.** Изменение молярной энтропии пара в абсорбере  $\Delta s_p$  связано с изменением его температуры, конденсацией и смешением в абсорбере. В соответствии с этим оно равно

$$\Delta s_p = C \ln \frac{T}{T_4} - \frac{\Delta h_1}{T} - R[x \ln x + (1-x) \ln(1-x) - y_1 \ln y_1 - (1-y_1) \ln(1-y_1)]. \quad (4.184)$$

Здесь первое слагаемое соответствует изменению энтропии за счет охлаждения, второе — за счет конденсации, а третье — за счет изменения состава.

Жидкость, проходя через абсорбер, изменяет свою температуру и состав, при этом изменение ее молярной энтропии:

$$\Delta s_g = C \ln \frac{T}{T_1} - R[x_1 \ln x_1 + (1-x_1) \ln(1-x_1) - y_1 \ln y_1 - (1-y_1) \ln(1-y_1)]. \quad (4.185)$$

Тепловой поток  $q_a$ , отбираемый в абсорбере, можно выразить через изменение энтропии рабочего тела в нем как

$$q_a = -gT[\varepsilon \Delta s_p + (1-\varepsilon) \Delta s_g]. \quad (4.186)$$

Знак минус в правой части в отличие от аналогичного выражения (4.179) связан с тем, что тепло отводится от абсорбера.

Найдем связь тепловых потоков, а значит, и производства энтропии в системе с целевым потоком  $q_x$  и подводимой теплотой  $q_+$ , что позволит получить зависимость их друг от друга с учетом необратимости процесса.

## Расчет и оптимизация абсорбционной холодильной машины

Воспользуемся полученными выше соотношениями для того, чтобы выразить тепловые потоки  $q_k$  и  $q_a$  через хладопроизводительность  $q_x$ . Из условий (4.180) и (4.183) после исключения потока  $g$  имеем

$$q_k = q_x \frac{\Delta h_1}{\Delta h_1 - C(T_1 - T_4)}. \quad (4.187)$$

Аналогично из (4.183) и (4.186):

$$q_a = -q_x \frac{T[\varepsilon \Delta s_p + (1-\varepsilon) \Delta s_g]}{\varepsilon [\Delta h_1 - C(T_1 - T_4)]}. \quad (4.188)$$

Слагаемое  $\sigma T_0$  в равенстве (4.161) можно теперь выразить через  $q_+$  и  $q_x$ . Получим

$$\sigma T_0 = q_+^2 \frac{T_0}{\alpha + T_1 T_+} + q_x^2 \left( \frac{\Delta h_1^2}{[\Delta h_1 - C(T_1 - T_4)]^2 \alpha_k T_1} + \frac{T [\varepsilon \Delta s_p + (1 - \varepsilon) \Delta s_g]^2}{\varepsilon^2 [\Delta h_1 - C(T_1 - T_4)]^2 \alpha_a} + \frac{T_0}{\alpha_x T_x T_4} \right). \quad (4.189)$$

Здесь  $\varepsilon$ ,  $\Delta h_1$ ,  $\Delta s_p$ ,  $\Delta s_g$  определены выражениями (4.173), (4.175), (4.184), (4.185) соответственно.

Подставим  $\sigma T_0$  в равенство (4.161) и перепишем его в форме

$$A q_x^2 + B q_x - D = 0, \quad (4.190)$$

где

$$A = \left\{ \frac{\Delta h_1^2}{[\Delta h_1 - C(T_1 - T_4)]^2 \alpha_k T_1} + \frac{T [\varepsilon \Delta s_p + (1 - \varepsilon) \Delta s_g]^2}{\alpha_a \varepsilon^2 [\Delta h_1 - C(T_1 - T_4)]^2} + \frac{T_0}{\alpha_x T_x T_4} \right\}, \quad (4.191)$$

$$B = \frac{T_0 - T_x}{T_x}, \quad (4.192)$$

$$D = \eta_k q_+ + N - q_+^2 \frac{T_0}{\alpha_+ T_+ T_1}. \quad (4.193)$$

Решение квадратного уравнения (4.190) имеет вид

$$q_x = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4AD}}{2A} \quad (4.194)$$

и связывает затраты энергии с хладопроизводительностью. Тепловое отношение для необратимого абсорбционного холодильника:

$$\rho = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4AD}}{2A q_+}. \quad (4.195)$$

Так как  $A > 0$ , то ясно, что  $q_x$  монотонно возрастает с ростом  $D$ . Между тем, как следует из (4.193), это выражение достигает своего максимума при

$$q_+^* = \frac{\eta_k \alpha_+ T_+ T_1}{2T_0} = \frac{\alpha_+ T_+ T_1 (T_+ - T_0)}{2T_0}. \quad (4.196)$$

При этом

$$D^* = N + \frac{\eta_k^2 \alpha_+ T_+ T_1}{4T_0} = N + \frac{\eta_k q_+^*}{2}. \quad (4.197)$$

Таким образом, предельно возможная хладопроизводительность абсорбционного холодильного цикла ограничена и равна

$$q_x^* = \frac{\sqrt{B^2 + 4AD^*} - B}{2A}, \quad (4.198)$$

а соответствующее ей тепловое отношение:

$$\rho^* = \frac{\sqrt{B^2 + 4AD^*} - B}{2Aq_+^*}. \quad (4.199)$$

Полученные соотношения позволяют решать задачи оптимизации холодильного цикла. Примером такой задачи является распределение поверхностей контакта между холодильной камерой, генератором, конденсатором и абсорбером. Для простоты будем считать, что стоимость единицы поверхности контакта для каждого из теплообменников одинакова. Тогда задача сводится к такому выбору коэффициентов теплообмена, при котором хладопроизводительность  $q_x$  максимальна при условии  $\alpha_k + \alpha_a + \alpha_x + \alpha_+ = \bar{\alpha}$ , где  $\bar{\alpha}$  — заданная величина, определенная размерами установки. При этом нужно учесть, что первые три слагаемых в (4.199) входят в  $A$ , а  $\alpha_+$  в  $C$ .

Функция Лагранжа задачи о максимуме  $q_x$  при условии (4.199) имеет вид  $L = q_x(\alpha_k, \alpha_a, \alpha_x, \alpha_+) - \lambda(\alpha_k + \alpha_a + \alpha_x + \alpha_+)$ .

Условия оптимальности приводят к соотношениям

$$\frac{\partial q_x}{\partial \alpha_k} = \frac{\partial q_x}{\partial \alpha_a} = \frac{\partial q_x}{\partial \alpha_x} = \frac{\partial q_x}{\partial \alpha_+} = \lambda, \quad (4.200)$$

которые вместе с равенством (4.199) определяют оптимальное распределение коэффициентов.

Перепишем (4.200) с учетом (4.194) в виде

$$\frac{\partial A}{\partial \alpha_k} = \frac{\partial A}{\partial \alpha_a} = \frac{\partial A}{\partial \alpha_x} = \left( \frac{\partial q_x}{\partial D} \right) \frac{\partial D}{\partial \alpha_+} : \frac{\partial q_x}{\partial A} = \lambda. \quad (4.201)$$

Используя (4.191), получим

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\Delta h_1}{\Delta h_1 - C(T_1 - T_4)} \right]^2 \frac{1}{\alpha_k^2 T_1} &= \frac{T[\varepsilon \Delta s_p + (1 - \varepsilon) \Delta s_q]^2}{\alpha_a^2 \varepsilon^2 [\Delta h_1 - C(T_1 - T_4)]^2} = \\ &= \frac{T_0}{\alpha_x^2 T_x T_4} = -\frac{q_+^2 T_0}{\alpha_+^2 T_+ T_1} \cdot \frac{\partial q_x / \partial D}{\partial q_x / \partial A} = \lambda. \end{aligned} \quad (4.202)$$

Введем обозначения:

$$R_k = \frac{\Delta h_1}{\sqrt{T_1}(\Delta h_1 - C(T_1 - T_4))}, \quad (4.203)$$

$$R_a = \frac{\sqrt{T}(\varepsilon \Delta s_p + (1 - \varepsilon) \Delta s_g)}{\varepsilon(\Delta h_1 - C(T_1 - T_4))}, \quad (4.204)$$

$$R_x = \sqrt{\frac{T_0}{T_x T_4}}, \quad (4.205)$$

$$R_+ = q_+ \sqrt{-\frac{T_0}{T_+ T_1} \frac{\partial q_x / \partial D}{\partial q_x / \partial A}}. \quad (4.206)$$

Воспользовавшись выражением (4.194), вычислим частные производные  $\partial q_x / \partial D$  и  $\partial q_x / \partial A$ . Они равны

$$\frac{\partial q_x}{\partial D} = \frac{1}{\sqrt{B^2 + 4AD}}, \quad \frac{\partial q_x}{\partial A} = \frac{D}{A\sqrt{B^2 + 4AD}} + \frac{B - \sqrt{B^2 + 4AD}}{2A^2}. \quad (4.207)$$

В этих обозначениях после исключения  $\lambda$  получим для выбора оптимальных коэффициентов теплообмена условия

$$\alpha_k^* = \bar{\alpha} \frac{R_k}{R}, \quad \alpha_a^* = \bar{\alpha} \frac{R_a}{R}, \quad \alpha_x^* = \bar{\alpha} \frac{R_x}{R}, \quad \alpha_+^* = \bar{\alpha} \frac{R_+}{R}. \quad (4.208)$$

$$R = R_k + R_a + R_x + R_+.$$

## Пример расчета

Приведем пример использования полученных соотношений для расчета холодильного цикла. Построим зависимость хладопроизводительности  $q_x$  от затрат теплоты  $q_+$  по формуле (4.194) при следующих значениях параметров:

температуры в Кельвинах:  $T_x = 263$ ,  $T_0 = 288$ ,  $T_1 = 300$ ,  $T = 298$ ,  $T_+ = 373$ ;

давления а кг/см<sup>2</sup>:  $P_1 = 8,74$ ,  $P_2 = 2,97$ ;

мольные концентрации:  $x_1 = 0,3$ ,  $x = 0,495$ ,  $y_1 = 0,95$ .

Дополнительные параметры:  $r_1 = 23250$  — скрытая теплота парообразования для  $\text{NH}_3$  [Дж/моль];  $r_2 = 40660$  — скрытая теплота парообразования для  $\text{N}_2\text{O}$  [Дж/моль];  $V = 16,3$  — молярный объем смеси [см<sup>3</sup>/моль];  $C = 68,2$  — молярная теплоемкость смеси [ $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ];  $g = 5$  — поток смеси из абсорбера [моль/с].

Коэффициенты теплообмена:  $\alpha_k = 2500$  — конденсатора;  $\alpha_a = 2000$  — абсорбера;  $\alpha_x = 2000$  — холодильной камеры;  $\alpha_+ = 2500$  — подводимого пара [Вт/К];  $\eta_k = 1 - \frac{T_0}{T_+}$  — КПД Карно.

Полученная по выражению (4.194) зависимость хладопроизводительности от затрат теплоты показана на рис. 4.21.

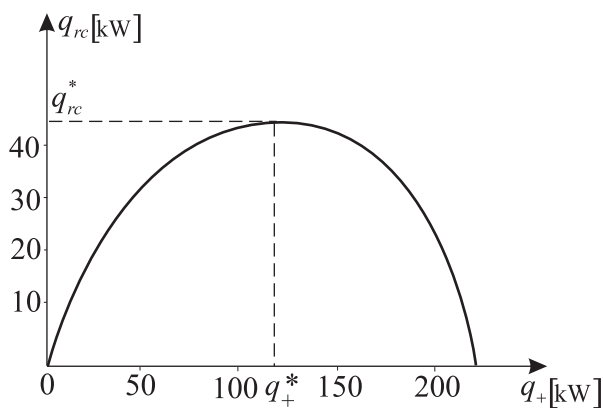


Рис. 4.21. Связь между затратами тепла и холодопроизводительностью абсорбционного холодильника

Значение теплового потока  $q_+^*$ , соответствующее максимальной холодопроизводительности, соответствует выражению (4.196).

## Глава 5

# Процессы массопереноса и системы разделения

### 5.1. Изотермический массоперенос

Движущей силой процесса изотермического массопереноса является разница химических потенциалов перераспределяемого (активного) компонента смеси в потоках. При этом обмен активным компонентом меняет не только концентрацию этого компонента в контактирующих потоках, но и их массовые расходы.

Введем обозначения:  $G_i(l), x_i(l), \mu_i(x_i)$  — расход, концентрации активного компонента и его химический потенциал в  $i$ -м потоке,  $g(\mu_1, \mu_2)$  — поток обмена активного компонента.

Производство энтропии:

$$\sigma = \frac{1}{T} \int_0^L g(\mu_1, \mu_2)(\mu_1 - \mu_2)dl. \quad (5.1)$$

Расход перераспределяемого компонента:

$$G_0 = \int_0^L g(\mu_1, \mu_2)dl. \quad (5.2)$$

Изменения расходов  $G_i$  и концентраций  $C_i$  определяются условиями материального баланса:

$$\frac{d(G_1x_1)}{dl} = -\frac{d(G_2x_2)}{dl} = \frac{dG_1}{dl} = -\frac{dG_2}{dl} = -g(\mu_1, \mu_2). \quad (5.3)$$

Нетрудно показать, что из условий (5.3) следуют зависимости потоков  $G_i(x_i)$  вида

$$G_i = \frac{\tilde{G}_i}{1 - x_i(l)}, \quad i = 1, 2, \quad (5.4)$$

где  $\tilde{G}_i$  — расход инертного компонента в  $i$ -м потоке,

$$\tilde{G}_i = G_i(0)(1 - x_i(0)).$$

После подстановки выражений (5.4) в уравнения (5.3) они примут форму

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dl} &= -\frac{1}{\tilde{G}_1}(1 - x_1)^2 g(\mu_1, \mu_2), \\ \frac{dx_2}{dl} &= \frac{1}{\tilde{G}_2}(1 - x_2)^2 g(\mu_1, \mu_2). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Уравнения термодинамических балансов процесса массообмена запишутся как:

— материальный баланс по активному компоненту и общему потоку

$$\begin{aligned} (G_{10}x_{10} - G_{1L}x_{1L}) + (G_{20}x_{20} - G_{2L}x_{2L}) &= 0, \\ G_{10} - G_{1L} = G_{2L} - G_{20} = G_0; \end{aligned} \quad (5.6)$$

— энтропийный баланс

$$(G_{10}s_{10} - G_{1L}s_{1L}) + (G_{20}s_{20} - G_{2L}s_{2L}) + \sigma = 0. \quad (5.7)$$

Здесь удельная энтропия  $i$ -го потока

$$s_i = \frac{1}{T}(h_i - \sum_k \mu_{ki}x_{ki}).$$

Для смеси из двух компонентов и химических потенциалов, имеющих форму

$$\mu_{ki} = \mu_k^0(T, P) + RT_i \ln x_{ki}, \quad (5.8)$$

уравнение (5.7) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \sum_{i=1}^2 (G_{i0}h_{i0} - G_{iL}h_{iL}) - R \sum_{i=1}^2 \{G_{i0}[x_{i0} \ln x_{i0} + (1 - x_{i0}) \ln(1 - x_{i0})] - \\ - G_{iL}[x_{iL} \ln x_{iL} + (1 - x_{iL}) \ln(1 - x_{iL})]\} + \sigma = 0. \end{aligned} \quad (5.9)$$

По условиям энергетического баланса первое слагаемое в левой части этого равенства равно нулю. При некотором минимально возможном значении  $\sigma = \sigma_{\min}$  из (5.9) следует неравенство, определяющее наряду с (5.6) область возможных значений параметров массообменной системы:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^2 \{G_{i0}(x_{i0} \ln x_{i0} + (1 - x_{i0}) \ln(1 - x_{i0})) - \\ - G_{iL}(x_{iL} \ln x_{iL} + (1 - x_{iL}) \ln(1 - x_{iL}))\} \geq \frac{\sigma_{\min}}{R}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Условие минимальной диссипации для процесса массообмена имеет форму (см. гл. 2)

$$\frac{\partial g(\mu_1, \mu_2)}{\partial \mu_2} = \lambda \frac{g^2(\mu_1, \mu_2)}{T} \quad \forall l, \quad (5.11)$$

где  $\lambda$  — некоторая константа, определяющаяся величиной  $G_0$ ;

$$\sigma_{\min} = \frac{G_0^2}{T\alpha L}. \quad (5.12)$$

В том случае, когда  $\frac{\partial g}{\partial \mu_2} = \text{const}$ , из (5.11) следует, что поток диффузии  $g^*$  должен быть постоянным, так что

$$g^*(\mu_1, \mu_2) = \frac{G_0}{L} \quad \forall l. \quad (5.13)$$

Это равенство связывает  $\mu_1$  и  $\mu_2$ . Минимум производства энтропии определяется решением задачи нелинейного программирования:

$$f_0 = \mu_1 - \mu_2 \rightarrow \min \bigg/ g(\mu_1, \mu_2) - \frac{G_0}{L} = 0. \quad (5.14)$$

После подстановки решения  $\mu_1^*, \mu_2^*$  задачи (5.14) в выражение (5.1) получим

$$\sigma_{\min} = \frac{G_0}{T} (\mu_1^* - \mu_2^*).$$

Пусть  $g(\mu_1, \mu_2) = \alpha(\mu_1 - \mu_2)$ . Для этого случая введем обозначения:

$$A_0 = -RT \sum_{i=1}^2 G_{i0} (x_{i0} \ln x_{i0} - (1 - x_{i0}) \ln(1 - x_{i0})), \quad (5.15)$$

$$A_L = -RT \sum_{i=1}^2 G_{iL} (x_{iL} \ln x_{iL} - (1 - x_{iL}) \ln(1 - x_{iL}));$$

$A_0$  и  $A_L$  представляют собой обратимые работы разделения смеси на чистые компоненты в начальном и конечном сечении соответственно.

Так как массоперенос сопровождается смешением потоков, то  $A_L > A_0$ . Неравенство (5.10) с учетом (5.12) можно переписать как

$$\Delta A = A_L - A_0 \geq \frac{G_0^2}{\alpha L T^2}, \quad (5.16)$$

учтя при этом, что

$$G_{1L} = G_{10} - G_0, \quad G_{2L} = G_{10} + G_0.$$

Область реализуемости процесса изотермического массопереноса показана на рис. 5.1.

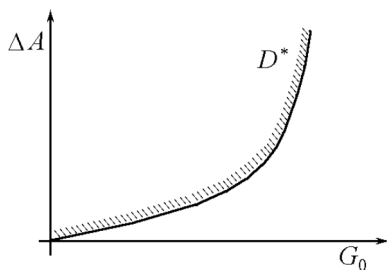


Рис. 5.1. Вид области реализуемости процесса необратимого массопереноса

## 5.2. Минимальная работа разделения в необратимом процессе

Работа в замкнутой термодинамической системе может быть получена только в том случае, если система неоднородна. И наоборот, для перехода от однородной замкнутой системы к нескольким подсистемам с разными значениями интенсивных переменных требуется затратить работу. В главе 4 была дана постановка задачи об извлечении максимальной работы за ограниченное время, выявлена общая структура ее оптимального решения и решены частные постановки этой задачи для систем, в которых подсистемы имеют разные температуры. Ниже рассмотрим задачи о максимальной полученной и минимальной затраченной работе для подсистем, характеризующихся значениями химических потенциалов.

В результате извлечения работы суммарная внутренняя энергия системы  $E$  уменьшается и максимуму  $A = E(0) - E(\tau)$  соответствует минимум  $E(\tau)$ .

Для систем, характеризующихся как температурой, так и химическим потенциалом, основным интерес представляют процессы разделения однородной системы на подсистемы с отличными друг от друга значениями интенсивных переменных. Такой процесс сопровождается затратами энергии. В большинстве систем разделения используют механическую или тепловую энергию. В соответствии с этим системы подразделяют на *механические* и *термические*.

Постановка задачи о минимуме затраченной работы  $A$  совпадает с задачей о максимальной работе, рассмотренной в главе 4. Здесь также при заданном начальном состоянии системы, а значит, и заданном значении  $E(0)$ , требуется достичь минимума  $E(\tau)$ . Разница в том, что  $E_{\min}(\tau)$  оказывается больше, чем  $E(0)$ , и их разность  $A = E(0) - E(\tau)$  отрицательна. Минимуму работы разделения  $A_r = |A|$  соответствует минимум  $E(\tau)$ . Ниже будем предполагать начальные значения вектора интенсивных переменных  $Z(0)$  одинаковыми для всех подсистем, а конечные — частично или полностью фиксированными. Эти отличия никак не влияют на структуру оптимального решения.

В некоторых случаях, когда, например, система состоит из рабочего тела и подсистем конечной емкости и все значения интенсивных переменных в конце процесса  $Z(\tau)$  заданы, как  $E(0)$ , так и  $E(\tau)$  оказываются известными, а следовательно, задана и величина работы разделения  $A_r$ . В этом случае может быть найдена минимальная продолжительность процесса  $\tau_{\min}$ , для которой заданное состояние  $Z(\tau)$  может быть достигнуто. Так как общий объем или число молей исходной смеси фиксировано, то решение, соответствующее  $\tau_{\min}$ , соответствует максимальной средней производительности.

Если в систему разделения поступает поток смеси, а из нее выходят потоки, различающиеся своими значениями температур, химических потенциалов и пр., то можно говорить не о работе, а о мощности, затрачиваемой на разделение. Ниже показано, что в механических системах разделения с ростом затрачиваемой мощности производительность системы монотонно возрастает, а в термических — с ростом интенсивности затрат теплоты производительность достигает некоторого предела, а затем уменьшается, подобно тому, как это происходит в тепловых машинах.

Мы предполагаем, что все составляющие вектора интенсивных переменных  $Z_p(t)$  рабочего тела с сосредоточенными параметрами можно изменить при поиске оптимального решения. Это предположение в действительности близко к истине для систем, рабочим телом в которых является газ, а изменяемая интенсивная переменная — скалярная. Температуру газа или его химический потенциал можно достаточно быстро менять, изменяя его объем.

Для случая, когда  $Z_p$  — вектор, составляющими которого являются температура, химические потенциалы и пр., считать их независимыми управлениями допустимо лишь в целях получения оценки предельных возможностей системы, так как мы, вообще говоря, можем не найти законов изменения ее объема или давления, реализующих найденное решение.

Это замечание не относится к рабочему телу с распределенными параметрами, циркулирующему по замкнутому контуру и контактирующему с источниками в стационарном режиме. Вектор интенсивных переменных в этом случае может быть выбран различным при контакте с каждым из источников. Именно по такой схеме действуют большинство технологических процессов разделения.

Для систем, близких по своим свойствам к идеальным газам или идеальным растворам, химический потенциал  $i$ -го компонента [165] равен

$$\mu_i(T, P) = \mu_{i0}(T) + RT \ln P_i, \quad i = 1, \dots, k,$$

где  $P_i$  — парциальное давление  $i$ -го компонента. Обозначая через  $V$  объем подсистемы и предполагая, что в каждый момент времени объем и давление связаны друг с другом уравнением Бойля-Мариотта:

$$PV = NRT,$$

где  $N$  — число молей в подсистеме, а

$$P_i = PC_i = P \frac{N_i}{N}, \quad i = 1, \dots, k,$$

выразим  $\mu_i$  через  $V$ :

$$\mu_i(T, V) = \mu_{i1}(T) + RT \ln \frac{N_i}{V}, \quad i = 1, \dots, k. \quad (5.17)$$

Здесь  $\mu_{i1}(T) = \mu_{i0}(T) + RT \ln RT$  и для простоты принято, что процесс массопереноса изотермический, температуры всех подсистем равны  $T$  и теплообмен отсутствует.

Химическими потенциалами можно управлять, меняя давление или объемом подсистемы.

### 5.2.1. Необратимые процессы разделения

#### Система с резервуаром и подсистемами конечной емкости

Будем рассматривать систему, состоящую из резервуара с температурой  $T_0$ , химическим потенциалом  $\mu_0$ , концентрацией  $C_0$ , подсистемы конечной емкости с температурой  $T$ , химическими потенциалами  $\mu(t)$  рабочего тела с распределенными параметрами. Начальное значение  $\mu(0) = \mu_0$ . Конечные значения химического потенциала  $\mu(\tau)$ , как и числа полей  $N(\tau)$ , заданы. Требуется оценить минимальную работу, требующуюся для перевода системы из однородного начального состояния в заданное конечное в изотермическом процессе разделения. Смесь будем предполагать бинарной, так что ее состав определяется химическим потенциалом (концентрацией  $C$ ) одного ключевого компонента  $\mu_1 = \mu(C)$ , химический потенциал второго  $\mu_2 = \mu(1 - C)$ .

Первоначально будем считать продолжительность процесса неограниченной. В этом случае минимальной затраченной работе  $A_r$  соответствует обратимый процесс. Величину обратимой работы разделения смеси на исходные компоненты  $A_r^0$  можно подсчитать через приращение внутренней энергии системы. Для химических потенциалов, имеющих форму (5.17), получим

$$A_r^0(C_0, C) = -NRT[(C_0 \ln C_0 + (1 - C_0) \ln(1 - C_0))]. \quad (5.18)$$

Зависимость работы разделения от состава исходной смеси показана на рис. 5.2.

Для случая, когда смесь не бинарная, а многокомпонентная, совершенно аналогично получим

$$A_r^0 = -NRT \sum_i (C_{0i} \ln C_{0i} - \bar{C}_i \ln \bar{C}_i). \quad (5.19)$$

Чтобы найти оценку снизу работы разделения при конечном времени, воспользуемся тем, что потоки и химические потенциалы рабочего тела при контакте с резервуаром и источником конечной емкости должны

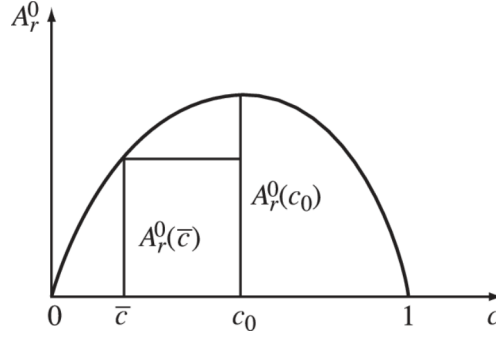


Рис. 5.2. Зависимость обратимой работы разделения от концентрации исходной смеси

удовлетворять условиям (5.19) минимальной диссипации (см. раздел 4.1). Пусть поток  $i$ -го компонента пропорционален разности химических потенциалов с коэффициентом массопереноса  $\alpha_{ij}$ :

$$g_{ij} = \alpha_{ij}(\mu_{ij} - \mu_{ij}^p) = \alpha_{ij}\Delta\mu_{ij}. \quad (5.20)$$

Здесь  $i$  — индекс компонента,  $j = 0$  при контакте с резервуаром и  $j = 1$  при контакте с источником конечной емкости;  $\mu_{ij}^p$  — химический потенциал рабочего тела. В этом случае по условиям минимальной диссипации потоки и разности химических потенциалов должны быть постоянными и равными

$$g_i = g_{ij} = \frac{\bar{C}_i \bar{N}}{\tau}, \quad \Delta\mu_{ij} = \frac{g_{ij}}{\alpha_{ij}}, \quad i = 1, 2, \dots, \quad j = 0, 1. \quad (5.21)$$

По условию энергетического баланса рабочего тела потребляемая мощность равна

$$p = \sum_i g_i [\mu_{i1}^p - \mu_{i0}^p]. \quad (5.22)$$

В свою очередь, химические потенциалы рабочего тела при контакте с резервуаром и источником конечной емкости равны

$$\mu_{i0}^p = \mu_{i0}(C_0) - \Delta\mu_{i0}, \quad \mu_{i1}^p = \mu_i(C_i) + \Delta\mu_{i1}. \quad (5.23)$$

Перепишем (5.22) с учетом (5.21), (5.23) как

$$p = \sum_i \left[ g_i (\mu_i(C_i) - \mu_{i0}(C_0)) + g_i^2 \left( \frac{1}{\alpha_{i0}} + \frac{1}{\alpha_{i1}} \right) \right].$$

Для химических потенциалов вида (5.23) с учетом того, что температуры и давления в системе одинаковы, разности химических потенциалов равны

$$\mu_i(C_i) - \mu_{i0}(C_0) = RT \ln \frac{C_i}{C_{i0}}. \quad (5.24)$$

Найдем оптимальный закон изменения вектора концентраций  $C_i(t)$  из условий

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}(NC_i) &= \frac{dN}{dt}C_i + N\frac{dC_i}{dt} = g_i = \frac{\bar{C}_i\bar{N}}{\tau}, \quad i = 1, 2, \dots \\ \frac{dN}{dt} &= \sum_i g_i = \frac{\bar{N}}{\tau} \rightarrow N(t) = \frac{\bar{N}t}{\tau}.\end{aligned}\quad (5.25)$$

Так как поток каждого из веществ пропорционален заданной конечной концентрации, то в любой момент времени состав смеси в подсистеме неизменен и равен конечному составу.

Таким образом, минимальная затрачиваемая мощность постоянна и равна

$$p = \frac{RT\bar{N}}{\tau} \sum_i \bar{C}_i \ln \frac{\bar{C}_i}{C_{0i}} + \frac{\bar{N}^2}{\tau^2} \sum_i \frac{\bar{C}_i^2}{\bar{\alpha}_i}, \quad (5.26)$$

где  $\bar{\alpha}_i = \frac{\alpha_{i0}\alpha_{i1}}{\alpha_{i0} + \alpha_{i1}}$  — эквивалентный коэффициент массопереноса для  $i$ -го компонента. Минимальная работа разделения в необратимом процессе продолжительностью  $\tau$ :

$$A_r^{\min} = p\tau = RT\bar{N} \sum_i \bar{C}_i \ln \frac{\bar{C}_i}{C_{0i}} + \frac{\bar{N}^2}{\tau} \sum_i \bar{C}_i^2 / \alpha_i.$$

В том случае, когда подсистем с конечной емкостью несколько и для каждой  $\nu$ -й из них задан вектор конечных концентраций  $\bar{C}_\nu$  с составляющими  $\bar{C}_{\nu i}$  и число молей  $\bar{N}_\nu$ , работа разделения равна сумме по  $\nu$   $A_{r\nu}$ :

$$A_r^{\min} = RT \sum_\nu \bar{N}_\nu \sum_i \bar{C}_{\nu i} \ln \frac{\bar{C}_{\nu i}}{C_{0i}} + \sum_\nu \frac{\bar{N}_\nu^2}{\tau_\nu} \sum_i \frac{\bar{C}_{\nu i}^2}{\alpha_{\nu i}}. \quad (5.27)$$

### Разделение системы с конечной емкостью на $m$ подсистем

Рассмотрим систему, показанную на рис. 5.3. Ее начальное состояние характеризуется вектором концентраций  $C_0$ , числом молей смеси  $N_0$ , а состояние в конце процесса числом молей  $\bar{N}_j$  ( $j = 1, \dots, m$ ) в каждой из подсистем и векторами концентраций  $\bar{C}_j$ .

При этом должны быть выполнены условия материального баланса

$$\sum_{j=1}^m \bar{N}_j = N_0, \quad (5.28)$$

$$\sum_{j=1}^m \bar{N}_j \bar{C}_{ji} = N_0 C_{0i}, \quad i = 1, 2, \dots$$

Как и выше, первоначально найдем работу разделения в обратимом

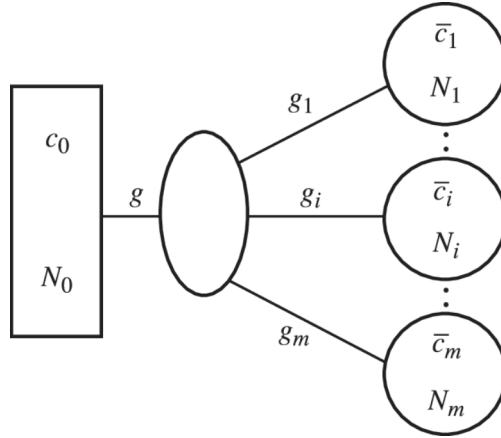


Рис. 5.3. Структура системы разделения подсистемы конечной емкости на  $m$  подсистем

процессе  $A_r^0$  через изменение внутренней энергии системы:

$$\begin{aligned}
 A_r^0(C_0, \bar{C}) &= RT \left[ \sum_{j=1}^m N_j \sum_i \bar{C}_{ji} \ln \bar{C}_{ji} - N_0 \sum_i C_{0i} \ln C_{0i} \right] = \\
 &= A_{r0}^0(C_0, N_0) - \sum_{j=1}^m A_{rj}^0(\bar{C}_j, N_j).
 \end{aligned} \tag{5.29}$$

Таким образом, обратимая работа разделения равна разности обратимой работы разделения на чистые компоненты исходной смеси и смеси в каждой из подсистем (рис. 5.4).

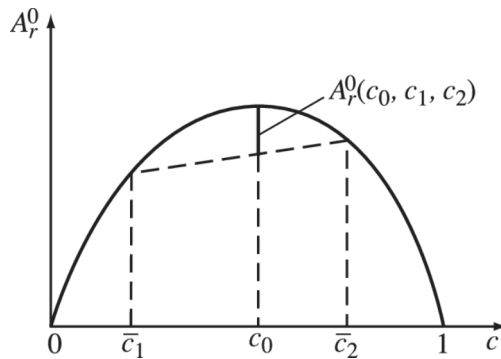


Рис. 5.4. Обратимая работа разделения системы с концентрацией  $C_0$  на две подсистемы

Для оценки снизу той же работы в необратимом случае будем, как и выше, предполагать потоки  $g_j$  с составляющими  $g_{ij}$ , пропорциональными

разнице химических потенциалов подсистемы и рабочего тела с коэффициентом  $\alpha_{ij}$ .

В этом случае по условию минимальной диссипации минимуму работы разделения соответствует постоянство потоков, так что

$$g_{ij} = \frac{\bar{N}_j \bar{C}_{ij}}{\tau}, \quad i = 1, 2, \dots, \quad j = 1, \dots, m, \quad (5.30)$$

$$\Delta\mu_{ij} = \frac{g_{ij}}{\alpha_{ij}}, \quad j = 0, 1, 2, \dots, m. \quad (5.31)$$

Совершенно аналогично тому, как это было сделано выше для системы, состоящей из резервуара и одной подсистемы конечной емкости, можно показать, что для потоков в форме (5.30) векторы концентраций в разделяемой подсистеме и в каждой из подсистем, на которые происходит разделение, неизменны во времени и равны  $C_0, \bar{C}_j$  соответственно, а число молей  $N_j(t)$  изменяется линейно. При этом мощность  $p$  постоянна и равна

$$p = \frac{RT}{\tau} \sum_{j=1}^m \bar{N}_j \sum_i \bar{C}_{ij} \ln \frac{\bar{C}_{ij}}{C_{i0}} + \frac{1}{\tau^2} \sum_{j=1}^m N_j^2 \sum_i \bar{C}_{ij}^2 / \bar{\alpha}_{ij}. \quad (5.32)$$

Минимальная работа разделения смеси с концентрацией  $C_0$  на две подсистемы с заданными концентрациями  $\bar{C}_i$  за время  $\tau$  равна

$$A_r = RTN_0 \sum_{j=1}^m \gamma_j \sum_i \bar{C}_{ij} \ln \frac{C_{ij}}{C_{i0}} + \frac{N_0^2}{\tau} \sum_{j=1}^m \gamma_j^2 \sum_i \bar{C}_{ij}^2 / \bar{\alpha}_{ij}. \quad (5.33)$$

Здесь  $\gamma_j = \bar{N}_j / N_0$ ,  $\bar{\alpha}_{ij} = \frac{\alpha_{ij}\alpha_{i0}}{\alpha_{i0} + \alpha_{ij}}$ .

Первое слагаемое в этом выражении совпадает с обратимой работой разделения  $A_r^0$  смеси  $N$  молей с концентрацией  $C_0$  на подсистемы, каждая из которых характеризуется числом молей  $N_j$  и вектором концентраций  $C_j$  (сравн. с (5.29)). Второе слагаемое учитывает необратимость процесса. С ростом продолжительности процесса  $\tau$  и коэффициентов массопереноса  $\bar{\alpha}_{ij}$  величина  $A_r$  монотонно уменьшается, стремясь к  $A_r^0$ .

Даже в тех случаях, когда трудно найти точные значения  $\bar{\alpha}_{ij}$ , выражение (5.33) позволяет оценить характер влияния на необратимую работу разделения таких факторов, как концентрации  $\bar{C}_j$ , коэффициенты массопереноса, продолжительность  $\tau$ .

Пусть размерность вектора концентраций  $n < m$ . Обозначим через

$$\beta_j = \sum_i \frac{\bar{C}_{ij}^2}{\bar{\alpha}_{ij}}, \quad \mu_j = \sum_i \bar{C}_{ij} \ln \frac{\bar{C}_{ij}}{C_{i0}},$$

будем предполагать заданными векторы концентраций  $\bar{C}_j$  после разделения, а значит,  $\beta_j$  и  $\mu_j$ . Найдем, каким условиям должны удовлетворять

доли  $\gamma_j$  от общего числа молей, чтобы работа  $A_r$  была минимальна. Мы приходим к экстремальной задаче

$$A_r = RTN_0 \sum_{j=1}^m \gamma_j \mu_j + \frac{N_0^2}{\tau} \sum_{j=1}^m \gamma_j^2 \beta_j \rightarrow \min_{\gamma_j} \quad (5.34)$$

при условиях, вытекающих из (5.28),

$$\sum_j \gamma_j = 1, \quad \gamma_j \geq 0, \quad (5.35)$$

$$\sum_j \gamma_j \frac{\bar{C}_{ji}}{C_{0i}} = 1, \quad i = 1, \dots, n-1. \quad (5.36)$$

Условие (5.36) для  $n$ -й составляющей вектора концентраций всегда удовлетворяется.

Если число отборов  $m$  больше размерности вектора концентраций  $n$ , то есть свобода выбора  $\gamma$ .

Решение этой задачи с использованием функции Лагранжа

$$L = A_r(\gamma) + \lambda_0 \sum_j \gamma_j + \sum_{i=1}^{n-1} \lambda_i \sum_j \gamma_j \frac{\bar{C}_{ji}}{C_{0i}}$$

приводит к уравнениям для выбора оптимальных значений  $\gamma_j$ :

$$\gamma_j = \frac{\left( \lambda_0 + \sum_{i=1}^{n-1} \lambda_i \frac{\bar{C}_{ij}}{C_{0i}} - RTN_0 \mu_j \right) \tau}{2N_0^2 \beta_j}, \quad j = 1, \dots, m. \quad (5.37)$$

Для расчета множителей Лагранжа  $\lambda_i (i = 0, \dots, n-1)$  имеем систему  $n$  линейных уравнений, получающихся после подстановки  $\gamma_j$  в условия (5.35):

$$\sum_{\nu=0}^{n-1} \lambda_\nu \varphi_{i\nu} = \frac{2N^2}{\tau} = RTN_0 \Phi_\nu, \quad \nu = 0, \dots, n-1. \quad (5.38)$$

Здесь

$$\varphi_{i\nu} = \sum_{j=1}^m \frac{\bar{C}_{ji} \bar{C}_{j\nu}}{C_{0i} C_{0\nu} \beta_j}, \quad \Phi_\nu = \sum_{j=1}^m \frac{\mu_j \bar{C}_{j\nu}}{\beta_j C_{0\nu}},$$

причем для  $\nu = 0$  в этих выражениях  $\bar{C}_{j\nu} = C_{0\nu}$ .

Рассмотрим частный случай разделения бинарной смеси на чистые компоненты за время  $\tau$ . В этом случае  $N_1 = C_0 N_0$ ,  $N_2 = (1 - C_0) N_0$ , где  $C_0$  — концентрация ключевого компонента,  $\bar{C}_{22} = 1$ . Получим по формуле (5.38)

$$\begin{aligned} A_r = & -RTN_0 (C_0 \ln C_0 + (1 - C_0) \ln(1 - C_0)) + \\ & + \frac{N_0^2}{\tau} \left( \frac{C_0^2}{\bar{\alpha}_{11}} + \frac{(1 - C_0)^2}{\bar{\alpha}_{22}} \right) = A_r^0(C_0) + \frac{N_0^2}{\tau} \left( \frac{C_0^2}{\bar{\alpha}_{11}} + \frac{(1 - C_0)^2}{\bar{\alpha}_{22}} \right). \end{aligned} \quad (5.39)$$

Оценка (5.39) получена в [1] решением задачи об оптимальном разделении бинарной смеси за время  $\tau$  в схеме Вант-Гоффа с подвижными полупроводящими мембранами, в которых  $\bar{\alpha}_{11}$  и  $\bar{\alpha}_{22}$  — коэффициенты проводимости мембран по первому и второму компонентам.

Выражение (5.39) представляет собой оценку необратимой работы разделения многокомпонентной смеси на  $m$  частей с заданными составами, удовлетворяющими условиям материального баланса (5.28).

Первое слагаемое в (5.39) представляет собой обратимую работу разделения смеси, характеризующейся вектором концентраций  $C_0$ , на смеси с концентрациями  $\bar{C}_j$ . Второе слагаемое связано с необратимостью процесса разделения. Оно учитывает длительность процесса и коэффициенты массообмена.

Наличие второго слагаемого особенно существенно при разделении смесей, у которых концентрация одного из компонентов очень мала (бедных смесей). Для бинарных смесей обратимая работа разделения стремится к нулю, когда концентрация ключевого компонента близка к нулю или единице (см. рис. 5.4). В реальных же процессах работа разделения бедных смесей может быть очень велика. Примером могут служить процессы разделения изотопов, когда реальная работа разделения превосходит обратимую оценку в сотни тысяч раз.

Второе слагаемое в (5.38) не стремится к нулю, когда концентрация одного из компонентов очень мала. На рис. 5.5 пунктиром показано, как зависит слагаемое  $\Delta A$  от концентрации ключевого компонента в исходной смеси. Сумма  $A_r = A_r^0 + \Delta A$  может зависеть от  $C_0$  не монотонно.

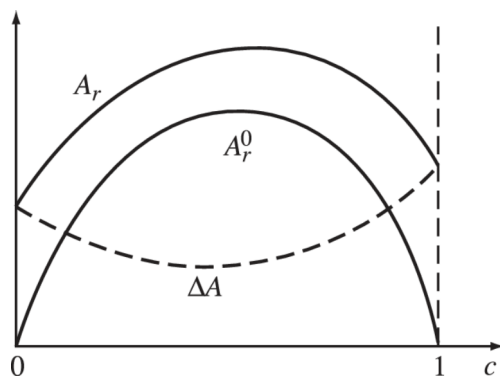


Рис. 5.5. Зависимость минимальной работы разделения от концентрации исходной смеси при ограниченной продолжительности процесса

Оценка (5.38) позволяет ставить и решать задачи, которые нельзя решить с использованием обратимой оценки  $A_r^0$ . К ним относится задача о выборе оптимальной последовательности разделения смеси при ее многократном делении на два компонента. Здесь важна именно необратимая составляющая затрат, так как обратимая работа в изотермических процессах не зависит от того, в какой последовательности мы делим смесь, она опре-

деляется только исходным и конечным составами. Эта задача рассмотрена в следующем разделе.

*Разделение потоков.* Процессы разделения в большинстве случаев реализуются как непрерывные. На вход технологического аппарата поступает поток исходной смеси  $g_0$  с составом  $C_0$ , на выходе имеем потоки  $g_j$  с концентрациями  $C_j$ . Условия материального баланса (5.28) примут форму

$$\sum_i C_{ij} = 1, \quad \sum_{j=1}^m g_j = g_0, \quad \sum_{j=1}^m g_j C_{ij} = g_0 C_{i0}, \quad (5.40)$$

$$i = 1, \dots, n, \quad j = 1, \dots, m.$$

Выразим мощность  $p$  в непрерывном процессе разделения через потоки, учтя, что

$$g_0 = N_0/\tau, \quad g_j = N_j/\tau.$$

Получим для  $m$  выходных потоков

$$p = RTg_0 \sum_{j=1}^m \gamma_j \sum_i C_{ij} \ln \frac{C_{ij}}{C_{i0}} + g_0^2 \sum_{j=1}^m \gamma_j^2 \sum_i \frac{C_{ij}^2}{\alpha_{ij}} = p^0 + \Delta p. \quad (5.41)$$

Здесь  $\alpha_{ij}$  — коэффициент массопереноса при извлечении из исходной смеси  $i$ -го компонента в  $j$ -й поток,  $C_j$  — состав  $j$ -го потока,  $\gamma_j = g_j/g_0$  — доля  $j$ -го потока.

### 5.3. Последовательное разделение многокомпонентных смесей

На практике разделение многокомпонентных смесей часто реализуется как последовательное разделение смесей на два потока. Так, при полном разделении смесь из трех компонентов разделяется сначала на два потока, второй из которых не содержит одного из компонентов, а затем второй поток вновь делится на два компонента. Как уже упоминалось, обратимая работа (соответствующая мощность  $p_0$ ) в изотермических процессах не зависит от того, в каком порядке организуется разделение, так как  $p_0$  определяется только расходами и составами потоков на входе и выходе схемы в целом. Необратимая же мощность  $\Delta p$  в (5.41) зависит от того, в каком порядке происходит выделение компонентов, и позволяет выбрать этот порядок.

Рассмотрим смесь из трех компонентов с составом  $C_0 = (C_{01}, C_{02}, C_{03})$  и расходом  $g_0$ , который можно принять за единицу. Коэффициенты массопереноса при разделении на первой и второй стадии обозначим через  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , они зависят от конструкции аппаратов. Будем первоначально для простоты предполагать, что они не зависят от состава смеси, хотя, вообще говоря, такая зависимость существует. Найдем необратимые затраты мощности для двух вариантов:

а) сначала отделяется первый компонент, затем второй и третий;

б) первым выделяется второй компонент, затем первый и третий.

Разделение на каждой стадии будем предполагать полным. При  $g_0 = 1$  и полном разделении расходы  $g_1$  и  $g_2$  на этой стадии равны  $C_{01}$  и  $(C_{02} + C_{03})$  соответственно. На первой стадии в варианте а) второй и третий компонент считаем одним веществом с расходом на выходе  $C_{02} + C_{03} = 1 - C_{01}$ . Необратимые затраты в соответствии с (5.41):

$$\Delta p_{a1} = \frac{C_{01}^2}{\alpha_1} + \frac{(1 - C_{01})^2}{\alpha_1} = \frac{2C_{01}^2 + 1 - 2C_{01}}{\alpha_1}. \quad (5.42)$$

При разделении второго потока на два потока, их расходы равны

$$g_{22} = \frac{C_{02}}{(1 - C_{01})}, \quad g_{23} = \frac{C_{03}}{(1 - C_{01})},$$

а необратимые затраты мощности:

$$\Delta p_{a2} = \frac{1}{\alpha_2(1 - C_{01})^2} (C_{02}^2 + C_{03}^2).$$

Суммарные затраты мощности:

$$\Delta p_a(C_{01}, C_{02}) = \frac{2C_{01}^2 - 2C_{01} + 1}{\alpha_1} + \frac{C_{02}^2 + (1 - C_{01} - C_{02})^2}{\alpha_2(1 - C_{01})^2}.$$

В варианте б) совершенно аналогично получим

$$\Delta p_b(C_{01}, C_{02}) = \frac{2C_{02}^2 - 2C_{02} + 1}{\alpha_1} + \frac{C_{01}^2 + (1 - C_{01} - C_{02})^2}{\alpha_2(1 - C_{02})^2}.$$

Найдем разность этих затрат:

$$\begin{aligned} \Delta p_{ab} = \Delta p_a - \Delta p_b &= \frac{2}{\alpha_1} [(C_{01}^2 - C_{02}^2) - (C_{01} - C_{02})] + \\ &+ \frac{1}{\alpha_2(1 - C_{01})(1 - C_{02})} [(1 - C_{02})^2(C_{02}^2 + C_{03}^2) - (1 - C_{01})^2(C_{01}^2 + C_{03}^2)]. \end{aligned} \quad (5.43)$$

Если  $\Delta p_{ab} > 0$ , то вариант разделения б) предпочтительнее.

Аналогичные расчеты можно провести и в том случае, когда коэффициенты массопереноса на первой и второй ступенях зависят от состава смеси. В этом случае в выражении для  $\Delta p_a$  будут фигурировать вместо  $\alpha_{1a}$  и  $\alpha_{2a}$  при расчете  $\Delta p_b$  коэффициенты  $\alpha_{1b}$  и  $\alpha_{2b}$ . Соответственно изменятся и  $\Delta p_{ab}$ .

Отметим, что нельзя сформулировать общего правила выбора оптимальной последовательности разделения многокомпонентной смеси и тем более нельзя найти такую последовательность, опираясь на обратимую работу разделения. Нужно сравнивать величину необратимых затрат для каждого варианта.

### Предельная производительность термических систем разделения

Значительная часть процессов разделения использует для создания разности химических потенциалов между рабочим телом и источниками (движущей силы массопереноса) тепловую энергию. При этом рабочее тело нагревается при контакте с одним источником и охлаждается при контакте с другим. В параграфе 5.1 было показано, что систему термического разделения можно с точки зрения расчетов представить как соединение преобразователя тепла в работу, вырабатывающего мощность  $p$ , потребляющего от горячего резервуара тепловой поток  $g_+$  и отдающего поток  $g_-$  холодному резервуару, и системы механического разделения. В главе 4 показано, что возможности прямого преобразователя тепла в работу ограничены и вырабатываемая им мощность имеет максимальное значение:

$$p_{\max} = \bar{\alpha}(\sqrt{T_+} - \sqrt{T_-})^2, \quad (5.44)$$

где  $\alpha = \frac{\alpha_+ \alpha_-}{\alpha_+ + \alpha_-}$  — эквивалентный коэффициент теплопередачи для рабочего тела с распределенными параметрами. Зависимость же производительности необратимых процессов разделения от затрачиваемой мощности монотонна (см. выражение (5.41)). Откуда следует, что предельной производительности термических процессов разделения соответствует максимально возможная мощность преобразователя тепла в работу. Дальнейшее увеличение расхода тепла  $q_+$  только уменьшает производительность процесса.

Для преобразователя тепло-работа и ньютоновского закона теплопереноса имеем (см. гл. 4) зависимость минимально потребляемого тепла от мощности:

$$q_+(p) = \frac{p}{\eta(p)} = \frac{2p}{\left(\frac{p}{\bar{\alpha}T_+} + \eta_k\right) + \sqrt{\left(\frac{p}{\bar{\alpha}T_+} + \eta_k\right)^2 - \frac{4p}{\bar{\alpha}T_+}}}. \quad (5.45)$$

Здесь  $\eta_k = \frac{T_+ - T_-}{T_+}$  — КПД Карно;  $T_+$  и  $T_-$  — температуры горячего и холодного источников;  $\bar{\alpha} = \frac{\alpha_+ \alpha_-}{\alpha_+ + \alpha_-}$  — эквивалентный коэффициент теплопередачи для рабочего тела с распределенными параметрами.

Оценку минимального расхода тепла  $q_+$  в зависимости от производительности  $g_0$  для системы термического разделения можно получить, подставив в выражение (5.45) вместо  $p$  правую часть равенства (5.41). Полученная зависимость справедлива для  $0 \leq p \leq p_{\max}$ , а следовательно, для  $0 \leq g_0 \leq g_{0\max}$ .

Чтобы найти максимально возможную производительность системы термического разделения, подставим в формулу (5.41) вместо  $p$  правую часть условия (5.44), и обозначим через

$$B = RT \sum_j \gamma_j \sum_i C_{ij} \ln \frac{C_{ij}}{C_{i0}}, \quad D = \sum_j \gamma_j^2 \sum_i \frac{C_{ij}^2}{\alpha_{ij}}. \quad (5.46)$$

Получим

$$p_{\max} = \bar{\alpha} \left( \sqrt{T_+} - \sqrt{T_-} \right)^2 = B g_{0\max} + D g_{0\max}^2,$$

откуда для предельной производительности имеем

$$g_{0\max} = \frac{-B + \sqrt{B^2 + 4\bar{\alpha}D(\sqrt{T_+} - \sqrt{T_-})^2}}{2D}. \quad (5.47)$$

В свою очередь, минимальные затраты тепла связаны с производительностью и составом потоков на входе и выходе системы термического разделения выражением (5.45), в котором мощность  $p$  следует заменить правой частью равенства (5.41). При этом производительность не должна превышать предельной, найденной по формуле (5.47).

Формулы (5.46), (5.47) позволяют оценить предельную производительность системы термического разделения в случае, когда законы теплообмена между рабочим телом и источниками подачи и отбора теплоты ньютоновские, а потоки массопереноса пропорциональны разности химических потенциалов. При этом массоперенос близок к изотермическому с температурой  $T$ .

## 5.4. Извлечение работы в массообменных системах. Диффузионные машины

Задача об извлечении работы из неравновесной термодинамической системы и обратная ей задача о поддержании в системе неравновесного состояния посредством затраты энергии являются центральными в термодинамике. Для систем неравновесных по температуре первую из упомянутых задач (прямую) решают с помощью тепловых машин, а вторую (обратную) — с помощью тепловых насосов. Для систем, неравновесных по составу, вторую задачу решают с помощью системы разделения, первую же — с помощью диффузионных машин. В системах разделения и диффузионных машинах, как правило, используют мембраны.

Исследованию мембранных систем разделения и диффузионных машин посвящена обширная литература (см. [118, 129] и др.). Ниже рассмотрим эти системы с позиций оптимизационной термодинамики.

Применительно к системам, неоднородным по концентрации, наиболее важным является исследование предельных возможностей систем разделения, однако определенный интерес представляет и обратная задача выявления возможностей диффузионных машин. Эта задача сформулирована в [169], где весьма бегло рассмотрена только простейшая ее постановка.

Ниже получены оценки для предельных возможностей мембранных систем в процессах фиксированной интенсивности:

— минимальные затраты энергии на разделение при фиксированной средней производительности, составе исходной смеси и продуктов разделения;

— максимальные мощность и КПД диффузионных машин.

Решение этих задач зависит от того, разделяют ли смесь газов или жидкостей, так как это обстоятельство определяет вид химических потенциалов компонентов, а значит, движущие силы процесса. Для газов, близких по своим свойствам к идеальным, химический потенциал  $i$ -го компонента в смеси [165] равен

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_0(T) + RT \ln P_i, \quad i = 1, 2, \dots,$$

где  $P_i$  — парциальное давление  $i$ -го компонента;  $\mu_0(T)$  — химический потенциал чистого компонента. Предполагая, что отношение парциального давления к общему равно  $x_i$ ,

$$P_i = Px_i = P \frac{N_i}{N}, \quad i = 1, 2, \dots$$

перепишем выражение для химического потенциала в форме:

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_1(T, P) + RT \ln x_i, \quad i = 1, 2, \dots \quad (5.48)$$

где  $\mu_1(T, P) = \mu_0(T) + RT \ln P$ .

Для жидкостей химический потенциал имеет вид (5.48), однако зависимость  $\mu_1(T, P)$  принимает другую форму. Это связано с тем, что химический потенциал  $\mu_i(T, P, x_i)$  представляет собой [165] молярную энергию Гиббса  $i$ -го компонента, а его производная по давлению — молярный объем этого компонента  $v_i$ . В отличие от газа молярный объем жидкости практически не зависит от давления и незначительно изменяется с температурой. Так как

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \frac{\partial \mu_{i1}}{\partial P} = v_i,$$

то

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_1(T) + v_i P + RT \ln x_i, \quad i = 1, 2, \dots \quad (5.49)$$

Далее принято, что процессы изотермические и температуры всех подсистем равны  $T$ . Перечисленные выше задачи рассмотрены для газовых смесей, а затем для растворов.

## Предельные возможности диффузионных машин для газообразных смесей

**Оценка для максимальной работы в мембранном процессе.** Рассмотрим систему, состоящую из термодинамического резервуара, чьи интенсивные переменные фиксированы и не зависят от потоков обмена и рабочего тела и которые можно изменять во времени тем или иным способом. Система может потреблять извне или генерировать работу. В первом случае работу будем считать отрицательной, во втором — положительной.

Резервуар и рабочее тело взаимодействуют друг с другом через мембрану, проводящую один (активный) компонент смеси. Поток обмена  $g$  зависит от химических потенциалов активного компонента в резервуаре  $\mu_0$

и рабочем теле  $\mu(t)$  и при равенстве этих химических потенциалов равен нулю. В частном случае

$$g(\mu_0, \mu) = \alpha(\mu_0 - \mu), \quad (5.50)$$

где  $\alpha$  — коэффициент массопереноса. Температура рабочего тела  $T$  неизменна и равна температуре резервуара.

Когда общее количество вещества  $G_0$ , переданного от резервуара к рабочему телу или обратно, и продолжительность процесса  $\tau$  фиксированы, то при конечном коэффициенте массопереноса химические потенциалы  $\mu_0$  и  $\mu(t)$  должны отличаться друг от друга в каждый момент времени, а процесс массопереноса быть необратимым. Для определенности будем предполагать, что  $\mu_0 > \mu(0)$  и вещество передается от резервуара к рабочему телу.

Энтропия системы изменяется за счет уменьшения энтропии резервуара, прироста энтропии рабочего тела и производства энтропии, связанного с необратимым массопереносом  $\sigma$ . При фиксированном начальном состоянии системы, т.е. составах смесей в начальный момент времени, общем количестве вещества рабочего тела и при фиксированной величине

$$G_0 = \int_0^\tau g[\mu_0, \mu(t)] dt \quad (5.51)$$

изменения энтропии резервуара и рабочего тела за время  $\tau$  полностью определены и минимуму прироста энтропии системы соответствует минимум

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{T} \int_0^\tau [\mu_0 - \mu(t)] g[\mu_0, \mu(t)] dt \Rightarrow \min. \quad (5.52)$$

При этом выбору подлежит функция  $\mu(t)$ .

Найдем количественную связь работы  $A$ , которую можно извлечь (затратить) в таком процессе с величиной  $\bar{\sigma}$ . Для простоты будем предполагать, что смесь в резервуаре и рабочем теле состоит из двух компонент (более общий случай может быть рассмотрен аналогично с введением эквивалентного компонента). Если концентрации активного компонента в резервуаре и рабочем теле  $x_0$  и  $x(t)$ , то для второго компонента они равны  $1 - x_0$  и  $1 - x(t)$ . Изменение количества вещества  $G$  и концентрации  $x(t)$  активного компонента в рабочем теле определены дифференциальными уравнениями:

$$\frac{d}{dt}(Gx) = \frac{dG}{dt} = g(\mu_0, \mu), \quad G(0) \rightarrow fix, \quad x(0) \rightarrow fix. \quad (5.53)$$

Количество второго компонента неизменно, поэтому

$$G(0)[1 - x(0)] = [G(0) + G_0][1 - x(\tau)]. \quad (5.54)$$

Из условий (5.53), (5.54) следует, что

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{G(0)[1 - x(0)]} (1 - x)^2 g(\mu_0, \mu), \quad x(0) \rightarrow fix. \quad (5.55)$$

Уравнения термодинамических балансов системы по веществу, энергии и энтропии имеют форму

$$G_0 x_0 = G(\tau) x(\tau) - G(0) x(0), \quad (5.56)$$

$$G_0 h_0 - [G(\tau) h(\tau) - G(0) h(0)] = A, \quad (5.57)$$

$$G_0 s_0 - [G(\tau) s(\tau) - G(0) s(0)] + \bar{\sigma} = 0, \quad (5.58)$$

где  $h_0$  и  $h$ ,  $s_0$  и  $s$  — молярные энтальпии и энтропии смеси в рабочем теле и резервуаре, связанные друг с другом соотношениями [165]

$$s = \frac{1}{T} (h - \sum_{i=1}^2 \mu_i x_i), \quad (5.59)$$

$$s_0 = \frac{1}{T} (h_0 - \sum_{i=1}^2 \mu_{i0} x_{i0}). \quad (5.60)$$

Давление рабочего тела может изменяться во времени, но так, что  $P(0) = P(\tau)$ . Для химических потенциалов в виде (5.48) уравнение энтропийного баланса (5.58) с учетом (5.57), (5.59), (5.60) можно переписать в форме

$$\begin{aligned} \frac{A}{T} = & -\bar{\sigma} + R \{ G_0 [x_0 \ln x_0 + (1 - x_0) \ln(1 - x_0)] + \\ & + G(0) [x(0) \ln x(0) + (1 - x(0)) \ln(1 - x(0))] - \\ & - G(\tau) [x(\tau) \ln x(\tau) + (1 - x(\tau)) \ln(1 - x(\tau))] \}. \end{aligned} \quad (5.61)$$

Второе слагаемое в правой части этого равенства можно рассчитать, зная  $G_0$ ,  $x_0$ ,  $G(0)$ ,  $x(0)$ . Последние связаны через условия (5.54) и (5.56) с величинами  $G(\tau)$  и  $x(\tau)$ . Обозначим второе слагаемое через  $B[G_0, x_0, G(0), x(0)]$ . Оно может быть как положительным, так и отрицательным. Из равенства (5.61) следует, что

$$A_{\max} = T(B - \bar{\sigma}_{\min}). \quad (5.62)$$

Максимуму полученной (минимуму затраченной) работы соответствует минимум производства энтропии в процессе массопереноса.

Задача о минимуме  $\bar{\sigma}$  при условии (5.51) (или эквивалентная ей задача о максимуме  $G$  при фиксированном значении  $\bar{\sigma}$ ) является усредненной задачей нелинейного программирования [184]. В отличие от задач условного максимума функции, ее оптимальное решение может изменяться во времени, причем является кусочно-постоянной функцией, принимающей не более двух значений. Мы не будем останавливаться на вычислении этих

значений и доли от общей продолжительности процесса, в течение которой  $\mu^*(t)$  принимает каждое из них, так как в том наиболее распространенном случае, когда функция Лагранжа неусредненной задачи

$$L = g[\mu_0, \mu(t)][\mu_0 - \mu(t) - \lambda]$$

выпукла вниз по  $\mu$  (вторая производная  $L$  по  $\mu$  положительна), решение сформулированной задачи постоянно. Так что условием постоянства является выполнение неравенства

$$\frac{\partial^2 g}{\partial \mu^2}(\mu_0 - \mu(t) - \lambda) - 2 \frac{\partial g}{\partial \mu} \geq 0. \quad (5.63)$$

Множитель  $\lambda$ , равный производной минимального значения  $\bar{\sigma}$  по  $G$ , по физическому смыслу задачи положителен. Вторая производная  $L$  по  $\mu$  для кинетики массообмена в форме (5.50) равна  $2\lambda\alpha$  и заведомо положительна. Во всех случаях, когда неравенство (5.63) выполнено, оптимальное значение химического потенциала активного компонента для рабочего тела постоянно и определено условием

$$g(\mu_0, \mu^*) = \frac{G}{\tau}. \quad (5.64)$$

*Таким образом, управлять химическим потенциалом активного компонента рабочего тела для любой кинетики, удовлетворяющей неравенству (5.63), следует так, чтобы поток массопереноса был постоянен.*

Соответствующий этому решению закон изменения управляющей переменной, например давления рабочего тела, уже не постоянен во времени, так как в ходе процесса состав смеси изменяется в соответствии с уравнением (5.55), в котором поток определен условием (5.64).

Для закона массопереноса (5.50) минимальное производство энтропии  $\bar{\sigma}_{\min} = G_0^2/(\alpha\tau)$ . Из равенства (5.62) следует, что положительную работу можно извлечь из рассмотренной системы только при  $\tau > \tau_{\min} = G_0^2/(\alpha B)$ . Нетрудно убедиться, что продолжительность процесса  $\tau^*$ , для которой средняя интенсивность извлечения работы  $A^*(\tau)/\tau$  максимальна, вдвое больше, чем  $\tau_{\min}$ .

В том случае, когда вместо резервуара система содержит источник конечной емкости с постоянными температурой и давлением, доля активного компонента изменяется в соответствии с уравнением, аналогичным (5.55), и, как следствие, изменяется и химический потенциал  $\mu_0$ . Однако и в этом случае минимуму производства энтропии для закона массопереноса (5.50) соответствует такое изменение  $\mu(t)$ , при котором поток массопереноса постоянен.

Вместо календарного времени в задаче может фигурировать время контакта, когда рабочее тело движется, а параметры его в каждой точке контура постоянны. Таким образом, можно получить оптимальные законы изменения давления по зонам контакта рабочего тела с источником.

**Диффузионно-механический цикл максимальной мощности.** Рассмотрим прямой цикл извлечения работы в системе, состоящей из рабочего

тела и двух резервуаров с разными химическими потенциалами, в одном из которых химический потенциал ключевого компонента равен  $\mu_+$ , а в другом  $\mu_-$  (для определенности  $\mu_+ > \mu_-$ ).

Процесс циклический, так что прирост энтропии, внутренней энергии и массы ключевого компонента рабочего тела за цикл равен нулю. Температуры всех подсистем одинаковы.

*Поочередный контакт с источниками.* Рассмотрим случай, когда рабочее тело поочередно контактирует с первым и вторым резервуарами, циклически изменяя свои параметры во времени. Через  $\tau$  обозначим продолжительность цикла, через  $\mu_0(t)$  — химический потенциал источника, принимающий значения  $\mu_+$  и  $\mu_-$ . Постановка задачи, связанная с получением максимальной работы  $A$  за заданное время  $\tau$ , примет вид

$$A = \int_0^\tau \mu g(\mu_0, \mu) dt \rightarrow \max_{\mu_0, \mu} \quad (5.65)$$

при ограничениях на прирост количества вещества рабочего тела (условиях цикличности):

$$\Delta G = \int_0^\tau g(\mu_0, \mu) dt = 0. \quad (5.66)$$

Для расчета базовых значений  $\mu$  и  $\mu_0$  в задаче (5.65), (5.66) запишем функцию Лагранжа и найдем ее максимум по  $\mu_0, \mu$  и минимум по  $\lambda$ :

$$L = \{g(\mu_0, \mu)(\mu - \lambda)\} \rightarrow \max_{\mu_0, \mu} \min_{\lambda}.$$

Число базовых значений  $\mu_0$  равно двум, одно из них соответствует  $\mu_0 = \mu_+$ , другое  $\mu_0 = \mu_-$ . Для строго выпуклой по  $\mu$  функции Лагранжа  $L$  базовые значения  $\mu$  удовлетворяют условиям

$$\frac{\partial L}{\partial \mu} = \frac{\partial g}{\partial \mu}(\mu - \lambda) + g(\mu_0, \mu) = 0$$

или

$$\frac{g(\mu_0, \mu)}{\mu - \lambda} = -\frac{\partial g(\mu_0, \mu)}{\partial \mu}.$$

Корень этого уравнения для  $\mu_0 = \mu_-$  обозначим через  $\mu_1$ , для  $\mu_0 = \mu_+$  — через  $\mu_2$ . Так как в базовых точках  $L$  максимальна, то

$$L(\mu_+, \mu_1, \lambda) = L(\mu_-, \mu_2, \lambda), \quad (5.67)$$

что и определяет величину  $\lambda$ .

Конкретизируем полученные зависимости для

$$g(\mu_0, \mu) = \alpha(\mu_0)(\mu_0 - \mu).$$

Из условия (5.67) имеем

$$\mu_1 = \frac{\mu_+ + \lambda}{2}, \quad \mu_2 = \frac{\mu_- + \lambda}{2}. \quad (5.68)$$

Подставляя  $\mu_1$  и  $\mu_2$  в функцию  $L$ , найдем ее зависимость от  $\lambda$  для каждого из базовых решений:

$$L_+ = L(\mu_+, \mu_1) = \frac{\alpha_+}{4}(\mu_+ - \lambda)^2, \quad L_- = L(\mu_-, \mu_2) = \frac{\alpha_-}{4}(\mu_- - \lambda)^2.$$

Минимум по  $\lambda$  из максимума  $L$  по  $\mu_0, \mu$  достигается, когда

$$L_+(\lambda) = L_-(\lambda) \Rightarrow \lambda^* = \frac{\sqrt{\alpha_+}\mu_+ + \sqrt{\alpha_-}\mu_-}{\sqrt{\alpha_+} + \sqrt{\alpha_-}}. \quad (5.69)$$

Доли от времени  $\tau$  контакта с резервуарами определяются требованием (5.66) и равны

$$\gamma_+ = \frac{\alpha_- \sqrt{\alpha_+}}{\alpha_- \sqrt{\alpha_+} + \alpha_+ \sqrt{\alpha_-}}, \quad \gamma_- = \frac{\alpha_+ \sqrt{\alpha_-}}{\alpha_- \sqrt{\alpha_+} + \alpha_+ \sqrt{\alpha_-}}.$$

Максимальная работа за время  $\tau$  составляет:

$$A^*(\tau) = \tau[\gamma_+ \mu_1 \alpha_+ (\mu_+ - \mu_1) + \gamma_- \mu_2 \alpha_- (\mu_2 - \mu_-)],$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  находят из (5.68) после подстановки в это выражение значения  $\lambda$  из (5.69). Максимальная мощность равна

$$\frac{A^*(\tau)}{\tau} = [\gamma_+ \mu_1 \alpha_+ (\mu_+ - \mu_1) + \gamma_- \mu_2 \alpha_- (\mu_2 - \mu_-)].$$

*Непрерывный контакт с источниками.* В тепловых машинах возможен как поочередный, так и постоянный контакт рабочего тела с источниками. В последнем случае параметры рабочего тела распределены, процесс в нем можно считать близким к обратимому, если распределенность параметров осуществляется за счет кондуктивного потока. Аналогично в системах, неоднородных по концентрации, таких как система разделения и диффузионная машина, возможен непрерывный контакт с источниками.

Задача о максимальной мощности в этом случае примет форму задачи нелинейного программирования:

$$p = [g_1(\mu_+, \mu_1)\mu_1 - g_2(\mu_2, \mu_-)\mu_2] \rightarrow \max_{\mu_1, \mu_2}$$

при условии

$$g_1(\mu_+, \mu_1) - g_2(\mu_2, \mu_-) = 0. \quad (5.70)$$

Условие оптимальности этой задачи приводит к соотношению

$$\mu_1 - \mu_2 = \frac{g_2(\mu_2, \mu_-)}{\partial g_2 / \partial \mu_2} - \frac{g_1(\mu_+, \mu_1)}{\partial g_1 / \partial \mu_1}, \quad (5.71)$$

которое вместе с равенством (5.70) определяет искомые переменные.

Пусть  $g_1$  и  $g_2$  пропорциональны разности химических потенциалов:

$$g_1 = \alpha_1(\mu_+ - \mu_-), \quad g_2 = \alpha_2(\mu_2 - \mu_-).$$

Равенство (5.71) перепишется в форме

$$\mu_1 - \mu_2 = \frac{\mu_+ - \mu_-}{2}. \quad (5.72)$$

Из условия  $g_1 = g_2$  имеем

$$\alpha_1\mu_1 + \alpha_2\mu_2 = \alpha_1\mu_+ + \alpha_2\mu_-. \quad (5.73)$$

Решение уравнений (5.72), (5.73) имеет вид

$$\begin{aligned} \mu_2^* &= \frac{1}{2(\alpha_1 + \alpha_2)} [\mu_+\alpha_1 + \mu_-(\alpha_1 + 2\alpha_2)], \\ \mu_1^* &= \frac{1}{2(\alpha_1 + \alpha_2)} [\mu_+(\alpha_2 + 2\alpha_1) + \mu_-\alpha_2]. \end{aligned}$$

Соответствующее такому выбору значение максимальной мощности:

$$p_{\max} = \frac{\bar{\alpha}}{4}(\mu_+ - \mu_-)^2,$$

где эквивалентный коэффициент массопереноса

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_1\alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}.$$

## Предельные возможности диффузионных машин для жидких смесей

Результат, полученный выше для мембранных систем, состоящих из рабочего тела и источника конечной либо бесконечной емкости, и газообразных смесей без изменений переносится на растворы с учетом изменения вида химического потенциала. Использование диффузионных машин представляется наиболее перспективным для растворов поваренной соли в воде. Рассмотрим две схемы жидкостных диффузионных машин.

### Диффузионная машина с непрерывным контактом рабочего тела с источниками

Пусть система состоит из двух жидкостей одинаковой температуры, разделенных полупроводящей мембраной. Одна из жидкостей представляет собой чистый растворитель, а во второй жидкости растворено некоторое вещество объемной концентрации  $C$ . Мембрана пропускает только растворитель. Равновесие наступает, когда химические потенциалы, вычисленные по формуле (5.49), одинаковы:

$$v_0P_0 - v_rP_r = -RT \ln x_r.$$

Здесь  $x_r$  — молярная доля растворителя в растворе. Обозначим разность давлений по обе стороны мембраны через  $\pi$  и учтем, что при сравнительно небольших концентрациях молярные объемы  $v_0$  и  $v_r$  равны друг другу. Кроме того, обозначим через  $x_1$  молярную долю растворенного вещества. Если эта величина небольшая, то  $\ln x_r = \ln(1 - x_1) \approx -x_1$ . Тогда

$$\pi = RT \frac{x_1}{v_0} = RTC. \quad (5.74)$$

Уравнение (5.74) называют уравнением Вант-Гоффа для осмотического давления.

В камере, расположенной по левую сторону мембраны, находится чистый растворитель с давлением окружающей среды, равным  $P_0$ . По правую сторону мембраны в камере объемом  $V$  имеется обновляемый раствор, концентрация растворенного вещества в котором  $C$ . Давление в этой камере обозначим через  $P_2$ ; раствор будем считать идеальным. В состоянии равновесия, когда поток через правую камеру равен нулю, в ней устанавливается давление, превосходящее  $P_0$  на величину осмотического давления  $\pi$ . Величина осмотического давления связана с концентрацией в камере и температурой уравнением Вант-Гоффа. В условиях, когда раствор в камере обновляется, давление  $P_2 < P_0 + \pi$ , что вызывает поток растворителя  $g$  через полупроводящую мембрану. Обычно принимают диффузионный поток пропорциональным разности фактического и равновесного давлений:

$$g = \alpha(P_0 + \pi - P_2) = \alpha(\pi - \Delta P), \quad (5.75)$$

где  $\Delta P = P_2 - P_0$ . Для упрощения записи здесь и далее будем использовать объемные расходы веществ.

Обозначим через  $p_1$  мощность насоса, подающего концентрированный раствор,  $g_1$  — расход этого раствора,  $C_1$  — концентрация раствора. Пренебрегая КПД насоса, получим

$$p_1 = \Delta P g_1.$$

За счет подпитки через мембрану объем раствора увеличивается и, пройдя через турбину, отдает мощность  $p_2$ , равную

$$p_2 = (g_1 + g)\Delta P.$$

Таким образом, мощность и КПД солевой диффузионной машины:

$$p = p_2 - p_1 = g\Delta P = \alpha(\pi - \Delta P)\Delta P,$$

$$\eta = \frac{p}{g_1} = \frac{\alpha(\pi - \Delta P)\Delta P}{g_1},$$

где КПД диффузионной машины — работа, извлекаемая из 1 м<sup>3</sup> концентрированного раствора. При принятой системе единиц мощность и КПД, отнесенные к единице площади мембраны, здесь и ниже имеют размерность Дж/(м<sup>2</sup> · с) и Дж/м<sup>3</sup> соответственно.

Если не учитывать связь между  $\pi$  и  $\Delta P$ , то мощность достигает максимума при  $\Delta P = \pi/2$ , и ее верхний предел равен

$$\bar{p} = \alpha\pi^2/4 = \alpha/4 (CRT)^2.$$

Так как  $C < C_1$ , то величина мощности заведомо меньше, чем

$$\bar{p}^* = \alpha/4 (C_1 RT)^2, \quad (5.76)$$

что дает оценку сверху для максимальной мощности.

Оценку в уравнении (5.76) можно уточнить, если учесть, что  $g, \Delta P$  и  $C$  связаны друг с другом условием (5.75) и уравнением материального баланса по растворенному компоненту:

$$(g_1 + g)C = g_1 C_1. \quad (5.77)$$

Выразим  $C$  и  $\Delta P$  через  $g$  из условий (5.75), (5.77) и подставим в выражения для  $p$  и  $\eta$ :

$$C = \frac{g_1 C_1}{g_1 + g}, \quad \Delta P = CRT - \frac{g}{\alpha}, \quad (5.78)$$

$$p = g\Delta P = \frac{RTC_1 g_1 g}{g_1 + g} - \frac{g^2}{\alpha}, \quad (5.79)$$

$$\eta = \frac{\alpha(\pi - \Delta P)\Delta P}{g_1} = \frac{RTC_1 g}{g_1 + g} - \frac{g^2}{\alpha g_1}. \quad (5.80)$$

Точки максимума по  $g$  для двух выпуклых вверх функций (5.79) и (5.80) совпадают. Поэтому для нахождения оптимального значения  $g^*$  воспользуемся одной из функций, а именно выражением для  $p$ . Условие максимума по  $g$  приводит к равенству

$$g(g_1 + g)^2 = \frac{\alpha RT g_1^2 C_1}{2}. \quad (5.81)$$

Перепишем уравнение (5.81) в форме

$$\frac{g^3}{g_1^2} + 2\frac{g^2}{g_1} + g = \frac{\alpha RT C_1}{2} \quad (5.82)$$

и обозначим для краткости правую часть этого уравнения через  $M$ , а его решение через  $g^*$ . Очевидно, что оно удовлетворяет неравенствам  $0 < g < M$ . Численное решение уравнения (5.82) позволяет уточнить предельную мощность диффузионной машины и найти соответствующий ей режим. Уравнение (5.81) определяет  $g^*$  для выбранных значений  $g_1$  и  $C_1$ , а уравнение (5.78) —  $C^*$  и  $\Delta P^*$ .

Отметим, что требование идеальности ограничивает значение концентрации рабочего раствора:

$$C = C_1 \frac{g_1}{g_1 + g}.$$

Она не должна быть слишком большой, иначе молекулы растворенного вещества взаимодействуют друг с другом и зависимость (5.74) нарушается.

#### Диффузионная машина с поочередным контактом рабочего тела с источниками

В рассмотренной в предыдущем разделе схеме диффузионной машины рабочее тело представляло собой открытую систему, работающую в стационарном режиме при постоянном контакте с двумя источниками. От одного из них поступал концентрированный раствор, от другого растворитель.

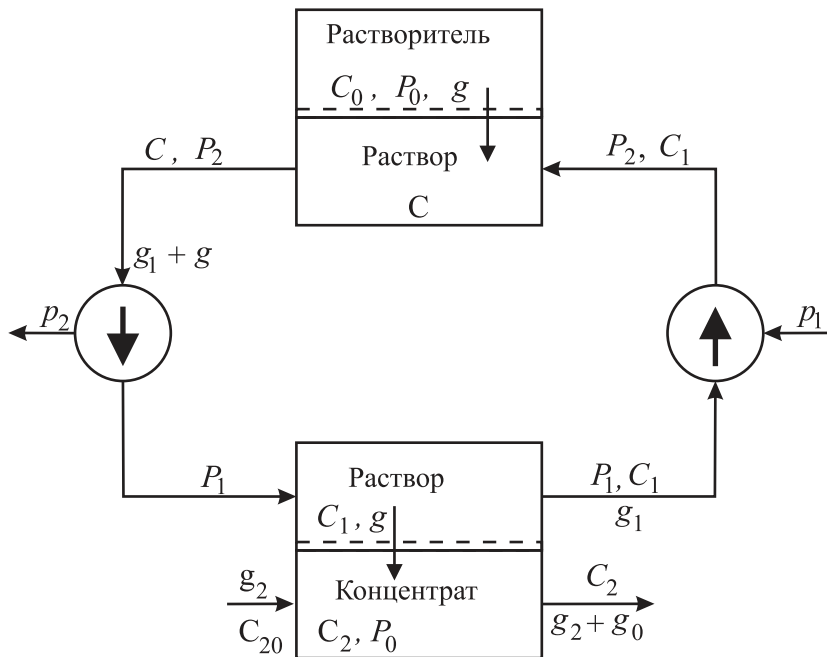


Рис. 5.6. Структура диффузионной машины с поочередным контактом рабочего тела с источниками

На рис. 5.6 изображена структура диффузионной машины, в которой рабочее тело поочередно контактирует с каждым из источников, получая растворитель через одну мембрану и отдавая его концентрированному раствору через другую. При этом давление и расход рабочего тела периодически изменяются, давление повышается при меньшем расходе (тратится мощность  $p_1$ ) и снижается при большем расходе (вырабатывается мощность  $p_2$ ).

Запишем балансовые соотношения для этой схемы и исследуем ее предельные возможности, пренебрегая затратами энергии на создание потока концентрата через нижнюю камеру и считая концентрацию растворенного вещества в потоке  $g_2$  равной единице, а давление окружающей среды

равным  $P_0$ .

Мощность машины:

$$p = p_2 - p_1 = (g_1 + g)\Delta P_{21} - g_1\Delta P_{21} = g\Delta P_{21},$$

где

$$\Delta P_{21} = P_2 - P_1.$$

В качестве коэффициента полезного действия примем отношение мощности  $p$  к расходу  $g_2$  растворяемого вещества:

$$\eta = \frac{p}{g_2} = \frac{g}{g_2}\Delta P_{21}.$$

Кинетика массопереноса определяет соотношения

$$\begin{aligned} g &= \alpha_1(P_0 + \pi - P_2) = \alpha_1(\pi - \Delta P_{20}) = \\ &= \alpha_2[(P_1 + \pi_2) - (P_0 + \pi_1)] = \alpha_2(\Delta\pi_{21} + \Delta P_{10}). \end{aligned} \quad (5.83)$$

Здесь  $\Delta P_{20} = P_2 - P_0$ ,  $\Delta\pi_{21} = \pi_2 - \pi_1$ ,  $\Delta P_{10} = P_1 - P_0$ . Равенство (5.83) соответствует условию постоянства массы рабочего тела в среднем за цикл.

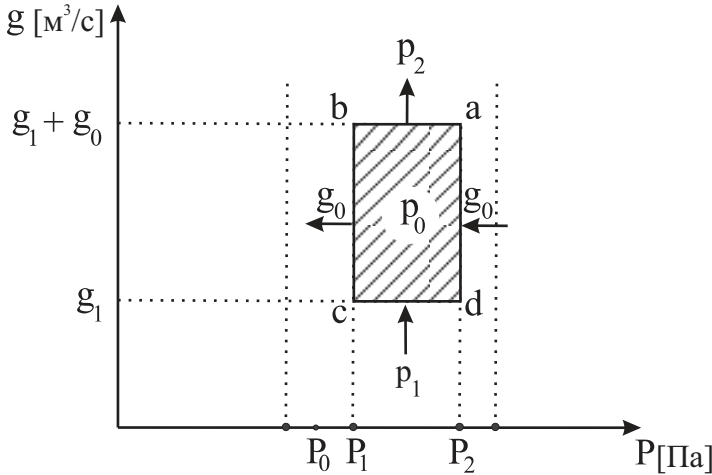


Рис. 5.7. Цикл изменения параметров рабочего тела диффузионной машины

На рис. 5.7 показан цикл рабочего тела диффузионной машины. Мощность  $p_1$  равна площади прямоугольника  $P_2dcP_1$ , мощность  $p_2$  — площади  $P_2abP_1$ . Мощность машины  $p$  равна площади заштрихованного прямоугольника  $abcd$ .

Найдем предельную мощность диффузионной машины без учета связи между осмотическими давлениями в камерах и расходами. Для этого решим задачу условной оптимизации:

$$p = (P_2 - P_1)g \rightarrow \max_{P_1, P_2}$$

при условиях

$$\alpha_1(P_0 + \pi - P_2) = \alpha_2(P_1 - P_0 + \pi_2 - \pi_1) = g. \quad (5.84)$$

Из (5.84)

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{g}{\alpha_2} + P_0 + \pi_1 - \pi_2, \\ P_2 &= P_0 + \pi - \frac{g}{\alpha_1}. \end{aligned}$$

Введем эквивалентный коэффициент проводимости

$$\bar{\alpha} = \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 + \alpha_2}$$

и запишем

$$P_2 - P_1 = \pi - \pi_1 + \pi_2 - \frac{g}{\bar{\alpha}}.$$

Тогда

$$p = g \left( \pi - \pi_1 + \pi_2 - \frac{g}{\bar{\alpha}} \right) = g \left( \pi + \Delta\pi_{21} - \frac{g}{\bar{\alpha}} \right) \rightarrow \max_g. \quad (5.85)$$

Максимум этого выражения, равный

$$p^* = \frac{\bar{\alpha}(\pi - \pi_1 + \pi_2)^2}{4} = \frac{\alpha(\pi + \Delta\pi_{21})^2}{4},$$

достигается при

$$g^* = \frac{\bar{\alpha}(\pi - \pi_1 + \pi_2)}{2} = \frac{\bar{\alpha}(\pi + \Delta\pi_{21})}{2}.$$

Учтем, что осмотические давления в камерах связаны с концентрациями законом Вант-Гоффа (5.74), а последние, в свою очередь, связаны с расходами  $g_1, g_2$  и  $g$ , так что

$$\pi = CRT = C_1 \frac{g_1 RT}{g_1 + g},$$

$$\Delta\pi_{21} = (C_2 - C_1)RT = \left( \frac{g_2 C_{20} + g C_1}{g_2 + g} - C_1 \right) RT.$$

С учетом этих соотношений выражение (5.85) для мощности машины примет форму

$$\begin{aligned} p &= g \left[ RT \left( \frac{C_1 g_1}{g_1 + g} + \frac{g_2 C_{20} + g C_1}{g_2 + g} - C_1 \right) - \frac{g}{\bar{\alpha}} \right] = \\ &= g \left[ RT \left( \frac{g_2 C_{20} + g C_1}{g_2 + g} - \frac{C_1 g}{g_1 + g} \right) - \frac{g}{\bar{\alpha}} \right] \rightarrow \max_g. \end{aligned} \quad (5.86)$$

А выражение для КПД примет форму

$$\eta = \frac{g}{g_2} \left[ RT \left( \frac{g_2 C_{20} + g C_1}{g_2 + g} - \frac{C_1 g}{g_1 + g} \right) - \frac{g}{\bar{\alpha}} \right] \rightarrow \max. \quad (5.87)$$

Точки максимума по  $g$  для двух критериев (5.86) и (5.87) совпадают. Поэтому для нахождения оптимального значения  $g^*$  воспользуемся одной из двух функций. Условия стационарности  $p$  по  $g$  приводят к уравнению для оптимального значения потока:

$$g = \frac{\bar{\alpha} RT}{2} \left[ \left( \frac{g_2^2 C_{20} + 2g g_2 C_1 + g^2 C_1}{(g_2 + g)^2} \right) - C_1 \frac{g(g + 2g_1)}{(g_1 + g)^2} \right]. \quad (5.88)$$

Решение уравнения (5.88)  $g^*$  является значением потока  $g$ , при котором КПД  $\eta$  и мощность  $p$  принимают свои максимальные значения. Поток  $g^*$  зависит от значений  $g_1$ ,  $g_2$  и  $C_1$ . Его подстановка в уравнения для  $p$  и  $\eta$  определяет максимальную мощность  $p^*(g_1, g_2, C_1)$  и КПД  $\eta^*(g_1, g_2, C_1)$ . Условие неотрицательности  $p^*$  и  $\eta^*$  накладывает ограничения на возможные значения  $g_1, g_2, C_1$ . Так, увеличение  $g_1, g_2$  и снижение  $C_1$  увеличивает  $p^*$ .

#### Заключительные замечания

Полученные оценки предельных возможностей диффузионных машин позволяют уточнить обратимые оценки, учесть кинетические факторы (законы массопереноса, коэффициенты проводимости мембран), влияние производительности. В настоящее время в Норвегии построена первая диффузионная электростанция, работающая на разности химических потенциалов соленой воды океана и пресной воды фиорда, в который впадает река. Фиорд перегороден плотиной, включающей полупроводящую мембрану. Пресная часть океанской воды за счет эффекта осмоса проходит через мембрану и повышает уровень воды в фиорде. Разница в уровнях используется для привода турбины и связанного с ней генератора.

Возможности диффузионных машин растут пропорционально коэффициенту проводимости мембраны. При этом качество мембран снижается за счет неоднородности концентраций в растворе, эффекта поляризации и других факторов, не учитывавшихся при получении приведенных выше оценок.

Остановимся подробнее на двух видах систем разделения: мембранных системах и системах ректификации жидких смесей.

## 5.5. Мембранные системы

Мембранное разделение жидкостей и газов по мере совершенствования свойств мембран [128], [176] и др. все шире используют в химической технологии, процессах опреснения воды и др. В то же время математическое описание мембранных процессов проще, чем большинства других процессов разделения, ими можно управлять, меняя по ходу процесса давление, площадь контакта и другие характеристики.

Минимальную работу, которую нужно затратить для разделения смеси на чистые компоненты или смеси заданного состава, можно оценить снизу по известным соотношениям обратимой термодинамики [166]. Однако эти оценки не учитывают законов массопереноса и коэффициентов проницаемости мембран, интенсивности потоков, возможных промежуточных процессов перемешивания и пр. Для определения оптимальной последовательности разделения многокомпонентных смесей в мембранных системах обратимые оценки непригодны, так как они зависят от составов только начального и конечного продуктов, никак не отражая последовательности, в которой этот конечный продукт был получен.

Работа, затраченная на разделение, состоит из обратимой работы разделения и необратимых потерь. Эти потери по формуле Стодола равны  $\Delta ST$ , где  $\Delta S$  — прирост энтропии системы вследствие необратимости процесса. Именно эти необратимые затраты энергии зависят от организации процесса, кинетики массопереноса, распределения площади мембран и пр.

Ниже для процесса отделения одного компонента с заданной производительностью и коэффициентами переноса получим минимально возможное производство энтропии, а значит, минимальные дополнительные затраты работы разделения и зависимость этого минимума от исходных данных при той или иной организации процесса. Найдем границу области реализуемых режимов в плоскости «производительность — затраты энергии» для мембранных систем.

## Периодический процесс разделения

Рассмотрим первоначально периодический процесс разделения смеси в системе, состоящей из двух камер, разделенных мембраной, пропускающей только один отделяемый компонент смеси — (*пермеат*) (рис. 5.8).

Обозначим через  $C_i(t)$ ,  $\mu_i(C_i, P_i)$  концентрацию пермеата и его химический потенциал в  $i$ -й камере,  $M(t)$  — количество смеси. Эти параметры могут изменяться во времени  $t$ . В начальный момент времени при  $t = 0$  общее количество смеси  $M(0) = M_0$  в первой камере считаем заданным, как и концентрацию в ней  $C_1(0)$  пермеата. Этот компонент проходит через мембрану 3 с расходом  $g(t)$ , зависящим от его химических потенциалов по обе стороны мембраны  $\mu_1$  и  $\mu_2$ . В свою очередь, эти потенциалы зависят от изменения давления и состава смеси в первой и второй камерах. Давление в первой камере можно менять при помощи поршня 4. Процесс будем считать изотермическим, а температуру  $T$  и продолжительность процесса  $\tau$  фиксированными.

Интенсивные переменные во второй камере — давление  $P_2(t)$  и химический потенциал  $\mu_2(t)$  — изменяются во времени под влиянием накопления в ней пермеата и изменения внешних условий. Задание начального состава смеси  $C_1(0)$ , числа молей пермеата  $G < M_0 C_1(0)$ , прошедшего через мембрану за время  $\tau$ , и начального числа молей смеси  $M_0$  определяет и

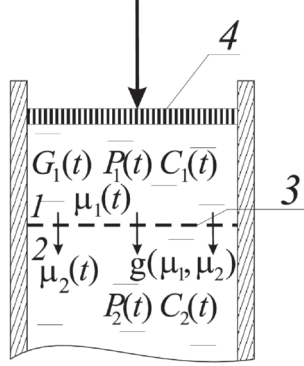


Рис. 5.8. Процесс разделения смеси в системе, состоящей из двух камер

конечную его концентрацию в первой камере:

$$C_1(G) = \frac{M_0 C_1(0) - G}{M_0 - G},$$

а значит, и обратимую работу разделения, равную приращению свободной энергии системы:

$$\begin{aligned} A^0(G) = & -M_0 RT [C_1(0) \ln C_1(0) + (1 - C_1(0)) \ln(1 - C_1(0))] + \\ & + (M_0 - G) RT [C_1(G) \ln C_1(G) + (1 - C_1(G)) \ln(1 - C_1(G))]. \end{aligned} \quad (5.89)$$

Это выражение зависит только от количества разделяемой смеси и ее состава до и после разделения. Если они фиксированы, то фиксирована и обратимая работа разделения. В силу этого минимум суммарной затраченной работы соответствует минимум необратимых затрат энергии, пропорциональных приросту энтропии  $\Delta S$ .

Прирост энтропии системы в процессе продолжительностью  $\tau$ , минимум которого требуется найти, равен интегралу от произведения потока на движущую силу:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int_0^\tau g(\mu_1, \mu_2)(\mu_1 - \mu_2) dt \Rightarrow \min. \quad (5.90)$$

Количество пермеата, прошедшее через мембрану, равно

$$G = \int_0^\tau g(\mu_1, \mu_2) dt. \quad (5.91)$$

Изменения  $M(t)$  и концентрации  $C_1(t)$  определяются условиями

$$\frac{d(MC_1)}{dt} = \frac{dM}{dt} = -g(\mu_1, \mu_2). \quad (5.92)$$

Из уравнений (5.92) вытекает, что  $\frac{d[M(1 - C_1)]}{dt} = 0$ , а значит, для любого момента времени  $M(t)(1 - C_1(t)) = \text{const}$ . Эта величина равна количеству концентрата в первой камере. Обозначим его как  $\tilde{M} = M_0(1 - C_1(0))$ .

Решение уравнений (5.92) определяет зависимость количества смеси в первой камере от концентрации пермеата в ней  $M(C_1)$ :

$$M(t) = \frac{\tilde{M}}{1 - C_1(t)}. \quad (5.93)$$

После подстановки выражения (5.93) в уравнение (5.92) последнее примет форму

$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{1}{\tilde{M}}(1 - C_1)^2 g(\mu_1, \mu_2), \quad C_1(0) = C_{10}. \quad (5.94)$$

Первоначально найдем такое изменение во времени химического потенциала  $\mu_1(t)$ , при котором прирост энтропии системы за счет необратимости был бы минимален при заданном значении  $G$ . Затем для конкретной формы химического потенциала получим закон изменения давления  $P_1(t)$ , соответствующий найденному оптимальному изменению химического потенциала.

Запишем функцию Лагранжа  $F$  для задачи (5.90), (5.91), учитывая, что постоянный множитель  $1/T$  не влияет на условия оптимальности:

$$F = g(\mu_1, \mu_2)(\mu_1 - \mu_2 - \lambda).$$

Поток массопереноса  $g$  равен нулю при  $\mu_1 = \mu_2$  и монотонно возрастает по  $\mu_1$ . В силу этого функция  $F$  выпукла вниз по  $\mu_1$ , так что решению задачи соответствует стационарность  $F$  и это решение единственно:

$$\frac{\partial F}{\partial \mu_1} = 0 \rightarrow \frac{\partial g}{\partial \mu_1}(\mu_1 - \mu_2 - \lambda) = -g(\mu_1, \mu_2).$$

Таким образом, для любого реального закона массопередачи  $g(\mu_1, \mu_2)$  имеем условие оптимальности в форме

$$\frac{g(\mu_1, \mu_2)}{\frac{\partial g}{\partial \mu_1}} + (\mu_1 - \mu_2) = \lambda \quad \forall t. \quad (5.95)$$

Для заданной кинетики массопереноса это условие может быть конкретизировано. Так, если поток пропорционален разности химических потенциалов:

$$g = \alpha(\mu_1 - \mu_2), \quad (5.96)$$

из условия оптимальности (5.95) следует, что химический потенциал в первой камере должен изменяться так, чтобы разность химических потенциалов и поток пермеата были постоянны во времени. Так что

$$\mu_1^*(t) = \mu_2(t) + \frac{G}{\tau\alpha}, \quad g^* = \frac{G}{\tau} = \text{const}. \quad (5.97)$$

Закон изменения давления  $P_1(t)$ , соответствующий  $\mu_1^*(t)$ , зависит от формы химического потенциала.

## Идеальные газы

Для смесей, близких к идеальным газам, химический потенциал (молярная энергия Гиббса) пермеата равен

$$\mu_1(T, P_1, C_1) = \mu_{01}(T) + RT \ln P_1 + RT \ln C_1, \quad (5.98)$$

где  $\mu_{01}$  — стандартный химический потенциал при  $P_1 = C_1 = 1$ . Изменение  $C_1^*(t)$  при известном потоке массопереноса  $g$  определено уравнением (5.94). После подстановки в (5.98)  $\mu_1^*(t)$  и  $C_1^*(t)$  получим для давления в первой камере

$$P_1^*(t) = \frac{1}{C_1^*(t)} \exp \left[ \frac{\mu_1^*(t) - \mu_{01}(T)}{RT} \right]. \quad (5.99)$$

Для закона массопереноса (5.96) и  $\mu_1^*$  в форме (5.97) уравнение (5.94) примет вид

$$\frac{dC_1}{dt} = -\frac{G(1-C_1)^2}{\tau \tilde{M}} = \frac{(1-C_1)^2 G}{M_0(1-C_1(0))\tau}, \quad C_1(0) = C_{10}.$$

Решение этого уравнения:

$$C_1^*(t) = \frac{M_0 C_1(0) - \frac{G}{\tau} t}{M_0 - \frac{G}{\tau} t}. \quad (5.100)$$

Подставляя это решение в (5.99), получим закон изменения давления, соответствующий минимуму необратимых затрат энергии:

$$P_1^*(t) = \frac{M_0 - \frac{G}{\tau} t}{M_0 C_1(0) - \frac{G}{\tau} t} \exp \left[ \frac{\mu_2(t) + \frac{G}{\alpha \tau} - \mu_{01}(T)}{RT} \right]. \quad (5.101)$$

Найденное оптимальное изменение  $\mu_1^*(t)$  определяет  $\Delta S_{\min}$  после подстановки  $\mu_1^*$  и  $\mu_2(t)$  в (5.90).

Так, для закона массопереноса (5.96), используя соотношение (5.90), найдем минимальный прирост энтропии:

$$\Delta S_{\min} = \frac{G^2}{T \alpha \tau}. \quad (5.102)$$

**Пример 1.** Для процесса разделения газовой смеси, состоящей из диоксида углерода  $\text{CO}_2 = 120$  моль и кислорода  $\text{O}_2 = 180$  моль пермеат, при условиях  $M_0 = 300$  моль,  $C_1(0) = 0,6$ ,  $G = 150$  моль,  $\tau = 90$  с,  $\alpha = 2,13 \cdot 10^{-3} \left[ \frac{\text{моль}^2}{\text{с} \times \text{Дж}} \right]$ ,  $P_2 = 101\,330$  Па,  $C_2 = 1,0$ ,  $T = 283$  К. В момент окончания процесса  $C(\tau) = 0,2$ . Минимальный прирост энтропии из-за необратимости составил  $\Delta S = \Delta S_{\min} = 415 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right]$ . Затраченная работа  $A = A^0 + T \Delta S = 415\,745$  Дж, где, согласно (5.89), обратимые затраты  $A^0 = 298\,300$  Дж.

## Идеальные растворы

Для идеальных растворов химический потенциал принимают в форме (5.98), однако зависимость  $\mu_1(T, P_1, C_1)$  имеет иной вид. Это связано с тем, что химический потенциал  $\mu_1(T, P_1, C_1)$  представляет собой [165] молярную энергию Гиббса пермеата, а производная химического потенциала по давлению — молярный объем этого компонента  $v$ . В отличие от газа молярный объем жидкости практически не зависит от давления и очень мало изменяется от температуры.

Так как

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial P_1} = v,$$

то

$$\mu_1(T, P_1, x_1) = \mu_{01}(T) + vP_1 + RT \ln C_1. \quad (5.103)$$

Если законы массопереноса и изменения химического потенциала  $\mu_1^*$  соответствуют выражениям (5.96) и (5.97), то изменение концентрации  $C_1^*(t)$  для жидкостей, как и для газов, имеет форму (5.100). И после подстановки в (5.103)  $\mu_1^*(t)$  и  $C_1^*(t)$  выражение для изменения давления в первой камере, соответствующее минимуму необратимых затрат энергии, примет вид:

$$P_1^*(t) = \frac{1}{v_1} \left[ \mu_2(t) + \frac{G}{\tau \alpha} - \mu_{01}(T) - RT \ln \left( \frac{M_0 C_1(0) - \frac{G}{\tau} t}{M_0 - \frac{G}{\tau} t} \right) \right].$$

Минимальный прирост энтропии  $\Delta S_{\min}$ , а следовательно, минимальные необратимые затраты энергии для идеальных растворов такие же, как и для идеальных газов.

**Пример 2.** В качестве примера рассмотрим процесс опреснения соленой воды. По составу вода близка к океанской с концентрацией соли (концентрат) 36 г на 1000 г воды. Условия процесса:  $M_0 = 552,3$  моль,  $C_1(0) = 0,989$ ,  $G = 250$  моль,  $\tau = 3600$  с,  $\alpha = 9,92 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{\text{моль}^2}{\text{с} \times \text{Дж}} \right]$ ,  $P_2 = 101\,330$  Па,  $C_2 = 1,0$ ,  $T = 283$  К. В момент окончания процесса  $C(\tau) = 0,979$ . Прирост энтропии вследствие необратимости составил  $\Delta S = \Delta S_{\min} = 61,8 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right]$ . Затраченная работа  $A = A^0 + T\Delta S = 26\,470$  Дж, где, согласно (5.89), обратимая часть затраченной энергии  $A^0 = 8\,973$  Дж.

## Множество реализуемости периодического процесса

Полученные выражения позволяют построить зависимость минимальной затраченной работы в периодическом процессе продолжительностью  $\tau$  от количества пермеата  $G$ , прошедшего через мембрану. Эта зависимость является границей реализуемых режимов процесса. Если затраченную работу отложить по оси ординат, а производительность по оси абсцисс, то область реализуемости имеет форму, показанную на рис. 5.9.

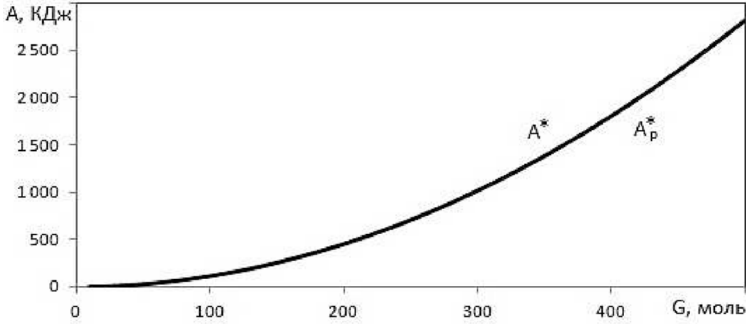


Рис. 5.9. Область реализуемости

Реализуемы лишь процессы, для которых  $A$  и  $G$  соответствуют точкам, лежащим выше построенной границы:

$$A^*(\tau, G) = A^0(G, M_0, C_1(0)) + \frac{G^2}{\tau\alpha}, \quad (5.104)$$

определенной для  $0 \leq G \leq M_0 C_1(0)$ , где  $A^0$  соответствует выражению (5.89).

Построенную границу при фиксированном значении  $\tau$  можно параметризовать параболой вида

$$A_p^*(\tau) = cG + dG^2. \quad (5.105)$$

По условию совпадения первых двух слагаемых ряда Тейлора зависимостей (5.104) и (5.105) при  $G = 0$  коэффициент  $c$  равен производной  $A^*(\tau)$  по  $G$ , а коэффициент  $d$  — половине второй производной этой зависимости при сколь угодно малой производительности. Первый из них определен обратимыми факторами (составами смеси до и после разделения), а второй зависит от необратимых факторов (кинетики массопереноса и продолжительности процесса). Параметр  $c$  равен обратному значению КПД в обратимом процессе, а  $d$  представляет собой коэффициент необратимости.

После взятия производных получим выражения для этих коэффициентов в форме:

$$c = -RT \ln C_1(0), \quad d = \frac{1}{\alpha\tau} + 0,5 \frac{RT(1 - C_1(0))}{M_0 C_1(0)}. \quad (5.106)$$

На рис. 5.9 построена граница множества достижимости  $A^*(\tau, G)$  и ее аппроксимация параболой  $A_p^*(G)$  для данных из примера 1. Обе границы сливаются в одну кривую, поскольку полученная аппроксимация  $A_p^*$  описывает границу достижимости  $A^*$  с относительной погрешностью, не превышающей 0,1%.

## Процесс разделения, распределенный по длине аппарата

Параметры системы могут изменяться по длине, а не во времени, как в предыдущем случае. Такая система представлена на рис. 5.10. В ней разделяемая смесь с расходом  $g_1(0)$  и концентрацией  $C_1(0) = C_{10}$  поступает непрерывно в первую камеру.

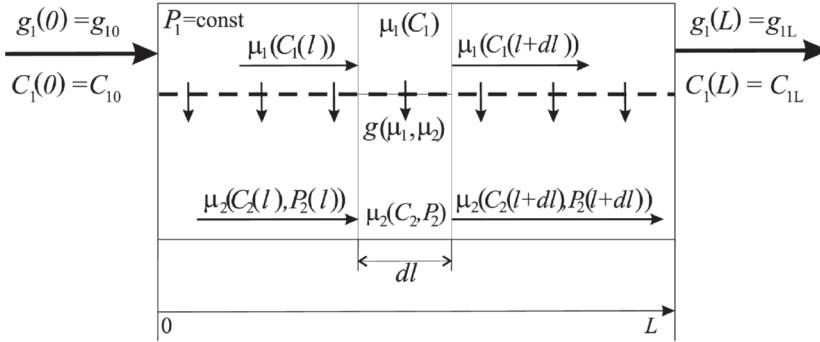


Рис. 5.10. Система разделения по длине аппарата

Общая длина первой камеры равна  $L$ . По ходу движения смеси (по длине  $l$ ) пермеат через мембрану переходит во вторую камеру. На выходе из первой камеры концентрация пермеата в разделяемой смеси равна  $C_1(L) = C_{1L}$ , а поток пермеата на выходе из второй камеры обозначим как  $\bar{g}$ .

Химический потенциал пермеата во второй камере  $\mu_2(l)$  нужно выбирать так, чтобы в изотермическом процессе прирост энтропии системы был минимальным при заданных производительности  $\bar{g}$  и общей площади мембраны  $s(L)$ . В необратимом, непрерывном процессе разделения мощность  $p$ , затраченная на разделение, представляет собой сумму обратимой  $p_0$  и необратимой  $p_H$  составляющих. Обратимая составляющая определяется следующим образом:

$$p_0 = -g_1(0)RT [C_1(0) \ln C_1(0) + (1 - C_1(0)) \ln(1 - C_1(0))] + \\ + (g_1(0) - \bar{g})RT [C_1(L) \ln C_1(L) + (1 - C_1(L)) \ln(1 - C_1(L))], \quad (5.107)$$

где

$$C_1(L) = \frac{g_1(0)C_1(0) - \bar{g}}{g_1(0) - \bar{g}}. \quad (5.108)$$

Необратимые потери мощности  $p_H = T\sigma$ , а минимум производства энтропии  $\sigma$  соответствует минимальной мощности разделения  $p$ .

Поток пермеата в сечении  $l$  равен  $g(\mu_1(l), \mu_2(l))$ . Производительность

процесса  $\bar{g}$  считаем заданной

$$\bar{g} = \int_0^L g(\mu_1, \mu_2) dl. \quad (5.109)$$

Производство энтропии определяется выражением

$$\sigma = \frac{1}{T} \int_0^L g(\mu_1, \mu_2)(\mu_1 - \mu_2) dl \rightarrow \min_{\mu_2(l)}. \quad (5.110)$$

Если режим в первой камере близок к идеальному вытеснению, то из условий материального баланса для сечения  $l$  получим уравнения, аналогичные уравнениям (5.92):

$$\frac{d}{dl}(C_1 g_1) = \frac{d}{dl} g_1 = -g(\mu_1, \mu_2). \quad (5.111)$$

Откуда следует соотношение, аналогичное уравнению (5.94):

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{dl} &= -\frac{(1 - C_1)^2}{\tilde{g}_1} g(\mu_1, \mu_2), \quad C_1(0) = C_{10}, \\ g_1(l) &= \frac{\tilde{g}_1}{1 - C_1(l)}, \end{aligned} \quad (5.112)$$

где  $\tilde{g}_1 = g_1(0)(1 - C_1(0))$  — молярный расход концентрата через первую камеру.

Уравнения (5.109), (5.110), (5.112) определяют задачу оптимального управления, которая с точностью до обозначений совпадает с задачей (5.90), (5.91), (5.92). Ее условия оптимальности, связывающие изменения химических потенциалов пермеата, имеют вид (5.95).

В том случае, когда поток в каждом сечении пропорционален разности химических потенциалов с постоянным коэффициентом проницаемости  $\alpha(l) = \frac{s(L)\alpha^0}{L}$ , решение, доставляющее минимум диссипации, соответствует постоянной разнице химических потенциалов пермеата по обе стороны мембраны, а значит, и постоянному отношению потока пермеата к коэффициенту проницаемости по длине. Здесь  $\alpha^0$  — коэффициент проницаемости мембраны единичной площади.

Значение разности химических потенциалов в оптимальном процессе:

$$\Delta\mu^* = \frac{\bar{g}}{\alpha} = \frac{\bar{g}}{s(L)\alpha^0}. \quad (5.113)$$

Минимальная диссипация как при переменном, так и при постоянном интегрально ограниченном коэффициенте проницаемости равна

$$\sigma^* = \frac{1}{T} \int_0^L g(\mu_1, \mu_2) \Delta\mu^* dl = \frac{1}{T} \frac{\bar{g}^2}{\alpha} = \frac{1}{T} \frac{\bar{g}^2}{s(L)\alpha^0}. \quad (5.114)$$

Минимальная мощность, потребная для разделения смеси, равна сумме обратимых и минимальных необратимых затрат, так что

$$p^*(\bar{g}) = T\sigma^* + p_0 = \frac{\bar{g}^2}{s(L)\alpha^0} - g_1(0)RT \left[ C_1(0) \ln C_1(0) + (1 - C_1(0)) \times \ln(1 - C_1(0)) \right] + (g_1(0) - \bar{g})RT \left[ C_1(L) \ln C_1(L) + (1 - C_1(L)) \ln(1 - C_1(L)) \right]. \quad (5.115)$$

**Для смесей, близких к идеальным газам**

$$\mu_1(C_1) = \mu_{10}(P_1, T) + RT \ln C_1,$$

где  $P_1$  и  $T$  считаем заданными,

$$\mu_2(P_2, T, C_2) = \mu_{20}(T) + RT \ln P_2 + RT \ln C_2. \quad (5.116)$$

Зная  $\Delta\mu^*(C_1)$ , можно из выражения (5.116) найти такую зависимость давления во второй камере, для которой достигается  $\sigma_{\min}$ :

$$P_2^*(C_1, C_2) = \frac{1}{C_2} \exp \left\{ \frac{1}{RT} [\mu_1(C_1) - \mu_{20}(T) - \Delta\mu^*(C_1)] \right\}. \quad (5.117)$$

**Пример 3.** Для процесса разделения газовой смеси, состоящей из диоксида углерода  $\text{CO}_2$  и кислорода  $\text{O}_2$  (пермеат) (см. пример 1) при условиях  $C_1(0) = 0,6$ ,  $g(0) = 3,33 \left[ \frac{\text{моль}}{\text{с}} \right]$ ,  $\bar{g} = 1,66 \left[ \frac{\text{моль}}{\text{с}} \right]$ ,  $P_1 = 2 \times 10^6$  Па,  $\bar{\alpha} = 3,18 \cdot 10^{-4} \left[ \frac{\text{моль}^2}{\text{с} \times \text{Дж}} \right]$ ,  $\alpha = 0,013 \left[ \frac{\text{моль}^2}{\text{с} \times \text{Дж} \times \text{м}^2} \right]$ ,  $L = 2,5$  м,  $T = 283$  К. Характер оптимального изменения давления  $P_2$  и коэффициента проницаемости показаны на рис. 5.11.

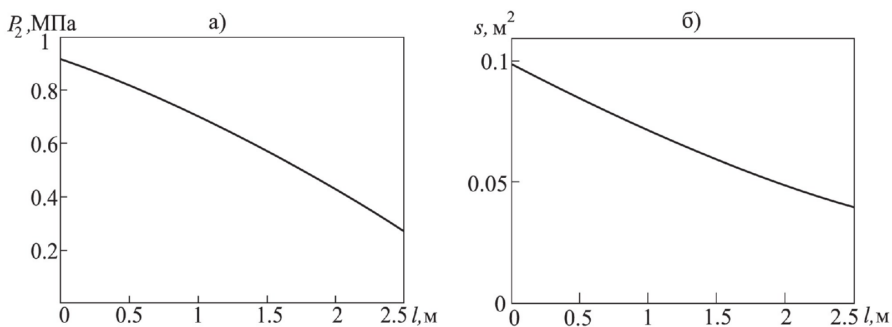


Рис. 5.11. Характер оптимального изменения давления  $P_2$  и коэффициента проницаемости

На выходе из аппарата  $C_1(L) = 0,2$ . Производство энтропии составило  $\sigma = \sigma_{\min} = 4,6 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{с} \times \text{К}} \right]$ .

Затрачиваемая мощность  $p = p_0 + T\sigma = 4\,600 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{с}} \right]$ , где, согласно (5.107), обратимая часть затрат  $p_0 = 3\,292 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{с}} \right]$ .

**Для идеальных растворов** расчет аналогичен, отличие заключается только в форме химических потенциалов. Так, для первой камеры:

$$\mu_1(C_1) = \mu_{10}(T) + vP_1 + RT \ln C_1,$$

где  $v$  — молярный объем пермеата;

для второй камеры:

$$\mu_2(P_2, T, C_2) = \mu_{20}(T) + vP_2 + RT \ln C_2.$$

Зависимость изменения давления раствора во второй камере от концентрации, соответствующая минимальным необратимым затратам мощности, имеет вид

$$P_2^*(C_1, C_2) = \frac{1}{v} [\mu_1(C_1) - \mu_{20}(T) - \Delta\mu^*(C_1) - RT \ln C_2].$$

**Пример 4.** Для процесса разделения воды (см. пример 2) с концентрацией соли (концентрат) 36 г на 1000 г заданы следующие условия:  $g(0) = 0,153 \left[ \frac{\text{моль}}{\text{с}} \right]$ ,  $C_1(0) = 0,989$ ,  $\bar{\alpha} = 2,92 \cdot 10^{-6} \left[ \frac{\text{моль}^2}{\text{с} \times \text{Дж}} \right]$ ,  $\alpha = 0,011 \left[ \frac{\text{моль}^2}{\text{с} \times \text{Дж} \times \text{м}^2} \right] [177]$ ,  $\bar{g} = 0,069 \left[ \frac{\text{моль}}{\text{с}} \right]$ ,  $P_1 = 7,7 \cdot 10^6$  Па,  $L = 3$  м,  $T = 283$  К.

Профиль оптимального давления жидкости в первой камере и изменение коэффициента проницаемости по длине аппарата показаны на рис. 5.12. На выходе из аппарата  $C_1(L) = 0,979$ .

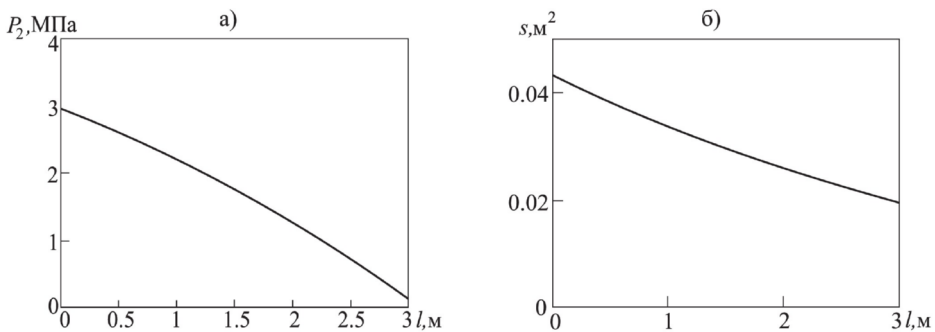


Рис. 5.12. Профиль оптимального давления жидкости в первой камере и изменение коэффициента проницаемости

Минимальное производство энтропии составило

$$\sigma = \sigma_{\min} = 0,017 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{с} \times \text{К}} \right];$$

Минимальные затраты мощности  $p = p_0 + T\sigma = 7,35 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{с}} \right]$ , где, согласно (5.107), обратимые затраты  $p_0 = 2,47 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{с}} \right]$ .

#### Множество реализуемости непрерывного процесса разделения

Выражение (5.115) позволяет построить область реализуемости непрерывного процесса мембранного разделения в плоскости с координатами  $p$  и  $\bar{g}$  и параметризовать границу этой области квадратичной параболой:

$$p(\bar{g}) = c\bar{g} + d\bar{g}^2, \quad (5.118)$$

где коэффициенты аппроксимации

$$c = -RT \ln C_1(0), \quad d = \frac{1}{\bar{\alpha}L} + 0,5 \frac{RT(1 - C_1(0))}{g_1(0)C_1(0)}. \quad (5.119)$$

#### Заключительные замечания

При заданных значениях затрат энергии и характеристиках мембраны полученные результаты дают оценку сверху для производительности процесса. Найденные законы изменения давления позволяют наметить характер законов изменения давлений в реальных системах, выбрать гидродинамику потоков, наиболее близкую к рассчитанной оптимальной, сравнить термодинамическое совершенство мембранных процессов при той или иной организации потоков по величине отношения минимально возможных затрат энергии к фактическим затратам, а также ставить и решать задачи об оптимальном порядке разделения многокомпонентных смесей.

## 5.6. Множество реализуемых режимов процесса бинарной ректификации

### Введение и постановка задачи

Задачам оптимальной организации процесса ректификации посвящено огромное число исследований (см. [102], [103], [116], [157], [160], [20] и др.). При этом учет необратимости процесса в колонне проводят за счет коррекции ее обратимых характеристик (переход от минимального расхода флегмы к рабочему, от теоретической ступени разделения к реальной тарелке и пр. через экспериментально найденные и проверенные длительным опытом коэффициенты).

В некоторых из перечисленных исследований предлагаются те или иные конструктивные усовершенствования процесса, целью которых является снижение его необратимости и, как следствие, повышение экономичности. Но каковы предельные возможности таких усовершенствований, что они могут дать по сравнению с традиционной организацией процесса, какова должна быть форма оптимальной рабочей линии и как эту линию реализовать без принципиального усложнения процесса? Эти проблемы решены далеко не полностью.

В работах [190], [92] на основании результатов [192] получена «идеальная» форма рабочей линии, для которой при фиксированной производительности и интегральных коэффициентах тепло- и массообмена необратимость процесса, характеризующаяся производством энтропии, минимальна.

Ниже учтена необратимость процесса через кинетику тепло- и массообмена, что позволяет проследить влияние кинетических факторов на предельные возможности колонны (производительность, расход теплоты). Так как ставится задача оценки сверху возможностей колонны, то допущения, упрощающие расчет и расширяющие применимость результатов, сделаны так, чтобы каждое из них не увеличивало необратимость процессов. Только в этом случае можно утверждать, что показатели реальной колонны не превосходят найденных. Такие допущения завышают оценки, но и эти оценки гораздо ближе к истине, чем те, что построены на базе обратимых процессов. Кроме того, такой показатель, как предельная производительность с использованием обратимых оценок вообще получить нельзя.

Перечислим основные сделанные допущения.

1. Массообмен эквимоларный.
2. В каждом сечении по высоте колонны давления и температуры потоков пара и жидкости близки друг к другу (от сечения к сечению они изменяются).
3. Эффекты диффузии между соседними сечениями пренебрежимо малы, а режим потоков близок к режиму вытеснения.
4. Теплота выходящих потоков передается потокам, поступающим в колонну, причем необратимостью этого теплообмена можно пренебречь.
5. Поток разделяемой смеси в форме жидкости подается при температуре кипения в то сечение колонны, состав флегмы в котором совпадает с составом этого потока.

Таким образом, мы рассматриваем «идеализированную» колонну, учитывая два основных источника необратимости: теплообмен при подаче тепла в нижней, исчерпывающей, части колонны и при отборе тепла в укрепляющей ее части и массоперенос между паром и флегмой по высоте колонны. Отметим, что коэффициент массопереноса, если он находится по данным реально действующей колонны, косвенно учитывает отличие режима от идеального вытеснения, смешение на тарелках, диффузию между сечениями.

Первоначально запишем уравнения термодинамических балансов колонны бинарной ректификации, связывающие составы и расходы внешних потоков с затратами теплоты при подаче ее в куб и отборе из дефлегматора. Получены оценки предельных возможностей такой колонны.

В следующем разделе исследованы предельные возможности колонны с идеальной рабочей линией. Эту линию нельзя реализовать, если все тепло подводится в куб, а отводится в дефлегматоре. Найденны законы подвода и отбора тепла по высоте колонны, которые эту рабочую линию реализуют, а также распределение коэффициентов теплообмена между охлаждаемой и нагреваемой частями колонны.

### Колонна с подводом теплоты в куб и отводом из дефлегматора

Рассмотрим двухсекционную колонну бинарной ректификации, работающую в стационарном режиме. Мольные доли легколетучего в потоке сырья  $x_F$  и в потоках, отбираемых из дефлегматора и куба,  $x_B$  и  $x_D$ , будем предполагать заданными, как и связанные с ними температуры жидкости в кубе  $T_B$  и дефлегматоре  $T_D$ . Доля отбора  $\varepsilon$  полностью определена составами входного и выходных потоков. Из материального баланса по легколетучему получим

$$\varepsilon = \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B}. \quad (5.120)$$

Если предполагать, что жидкая фаза близка по своим свойствам к идеальным растворам, а паровая — к идеальным газам, то условия равновесия концентрации легколетучего компонента в паре и растворе связаны друг с другом соотношением

$$y^0(x) = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}, \quad (5.121)$$

где  $y^0$  — равновесная концентрация легколетучего компонента в паре;  $\alpha = \frac{P_1^0(T)}{P_2^0(T)} > 1$  — коэффициент относительной летучести;  $P_i^0$  — давление насыщенного пара над чистым  $i$ -м компонентом ( $i = 1$  для легколетучего).

#### Термодинамические балансы бинарной ректификации и обратимая оценка затрат энергии

Запишем уравнения термодинамических балансов, предполагая, что смеси близки к идеальным растворам и теплотой смешения можно пренебречь.

Уравнения энергетического и энтропийного балансов:

$$q_+ - q_- + g_F h_F - g_F \varepsilon h_D - g_F (1 - \varepsilon) h_B = 0, \quad (5.122)$$

$$g_F s_F - g_F \varepsilon s_D - g_F (1 - \varepsilon) s_B + \frac{q_+}{T_B} - \frac{q_-}{T_D} + \sigma = 0. \quad (5.123)$$

Из условий (5.122), (5.123) после исключения  $q_-$  получим

$$q_+ = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} \left[ (s_F T_D - h_F) - \varepsilon (s_D T_D - h_D) - (1 - \varepsilon) (s_B T_D - h_B) \right] + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D} = q_+^0 + \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (5.124)$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения, которое обозначено через  $q_+^0$ , представляет собой затраты тепла в обратимом процессе, когда коэффициенты тепло- и массообмена (размеры колонны) сколь угодно велики. Оно зависит только от параметров входных и выходных потоков и пропорционально производительности  $g_F$ , второе соответствует диссипативным затратам энергии.

Внешние потоки, поступающие и покидающие колонну, обычно проходят через теплообменники, в которых горячие потоки охлаждаются, а

поток сырья нагревается до температуры, равной температуре на тарелке питания. Включим эти теплообменники в состав системы, предполагая, что необратимые потери в них малы. Тогда можно считать, что все внешние потоки имеют одинаковую температуру, близкую к температуре  $T_D$ . Эти допущения несколько занижают затраты энергии на разделение, но существенно упрощают анализ системы. В частности, в этом случае  $q_+ = q_- = q$ .

С учетом того обстоятельства, что разность  $(h - T_D s)$  для каждого из потоков равна мольной свободной энергии, т.е. химическому потенциалу  $\mu$  смеси при  $T = T_D$ , получим связь теплового потока с производительностью в форме

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} \left[ \varepsilon \mu(T_D, x_D) + (1 - \varepsilon) \mu(T_D, x_B) - \mu(T_D, x_F) \right] + \quad (5.125)$$

$$+ \sigma \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}.$$

Для смесей, близких к идеальным растворам, каждый из химических потенциалов имеет вид

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_{i0}(P, T) + RT \ln x_i, \quad i = D, B, F. \quad (5.126)$$

Так как химические потенциалы в каждом сечении колонны соответствуют одним и тем же температуре и давлению, их разность:

$$\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y) = RT \ln \frac{y^0}{y},$$

$$\mu_2(T, 1 - y) - \mu_2(T, 1 - y^0) = RT \ln \frac{1 - y}{1 - y^0}.$$

Правую часть равенства (5.125) можно выразить через составы потоков:

$$q = g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} \left[ A_F - \varepsilon A_D - (1 - \varepsilon) A_B \right] + \frac{\sigma T_D T_B}{T_B - T_D} = \frac{p_0}{\eta_K} + \frac{\sigma T_D}{\eta_K}. \quad (5.127)$$

Здесь  $A_i = -RT_D \left[ x_i \ln x_i + (1 - x_i) \ln(1 - x_i) \right]$  ( $i = F, D, B$ ) — обратимая работа разделения одного моля  $i$ -го потока на чистые компоненты. Правая часть этого равенства равна отношению мощности разделения потока  $g_F$  с концентрацией  $x_F$  на потоки с концентрациями  $x_B$  и  $x_D$  при температуре  $T_D$ , деленную на  $\eta_K = (1 - T_D/T_B)$ . Приравнявая в (5.127) производство энтропии нулю, получим обратимую оценку  $q^0 = \frac{p_0}{\eta_K}$  затрат тепла в процессе ректификации.

Выражение (5.127) показывает, что обратимый процесс ректификации можно представить как обратимую тепловую машину, работающую между резервуарами с температурами  $T_B$  и  $T_D$  и вырабатывающую обратимую мощность разделения  $p^0$ .

Так как тепловой поток  $q$  можно выразить как произведение потока пара в колонне  $V$  на скрытую теплоту парообразования  $r$ :

$$q = Vr, \quad (5.128)$$

а производство энтропии зависит от нагрузки колонны  $g_F$ , потока пара и коэффициентов переноса  $k$ , то условие (5.127) связывает переменные  $g_F$ ,  $V$  и  $k$  через термодинамические балансы. Будем называть его *термодинамическим соотношением*.

### Необратимые потери энергии

Согласно (5.124), затраты энергии включают кроме  $q^0$  необратимую составляющую, пропорциональную производству энтропии  $\sigma$ . Основным источником необратимости в колонне является массоперенос между паром и жидкостью, в процессе которого легколетучий компонент переходит из жидкости в пар, а высококипящий — из пара в жидкость.

Для подсчета производства энтропии в процессе массопереноса будем использовать модель, соответствующую насадочной колонне, с противоточным движением потоков пара и жидкости в режиме, близком к вытеснению, а массоперенос считать эквимолярным. Величина потока пара  $V$  при эквимолярном массопереносе не изменяется и связана с потоком флегмы  $L$  равенствами:

для верхней части колонны

$$L_D = V - g_D; \quad (5.129)$$

для нижней части

$$L_B = V + g_B. \quad (5.130)$$

С учетом того, что для бинарной ректификации концентрации высококипящего компонента в жидкостном и паровом потоках равны  $1 - x$  и  $1 - y$  соответственно, а движущая сила процесса определяется различием текущей концентрации  $y$  и равновесной концентрации  $y^0(x)$ , производство энтропии, связанное с массопереносом, выражается через потоки и химические потенциалы как

$$\begin{aligned} \sigma_g = \int_{x_B}^{x_D} \frac{1}{T(x)} \{ & g_1(y, y^0) [\mu_1(T, y^0) - \mu_1(T, y)] + \\ & + g_2(1 - y, 1 - y^0) [\mu_2(T, 1 - y) - \mu_2(T, 1 - y^0)] \} dx, \end{aligned} \quad (5.131)$$

где  $g_j$  и  $\mu_j$  ( $j = 1, 2$ ) — потоки массообмена и химические потенциалы компонентов.

Выражение (5.131) с учетом вида химических потенциалов (5.126) и эквимолярности массообмена ( $g_1(y, y^0) = -g_2(1 - y, 1 - y^0) = g$ ), переписется в форме

$$\sigma_g = R \int_{x_B}^{x_D} g(y, y^0) \ln \frac{y^0(1 - y)}{y(1 - y^0)} dx. \quad (5.132)$$

Здесь принято, что поток разделяемой смеси  $g_F$  в форме жидкости подается при температуре кипения в то сечение колонны, состав флегмы в котором совпадает с составом этого потока.

Таким образом, массообменная составляющая производства энтропии определяется формой равновесной и рабочей линий. Первая из них зависит от свойств разделяемой смеси (коэффициента относительной летучести  $\alpha$  (см. (5.121)), а вторая зависит от  $V$ . Из уравнений материального баланса по легколетучему для верха и низа колонны получим

$$Vy(x) - g_D x_D - xL_D = 0, \quad (5.133)$$

$$L_B x - Vy(x) - g_B x_B = 0. \quad (5.134)$$

С учетом (5.129), (5.130) имеем

$$y^D(x, V, g_D) = \left(1 - \frac{g_D}{V}\right)x + \frac{x_D g_D}{V}, \quad (5.135)$$

$$y^B(x, V, g_D) = \left(1 + \frac{g_B}{V}\right)x - \frac{x_B g_B}{V}. \quad (5.136)$$

Из этих равенств следует, что  $y^D(x_D) = x_D$ ,  $y^B(x_B) = x_B$ ,  $y^D(x_F) = y^B(x_F) = y_F$ ,  $y_F - x_F = \frac{g_D}{V}(x_D - x_F)$ .

Подстановка выражений (5.135), (5.136) в равенство (5.132) с заменой выходящих потоков через поток сырья  $g_F$  и  $\varepsilon$  определяет для заданного закона массопереноса  $\sigma_g(V, g_F)$ . При этом интеграл нужно подсчитывать как сумму интегралов на интервалах от  $x_B$  до  $x_F$ , когда  $y(x) = y^B(x, V)$ , и от  $x_F$  до  $x_D$ , когда  $y(x) = y^D(x, V)$ .

При переходе от  $x$  к другой переменной, монотонно зависящей от  $x$ , нужно пересчитать эффективный коэффициент массопереноса. Например, при переходе к интегрированию по высоте колонны, чтобы получить коэффициент массопереноса  $\bar{k}$ , отнесенный к единице высоты, нужно коэффициент  $k$ , отнесенный к единице изменения концентрации легколетучего, разделить на высоту колонны и умножить на диапазон изменения концентрации:

$$\bar{k} = \frac{k(x_D - x_B)}{H}. \quad (5.137)$$

Найдем связь между потоком пара  $V$  и производительностью колонны. Для этого учтем, что общее количество легколетучего, перешедшего из жидкости в пар в верхней и нижней половине колонны, равно

$$\int_{x_B}^{x_F} g(y^B(x, V, g_F), y^0(x))dx + \int_{x_F}^{x_D} g(y^D(x, V, g_F), y^0(x))dx = V[y^D(x_D) - y^B(x_B)]. \quad (5.138)$$

Условие (5.138) связывает поток пара  $V$  и производительность  $g_F$ . Обозначим эту зависимость как  $V(g_F)$ . При ее подстановке в (5.135), (5.136)

оказывается, что диссипативные потери, а значит, и затраты тепла  $q$  полностью определяются параметрами потоков и производительностью колонны.

Как для любой системы разделения, использующей тепловую энергию, производительность колонны ректификации ограничена. Пусть поток массопереноса пропорционален разности между рабочей и равновесной концентрациями легколетучего, тогда равенство (5.138) примет вид

$$\int_{x_B}^{x_F} k(y^0(x) - y^B(x))dx + \int_{x_F}^{x_D} k(y^0(x) - y^D(x))dx = V[y^D(x_D) - y^B(x_B)], \quad (5.139)$$

где  $y^0(x, \alpha)$ ,  $y^D(x)$ ,  $y^B(x)$  определяются выражениями (5.121), (5.135), (5.136) соответственно и зависят от составов входного и выходных потоков ( $x_F$ ,  $x_B$ ,  $x_D$ ), потока пара  $V$  и нагрузки  $g_F$ .

В том распространенном случае, когда можно принять  $y^D(x_D) = x_D$ ,  $y^B(x_B) = x_B$ , вычислив интегралы, получим связь потока пара с производительностью  $g_F$  и составами  $x_F$ ,  $x_B$ ,  $x_D$ :

$$b(x_B, x_D, x_F)g_F = a(x_B, x_D, \alpha)V - \frac{x_D - x_B}{k}V^2. \quad (5.140)$$

Здесь  $\varepsilon$  определено выражением (5.120),

$$a(x_B, x_D, \alpha) = \frac{\alpha(x_D - x_B)}{\alpha - 1} - \frac{\alpha}{(\alpha - 1)^2} \ln \left( \frac{1 + x_D(\alpha - 1)}{1 + x_B(\alpha - 1)} \right) - \frac{(x_D^2 - x_B^2)}{2}, \quad (5.141)$$

$$b(x_B, x_D, x_F, \varepsilon) = 0,5 [\varepsilon(x_D - x_F)^2 + (1 - \varepsilon)(x_F - x_B)^2] \quad (5.142)$$

— комплексы (*характеристические параметры*), зависящие от составов выходных потоков и коэффициента относительной летучести.

В более общем случае вместо уравнения (5.140) имеем

$$b(x_B, x_D, x_F, \varepsilon)g_F = a(x_B, x_D, \alpha) \frac{y^D(x_D) - y^B(x_B)}{x_D - x_B} V - \frac{(y^D(x_D) - y^B(x_B))^2}{k(x_D - x_B)} V^2. \quad (5.143)$$

Равенства (5.140) или (5.143) связывают переменные  $V$ ,  $g_F$  и  $k$  через кинетику массопереноса. Будем называть их *кинетическими соотношениями*.

При известном расходе пара в действующей колонне формулы (5.140) или (5.143) могут быть использованы для расчета эффективного коэффициента массопереноса  $k$ .

Максимум выражения (5.140) по  $V$  определяет максимальную производительность колонны при фиксированном коэффициенте массопереноса. Она достигается при потоке пара, равном

$$V_{\max} = \frac{ka(x_B, x_D, \alpha)}{2(x_D - x_B)} \quad (5.144)$$

и равна

$$g_F^{\max} = \frac{ka^2(x_B, x_D, \alpha)}{4(x_D - x_B)b(x_B, x_D, x_F, \varepsilon)}. \quad (5.145)$$

Дальнейшее увеличение потока пара не приведет к росту производительности. Максимально целесообразному значению парового потока  $V^{\max}$  соответствует и максимально целесообразный поток теплоты  $q^* = V^{\max}r$ .

Использование уравнения (5.143) требует более громоздких выкладок, однако практика расчетов показывает, что изменение результатов при этом незначительно.

Составы потоков удовлетворяют неравенствам:

$$x_D > y^0(x_F), \quad x_F > y^0(x_B),$$

а равновесная кривая должна быть выше, чем рабочая линия. Ближе всего к равновесной кривой ордината рабочей линии, соответствующая  $x_F$ . Из неравенства  $y^0(x_F) \geq y_F$  с учетом (5.135) следует, что поток пара

$$V > g_F \varepsilon \frac{x_D - x_F}{y^0(x_F) - x_F}. \quad (5.146)$$

Условие (5.143) также накладывает ограничение на паровой поток  $V > \frac{g_F b}{a}$ , так как знаменатель в нем должен быть положителен. На рис. 5.13 изображен характер зависимости производительности колонны  $g_F$  от потока пара. Прямая  $M$  построена по неравенству (5.146).

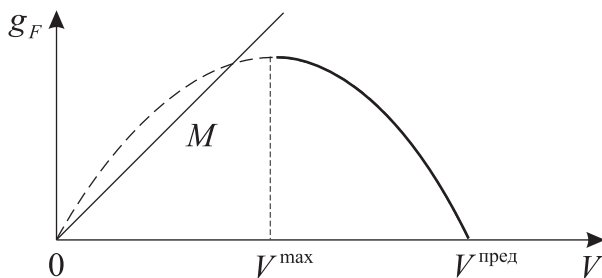


Рис. 5.13. Зависимость производительности колонны от потока пара

Кинетическое и термодинамическое соотношения (5.127), (5.140) при заданных коэффициентах теплообмена в кубе и дефлегматоре устанавливают две связи между тремя переменными  $g_F$ ,  $V$  и  $k$ , обусловленные термодинамическими и кинетическими факторами. Они позволяют при заданном значении  $k$ , косвенно характеризующем размеры колонны, найти  $g_F$  и  $V$ , обеспечивающие нужные составы потоков, или при заданной нагрузке  $g_F$  найти  $k$  и поток пара (затраты теплоты). При этом нагрузка не может превышать максимальную, соответствующую выражению (5.145).

### Последовательность расчета

Будем предполагать заданной производительность колонны  $g_F$ , температуры в кубе и дефлегматоре. Совместное решение кинетического и термодинамического соотношений (5.127), (5.140), в которых затраты теплоты выражены через паровой поток, позволяют найти значения  $k$  и  $V$ . Значение  $V$  находится численным решением термодинамического равенства (5.127), которое можно переписать в форме

$$rV = q^0(g_F) + \frac{T_D}{\eta_k} \sigma(V, g_F). \quad (5.147)$$

Обратимая часть  $q^0$  затрат теплоты зависит от нагрузки колонны  $g_F$ , а необратимая пропорциональна производству энтропии  $\sigma$  и находится через вычисление интеграла (5.132), в котором коэффициент массопереноса  $k(V)$  выражен через нагрузку колонны, а поток пара из равенства (5.143). Интеграл (5.132) при вычислении нужно разбить на два участка для укрепляющей и исчерпывающей частей колонны, так как на каждом из них рабочая линия задана по-разному. Для линейного закона массопереноса производство энтропии примет форму (см. (5.132))

$$\sigma(V) = R \left[ \int_{x_B}^{x_F} g(y^B, y^0) \ln \frac{y^0(1-y^B)}{y^B(1-y^0)} dx + \int_{x_F}^{x_D} g(y^D, y^0) \ln \frac{y^0(1-y^D)}{y^D(1-y^0)} dx \right]. \quad (5.148)$$

Здесь

$$g(y^B, y^0) = k(V)(y^0(x) - y^B(x)), \quad (5.149)$$

$$g(y^D, y^0) = k(V)(y^0(x) - y^D(x)). \quad (5.150)$$

После решения уравнения (5.147) может быть найдено соответствующее ему значение  $k$ , а по нему — необходимая высота колонны.

Полученные связи (5.127), (5.140) между основными переменными колонны позволяют решать и технико-экономические задачи, в которых коэффициенты теплообмена, размер колонны, ее производительность являются искомыми. При этом критерий оптимальности должен достигать экстремума на множестве допустимых значений переменных, определяемом этими соотношениями.

### Необратимость теплообмена

Производство энтропии за счет тепловых процессов в кубе и дефлегматоре для потоков теплоты, пропорциональных разности температур, равно

$$\sigma_q = q^2 \left[ \frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} \right], \quad (5.151)$$

где  $\beta_B$  и  $\beta_D$  — коэффициенты теплопередачи;  $T_B$  и  $T_D$  — температуры жидкости в кубе и дефлегматоре, которые предполагаем известными,

$$q = rV = \beta_B(T_+ - T_B) = \beta_D(T_D - T_-). \quad (5.152)$$

При выбранном значении теплового потока зависят от выбранных значений перепадов температур в кубе и дефлегматоре и при подстановке в (5.151) определяют  $\sigma_q$ .

## Оптимальная организация бинарной ректификации

Как показано выше, затраты энергии включают, кроме  $q_+^0$ , необратимую составляющую, пропорциональную производству энтропии  $\sigma$ . При фиксированной нагрузке и размерах колонны производство энтропии не может быть равным нулю. Найдем минимально возможное значение необратимости и конструкцию колонны, ей соответствующую.

**Массоперенос с минимальной необратимостью, идеальная форма рабочей линии.** В отличие от производства энтропии  $\sigma_q$ , связанного с подачей и отбором тепла, производство энтропии при массопереносе зависит от формы равновесной и рабочей линий, так как движущая сила процесса массопереноса определяется различием текущей концентрации  $y(x)$  и равновесной концентрации  $y^0(x)$ . Производство энтропии, связанное с массопереносом, имеет вид (5.131). Функции  $y$  и  $y^0$  зависят от  $x$ , но явно эта переменная не входит в выражение для  $\sigma$ . Так как  $y^0$  — однозначная и монотонная функция  $x$ , то для подсчета производства энтропии в колонне, когда  $x$  меняется от  $x_B$  до  $x_D$ , можно воспользоваться выражением (5.132):

$$\sigma = R \int_{y^0(x_B)}^{y^0(x_D)} g(y, y^0) \ln \frac{y^0(1-y)}{y(1-y^0)} dy^0. \quad (5.153)$$

Рабочая линия должна доставлять минимум  $\sigma$  при заданном значении интегрального потока массопереноса  $\bar{g}$ :

$$\int_{y^0(x_B)}^{y^0(x_D)} g(y, y^0) dy^0 = \bar{g}. \quad (5.154)$$

Величина  $\bar{g}$ , характеризующая интенсивность массопереноса, зависит от концентраций входных и выходных потоков и нагрузки колонны по сырью.

Для потока массопереноса, пропорционального движущей силе

$$g(y, y^0) = s \ln \frac{y^0(1-y)}{y(1-y^0)}$$

задача (5.153), (5.154) решена в [192]. Оптимальная форма рабочей линии имеет вид

$$y(y^0) = \frac{y^0}{\gamma - (\gamma - 1)y^0}, \quad (5.155)$$

при этом суммарный поток массопереноса в оптимальной колонне постоянен по высоте и равен  $s \ln \gamma$ . Чтобы найти константу  $\gamma$ , требуется выразить величину  $\bar{g}$  в выражении (5.154) через производительность колонны и концентрации внешних потоков.

Для зависимости  $y^0(x)$  в форме (5.121) уравнение идеальной рабочей линии в колонне бинарной ректификации:

$$y(x) = \frac{\alpha x}{\gamma + (\alpha - \gamma)x}. \quad (5.156)$$

Так как  $y(x) > x$ , то для параметра  $\gamma$  справедливы неравенства

$$1 < \gamma < \alpha. \quad (5.157)$$

Для реализации оптимальной рабочей линии нужно найти соответствующие ей законы подвода (отбора) теплоты по высоте колонны. Изменение расхода пара и флегмы по высоте колонны для всех  $l \neq l_F$  удовлетворяет условию

$$\frac{dV}{dL} = 1, \quad (5.158)$$

а значит, при любой форме рабочей линии для исчерпывающей и укрепляющей частей колонны справедливы равенства (5.129), (5.130). Характер изменения парового и жидкостного потоков по высоте колонны с промежуточным подводом тепла показан на рис. 5.14.

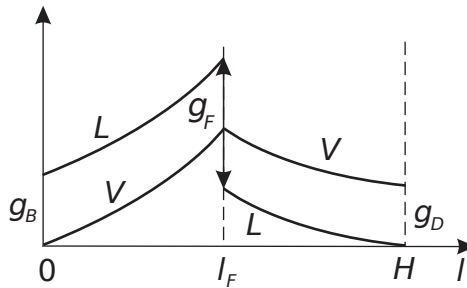


Рис. 5.14. Характер изменения потоков пара и флегмовой жидкости по высоте колонны с промежуточным подводом (отбором) тепла

Поток пара для любого сечения колонны, а значит, для значения  $x$ , соответствующего этому сечению, может быть найден из условия материального баланса по легколетучему компоненту. Для укрепляющей части колонны

$$V_D(x)y(x) - g_D x_D - x L_D(x) = 0.$$

Откуда, учитывая, что для любого  $x < x_D$   $L_D = V_D - g_D$ , получим

$$V_D(x) = g_D \frac{x_D - x}{y(x) - x}, \quad x_F \leq x < x_D, \quad V_D(x_D) = g_D, \quad y(x_D) = x_D. \quad (5.159)$$

Совершенно аналогично для исчерпывающей части колонны:

$$V_B(x) = g_B \frac{x - x_B}{y(x) - x}, \quad x_F \geq x > x_B, \quad L(x_B) = g_B. \quad (5.160)$$

Поток легколетучего, переходящего от жидкости к пару, равен потоку  $g_F x_F$ , поступающему в колонну, за вычетом потока  $g_B x_B$ , покидающего колонну с кубовым остатком. Так как эквивалентный поток массопереноса постоянен, получим для определения  $\gamma$  уравнение

$$\bar{g} = s(y^0(x_D) - y^0(x_B)) \ln \gamma = 2(g_F x_F - g_B x_B) = 2g_F(x_F - x_B(1 - \varepsilon)). \quad (5.161)$$

Удвоение потока связано с тем, что встречный поток высококипящего эквимолярен потоку легколетучего:

$$\gamma = \exp \left[ 2g_F \frac{(x_F - x_B(1 - \varepsilon))}{s(y^0(x_D) - y^0(x_B))} \right]. \quad (5.162)$$

Минимально возможное производство энтропии, связанное с необратимостью массопереноса, равно (см. (5.153))

$$\begin{aligned} \sigma^{\min} &= R\bar{g}(y^0(x_D) - y^0(x_B)) \ln \gamma = \frac{R\bar{g}^2}{s(y^0(x_D) - y^0(x_B))} = \\ &= g_F^2 R \frac{4(x_F - x_B(1 - \varepsilon))^2}{s(y^0(x_D) - y^0(x_B))}. \end{aligned} \quad (5.163)$$

#### Распределенный подвод теплоты и минимум связанной с ним необратимости

Полученные выше соотношения позволяют найти, как должен быть организован подвод и отбор теплоты по высоте колонны, чтобы реализовать идеальную рабочую линию  $y(x)$ . При отборе тепла и конденсации парового потока в укрепляющей части колонны поток отобранной теплоты  $q_D(x) < 0$  равен

$$q_D(x) = r \frac{dV_D}{dx} = r g_D \frac{(1 - \frac{dy}{dx})(x_D - x) - (y - x)}{(y(x) - x)^2}. \quad (5.164)$$

Здесь  $r$  — удельная теплота парообразования (конденсации), зависящая в общем случае от состава смеси.

Аналогично для исчерпывающей части колонны поток подводимой теплоты  $q_B(x) > 0$ , вызывающий испарение флегмы:

$$q_B(x) = r \frac{dV_B}{dx} = r g_B \frac{(y - x) - (\frac{dy}{dx} - 1)(x - x_B)}{(y(x) - x)^2}. \quad (5.165)$$

Чтобы по этим формулам найти распределение тепловых потоков по высоте колонны, надо вычислить зависимость  $x(l)$ . Поток теплоты:

$$q(l) = r \frac{dV}{dl} = r \frac{dV}{dx} \frac{dx}{dl}. \quad (5.166)$$

Запишем уравнение материального баланса по легколетучему компоненту, учитывая, что в оптимальной колонне поток массопереноса, отнесенный к единице высоты колонны, постоянен, равен  $g_l = \bar{g}/H$  и определен выражением (5.161). Получим

$$\frac{d}{dl}[V_D y] = g_l - \frac{q_D y}{r} = g_l - \frac{dV_D}{dl} y \Rightarrow \frac{dx_D}{dl} = \frac{g_l}{\frac{dy}{dx} V_D(x)}, \quad x_D(l_F) = x_F. \quad (5.167)$$

При подстановке решения этого уравнения  $x_D(l)$  в (5.164) получим для укрепляющей части колонны оптимальный закон отбора теплоты  $q_D(l)$ .

Для исчерпывающей части колонны справедливы аналогичные выражения с той разницей, что вместо индекса  $D$  в них будет фигурировать индекс  $B$ , а краевое условие для  $x_B(l)$  имеет вид  $x_B(0) = x_B$ .

Оценим минимальное производство энтропии, связанное с подводом теплоты к жидкой фазе в исчерпывающей и отводом теплоты от паровой фазы в укрепляющей частях колонны, предполагая тепловой поток пропорциональным разности температур с коэффициентом теплообмена  $\beta(x)$ . Интегральное значение коэффициента  $\bar{\beta}$  определено, так как оно связано с поверхностью теплообмена:

$$\int_{x_B}^{x_D} \beta(x) dx = \bar{\beta}. \quad (5.168)$$

Производство энтропии, связанное с отводом теплоты в укрепляющей секции, определено равенством

$$\sigma_{Dq} = \int_{x_D}^{x_F} \frac{q_D^2(x) dx}{\beta_D(x) T_D(x) u(x)}. \quad (5.169)$$

Здесь через  $u(x)$  обозначена абсолютная температура хладагента (обычно охлаждающая вода с начальной температурой  $T_0$ ), а через  $\beta_D(x)$  — распределение коэффициента теплообмена.

Зависимость температуры в колонне  $T$  от концентрации легколетучего  $x$  можно определить через поток массопереноса с учетом вида химических потенциалов. В силу эквимоллярности поток легколетучего от жидкости к пару равен половине суммарного потока  $\bar{g}$ , поэтому получим

$$kRT(x) \ln \frac{y^0(x)}{y(x)} = \bar{g}/2 = \frac{k}{2} \ln \gamma. \quad (5.170)$$

Откуда

$$T(x) = \frac{\ln \gamma}{2R \ln \frac{y^0(x)}{y(x)}} = \frac{\ln \gamma}{2R \ln \frac{\gamma+x(\alpha-\gamma)}{1+x(\alpha-1)}}, \quad x_B \leq x \leq x_D. \quad (5.171)$$

Зависимость  $q_D(x)$  известна (см (5.164)); температура хладагента  $u(x)$  и коэффициент теплопередачи  $\beta_D(x)$  могут быть найдены по условиям теплового баланса теплообменника и уравнению кинетики теплообмена как

$$(u(x) - T_0)W = rV_D(x) \Rightarrow u(x) = \frac{rV_D(x)}{W} + T_0, \quad (5.172)$$

$$\beta_D(x) = \frac{q_D(x)}{T_D(x) - u(x)}. \quad (5.173)$$

Здесь  $W$  — теплоемкость потока хладагента;  $V_D(x)$  соответствует выражению (5.159).

В свою очередь, теплоемкость потока зависит от доли  $\mu$  общего коэффициента теплообмена, приходящейся на укрепляющую секцию колонны, так как

$$\int_{x_F}^{x_D} \beta_D(x) = \int_{x_F}^{x_D} \frac{q_D(x)Wdx}{T_D(x) - rV_D(x) - WT_0} = \mu\bar{\beta}. \quad (5.174)$$

Решение уравнения (5.174) определяет  $W(\mu)$ . После подстановки этой зависимости в (5.172), (5.173) и полученных выражений в (5.169) найдем  $\beta_D(x, \mu)$  и  $\sigma_{Dq}(\mu)$ .

Для исчерпывающей секции испарение части потока жидкости осуществляется, как правило, за счет подвода пара, имеющего температуру  $T_+$  и конденсирующегося по мере движения от  $x_B$  до  $x_F$ . Температуру и поток подводимой теплоты  $q_B(x)$  считаем известными (см. (5.165)). Производство энтропии:

$$\sigma_{Bq} = \frac{1}{T_+} \int_{x_B}^{x_F} \frac{q_B^2(x)dx}{\beta_B(x)T_B(x)}. \quad (5.175)$$

Распределение коэффициента теплообмена аналогично тому, как это было сделано для укрепляющей секции, находим как

$$\beta_B(x) = \frac{q_B(x)}{T_+ - T_B(x)}. \quad (5.176)$$

Выбор температуры зависит от распределения поверхности теплообмена между секциями, так как

$$\int_{x_B}^{x_F} \beta_B(x) = \int_{x_B}^{x_F} \frac{q_B(x)dx}{T_+ - T_B(x)} = (1 - \mu)\bar{\beta}. \quad (5.177)$$

Найдя по условию (5.177) зависимость  $T_+(\mu)$  и подставив ее в выражение (5.175), получим  $\sigma_{Bq}(\mu)$ .

Распределение поверхности теплообмена между секциями должно соответствовать условию

$$\sigma_q(\mu) = (\sigma_{Bq}(\mu) + \sigma_{Dq}(\mu)) \rightarrow \min. \quad (5.178)$$

Подстановка  $\sigma^{\min}$  в полученные ранее выражения для расхода теплоты и предельной производительности колонны позволяет получить оценки этих величин снизу и сверху соответственно. Им соответствуют желательные законы подвода (отбора) теплоты и распределение поверхности теплообмена.

### Заключительные замечания

Полученные соотношения основаны на прямом учете необратимости процессов тепло- и массопереноса. Из этих соотношений вытекает процедура расчета параметров колонны бинарной ректификации с традиционной схемой подвода (отвода) теплоты в куб и дефлегматор. Колонна с распределенным по высоте подводом (отводом) теплоты может служить для оценки термодинамического совершенства процессов ректификации и возможности снижения необратимых потерь.

## 5.7. Ректификация многокомпонентных смесей

При разделении многокомпонентных и непрерывных смесей на отдельные фракции одним из центральных вопросов является оценка минимальных затрат теплоты и выбор последовательности разделения, соответствующей этим минимальным затратам.

Для многокомпонентной смеси предполагают известными концентрации и температуры кипения каждого компонента, а для непрерывной смеси — доли и граничные температуры выделяемых фракций. Таким образом, состав и свойства потока на входе в каскад колонн ректификации и потоков на его выходе заданы. На первый взгляд затраты на разделения без учета необратимости протекания процессов зависят только от свойств потока на входе и потоков на выходе. Это было бы справедливо для обратимых процессов разделения, использующих механическую энергию. Но для процессов, использующих тепловую энергию, это не так. Затраты на разделение в этом случае зависят от температур подвода и отбора теплоты, а последние определены выбором границы разделения. Поэтому суммарные затраты зависят от того, в каком порядке производят разделение.

Первоначально рассмотрим одиночную ректификационную колонну и при некоторых упрощающих анализ допущениях найдем связь между затратами теплоты, производительностью и границей разделения. Затем выпишем неравенство, определяющее выбор границы разделения, соответствующей на каждой стадии минимуму затрат теплоты.

Процесс разделения многокомпонентной смеси на две фракции в колонне ректификации характеризуется следующими параметрами.

1. Свойства разделяемой смеси: мольные доли компонентов в разделяемом потоке  $x_{Fi}$ , температуры кипения  $T_i^0$  и мольные теплоты парообразования компонентов  $r_i$ ,  $i = 1, \dots, n$  при атмосферном давлении. Ниже предполагаем, что индексы  $i$  возрастают по мере роста температуры кипения.
2. Состав продуктов: мольные доли компонентов в дефлегматоре (легкая фракция)  $x_{Di}$  и кубе (тяжелая фракция)  $x_{Bi}$ .

3. Технологические параметры колонны: давление, поддерживаемое в колонне  $\bar{P}$ , температура в кубе  $T_B$ , температура в дефлегматоре  $T_D$  (см. рис. 5.15) зависят от состава разделяемых фракций, а значит, от выбора границы разделения.

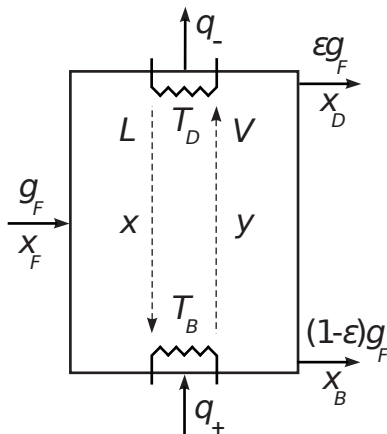


Рис. 5.15. Расчетная схема бинарной ректификации

В условиях фиксированных составов потоков на входе и выходе колонны эти потоки пропорциональны друг другу и в качестве целевого может быть выбран любой из них, в частности, поток  $g_F$  разделяемой смеси. В этом случае КПД колонны является отношение числа молей разделяемой смеси на единицу теплоты  $q_+$ , подводимой в куб колонны.

Запишем уравнения термодинамических балансов колонны — энергетического, материального и энтропийного (см. [96]):

$$g_F x_F - g_F \varepsilon x_D - g_F (1 - \varepsilon) x_B = 0, \quad (5.179)$$

$$q_+ - q_- + g_F h_F - g_F \varepsilon h_D - g_F (1 - \varepsilon) h_B = 0, \quad (5.180)$$

$$g_F \varepsilon s_D + g_F (1 - \varepsilon) s_B + \frac{q_-}{T_D} - g_F s_F - \frac{q_+}{T_B} = \sigma \geq \sigma_{\min}. \quad (5.181)$$

Здесь  $\sigma > 0$  — производство энтропии в колонне;  $h$  — мольные энтальпии потоков;  $s$  — мольные энтропии потоков;  $\varepsilon = \frac{x_F - x_B}{x_D - x_B}$  — доля отбора верхнего продукта;  $x_F, x_D, x_B$  — мольная доля легкой фракции в соответствующем потоке.

Предполагая, что потери теплоты в окружающую среду значительно меньше, чем поток теплоты, затрачиваемый на разделение, можно считать, что  $q_+ = q_- = q$ . После исключения из этих соотношений всех переменных, кроме потока разделяемой смеси, потока теплоты и производства энтропии, получим неравенство, связывающее производительность и затраты теплоты с величиной производства энтропии:

$$q \geq g_F \frac{T_B}{T_B - T_D} A_G + \sigma_{\min} \frac{T_B}{T_B - T_D} T_D, \quad (5.182)$$

где  $A_G$  — мольная работа разделения смеси, равная разности мольной свободной энергии (химических потенциалов) потоков, покидающих колонну, и потока сырья

$$A_G = -RT_D \left[ \sum_i x_{Fi} \ln x_{Fi} - \varepsilon \sum_i x_{Di} \ln x_{Di} - (1 - \varepsilon) \sum_i x_{Bi} \ln x_{Bi} \right]. \quad (5.183)$$

В том случае, когда законы теплопереноса в кубе и дефлегматоре имеют форму

$$q = \beta_B(T_+ - T_B) = \beta_D(T_D - T_-), \quad (5.184)$$

где  $T_+$  и  $T_-$  — температуры греющего пара и охлаждающей жидкости;  $\beta_B$  и  $\beta_D$  — коэффициенты теплопереноса в кубе и дефлегматоре соответственно, а кинетика массообмена между потоком пара и жидкости в каждом сечении колонны характеризуется выражением

$$g(y, y^0) = k \frac{[\mu(T, y^0) - \mu(T, y)]}{T}, \quad (5.185)$$

где  $y$  — концентрация компонента, соответствующая рабочей линии;  $y^0$  — равновесная концентрация;  $\mu$  — химические потенциалы;  $k$  — коэффициент массопереноса, минимальная диссипация зависит от потока теплоты как [96]

$$\sigma_{\min} = q^2 \left( \left[ \frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} \right] + \left[ \frac{2(x_D - x_B)}{kr^2} \right] \right). \quad (5.186)$$

После подстановки этого выражения в (5.182) получим границу области реализуемых режимов колонны в форме

$$g \leq bq - aq^2, \quad (5.187)$$

где  $b$  и  $a$  — характеристические параметры, связанные с параметрами колонны как

$$a = \left[ \frac{1}{\beta_B T_B T_+} + \frac{1}{\beta_D T_D T_-} + \frac{2(x_D - x_B)}{kr^2} \right] \frac{T_D}{A_G}, \quad (5.188)$$

$$b = \frac{T_B - T_D}{T_B A_G} = \frac{T_D}{A_G K_T}. \quad (5.189)$$

Здесь  $K_T$  — температурный коэффициент:

$$K_T = \frac{T_B T_D}{T_B - T_D}. \quad (5.190)$$

КПД колонны, соответствующий границе области реализуемости, выраженный через характеристические параметры, примет вид

$$\eta = \frac{g}{q} = b - aq. \quad (5.191)$$

Из (5.191) следует, что КПД достигает максимума, равного  $b = \eta_{rev}$ , в обратимом процессе, когда  $g_F$  и  $q$  стремятся к нулю.

Рабочий участок границы области реализуемости соответствует тем значениям  $q$ , при которых производительность с ростом затрат тепла не убывает. Он ограничен значением  $q^* = \frac{b}{2a}$ . КПД на рабочем участке линейно уменьшается от  $b$  до  $b/2$ .

Введем относительный поток теплоты  $q^0 = q/q^*$ . На рабочем участке  $q^0$  изменяется от нуля до единицы. КПД колонны как функция  $q^0$  равен

$$\eta(q^0) = b(1 - 0,5q^0). \quad (5.192)$$

Так что, если величина обратимого КПД  $b$  у одной колонны больше, чем у другой, то это неравенство сохраняется и для КПД колонны в классе необратимых процессов во всей рабочей области.

Это обстоятельство позволяет предполагать, что порядок разделения, минимизирующий обратимые затраты теплоты, окажется оптимальным и для процессов с ненулевыми потоками. Ниже получены условия для выбора границы разделения, базирующиеся на значениях обратимых КПД.

Отметим, что обратимый КПД  $b$  зависит только от температур в кубе и дефлегматоре и от состава разделяемой смеси, а коэффициент необратимости  $a$  еще и от теплоты парообразования и коэффициентов кинетики тепло- и массообмена.

Характеристические параметры могут быть найдены и по данным эксперимента на действующей колонне, в этом случае формулы (5.188), (5.189) могут быть использованы для пересчета значений этих параметров в связи с возможными изменениями температур и составов потоков.

**Случай четкого разделения.** Ниже мы будем рассматривать случай, когда разделение четкое, т.е. ни один компонент, вошедший в низкокипящую фракцию, не содержится в высококипящей, и обратно. В этом случае

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^{\nu} x_{Fi}, \quad 1 - \varepsilon = \sum_{i=\nu+1}^n x_{Fi}.$$

С учетом того, что  $x_{Di} = x_{Fi}/\varepsilon$ , а  $x_{Bi} = x_{Fi}/(1 - \varepsilon)$  выражение для молярной работы разделения смеси (5.183) при четком разделении примет форму

$$A_G = -RT_D(\varepsilon \ln \varepsilon + (1 - \varepsilon) \ln(1 - \varepsilon)), \quad (5.193)$$

а величина затрат теплоты на моль разделяемой смеси

$$q_m = \frac{1}{b} = -RK_T(\varepsilon \ln \varepsilon + (1 - \varepsilon) \ln(1 - \varepsilon)). \quad (5.194)$$

## Выбор порядка разделения

Будем рассматривать систему из двух колонн ректификации, на вход которой поступает смесь известного состава, содержащая  $n$  компонентов.

Эту смесь требуется разделить на три фракции, первая из которых (низкокипящая) содержит компоненты от 1 до  $\nu$ , ее доля  $\varepsilon_\nu$ . Вторая — от  $\nu + 1$  до  $j$ , наконец, третья (высоки кипящая) — от  $j + 1$  до  $n$ , ее доля  $1 - \varepsilon_j$ . Будем называть порядок разделения *прямым*, если на первой колонне граница разделения совпадает с  $\nu$ , а на второй с  $j$ , и *обратным*, если на первой колонне граница разделения совпадает с  $j$ , а на второй с  $\nu$ .

Прямой порядок оптимален, если обратимые затраты теплоты на разделение моля поступающей смеси меньше, чем при обратном, т.е.

$$\frac{1}{b_\nu} + (1 - \varepsilon_\nu) \frac{1}{b_{\nu j}} < \frac{1}{b_j} + \varepsilon_j \frac{1}{b_{j\nu}}. \quad (5.195)$$

Здесь  $b_\nu$  и  $b_j$  — значения обратимого КПД при разделении исходной смеси на первой колонне по верхней и нижней из выбранных границ разделения;  $b_{\nu j}$  и  $b_{j\nu}$  — значения обратимого КПД при разделении смеси из двух оставшихся фракций на второй колонне.

Подставим в неравенство (5.195) значения для обратимых КПД разделения, выраженные через температурные коэффициенты и доли отбора смеси, и после сокращения на  $R$  получим:

$$\left. \begin{aligned} & -K_{T\nu}[\varepsilon_\nu \ln \varepsilon_\nu + (1 - \varepsilon_\nu) \ln(1 - \varepsilon_\nu)] - K_{T\nu j}[(\varepsilon_j - \varepsilon_\nu) \ln(\varepsilon_j - \varepsilon_\nu) + \\ & + (1 - \varepsilon_j) \ln(1 - \varepsilon_j) - \ln(1 - \varepsilon_\nu)] < -K_{Tj}[\varepsilon_j \ln \varepsilon_j + \\ & + (1 - \varepsilon_j) \ln(1 - \varepsilon_j)] - K_{Tj\nu}[(\varepsilon_j - \varepsilon_\nu) \ln(\varepsilon_j - \varepsilon_\nu) + \varepsilon_\nu \ln \varepsilon_\nu - \varepsilon_j \ln \varepsilon_j]. \end{aligned} \right\} \quad (5.196)$$

Здесь знаки минус поставлены перед температурными коэффициентами, чтобы все слагаемые в обеих частях неравенства были положительны.

Температурные коэффициенты  $K_{Tj}, K_{T\nu}$  в этом неравенстве соответствуют разделению исходной смеси по границам  $j$  и  $\nu$ , а  $K_{T\nu j}, K_{Tj\nu}$  — разделению промежуточной и высококипящей фракций и промежуточной и низкокипящей фракций. Они определены выражением (5.190) и, так как температуры кипения в кубе и конденсации в дефлегматоре зависят от состава фракций, то и коэффициенты  $K_T$  зависят от выбранной границы разделения. При этом при одинаковых давлениях в колоннах температуры в дефлегматоре для  $K_{T\nu}$  и  $K_{Tj\nu}$  одинаковы, как и температуры в кубе для  $K_{Tj}$  и  $K_{T\nu j}$ .

Для температурных коэффициентов справедливы неравенства:

$$K_{T\nu} < K_{Tj\nu}, \quad K_{Tj} < K_{T\nu j}. \quad (5.197)$$

Они растут с уменьшением числа разделяемых компонентов, так как от первой к последующим ступеням разделения температуры кипения разделяемых фракций сближаются.

## Расчет температурного коэффициента

Температуру в дефлегматоре на практике, как правило, задают приблизительно равной  $T_D = 323$  К, чтобы в качестве охлаждающей жидкости можно было использовать воду при температуре окружающей среды, равной примерно 300 К.

Составы паровой фазы  $y_D$  и жидкой фазы  $x_D$  в дефлегматоре связаны друг с другом через константы фазового равновесия  $K_{iD}$ , зависящие от свойств  $i$ -го компонента, температуры  $T_D$  и давления  $\bar{P}$  в дефлегматоре. А именно:

$$y_{Di} = x_{Di} K_{iD}(T_D, \bar{P}).$$

Так как мольная доля каждого из компонентов в паре в равновесии равна отношению парциального давления компонента  $P_{iD}$  к общему давлению  $\bar{P}$ , то

$$K_{iD}(T_D, \bar{P}) = \frac{P_i^0(T_D)}{\bar{P}}. \quad (5.198)$$

Парциальное давление  $P_{iD}(T_D)$  — произведение давления паров чистого компонента  $P_i^0(T_D)$  на мольную долю этого компонента в жидкости.

Рассмотрим равновесие парожидкостной смеси в верхней части колонны. Состав потока, выходящего из дефлегматора, определен составом пара  $y$  парожидкостной смеси. Состав жидкости в верхней части колонны зависит от  $y$ , давления  $\bar{P}$  и температуры  $T_D$  как

$$x_D = \frac{y_D}{K_D(T_D, \bar{P})}. \quad (5.199)$$

Поскольку  $\sum_i x_{Di} = 1$ , то из (5.198), (5.199) можно выразить  $\bar{P}$  через  $x_D$ :

$$\bar{P} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{x_{Di}}{P_i^0(T_D)}}. \quad (5.200)$$

Аналогичным образом, зная давление в колонне  $\bar{P}$ , состав и свойства компонентов в кубе, можно найти температуру  $T_B$  в кубе из уравнения парожидкостного равновесия для кубового продукта:

$$\bar{P} = \sum_{i=1}^n x_{Bi} P_i^0(T_B). \quad (5.201)$$

Полученное уравнение в подавляющем большинстве случаев может быть разрешено относительно  $T_B$  только численно, но в силу того, что его правая часть монотонно растет с ростом  $T_B$ , оно имеет единственный действительный корень.

В случае, если фракции представляют собой идеальные растворы, для расчета давлений пара каждого из компонентов можно воспользоваться либо уравнением Антуана [71]:

$$P_i^0(T) = 10^{(A_i - \frac{B_i}{T + C_i})}, \quad (5.202)$$

где  $A_i$ ,  $B_i$  и  $C_i$  — эмпирические коэффициенты, значения которых имеются для большинства веществ в справочной литературе, либо, как показано

ниже, уравнением Клапейрона. В случае неидеальности фракций необходимо использовать более сложные зависимости давления насыщенного пара компонента от температуры и его мольной доли в жидкости [48].

Таким образом, алгоритм для расчета температурного коэффициента состоит в следующем.

1. Задают температуру в дефлегматоре колонны  $T_D$ , составы потоков  $x_F$ ,  $x_D$ ,  $x_B$  и соответствующие коэффициенты уравнения Антуана  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $C_i$  для каждого компонента.

2. Рассчитывают давление, которое необходимо поддерживать в колонне, используя уравнение парожидкостного равновесия в дефлегматоре колонны (5.200). Необходимые значения давлений пара для каждого из компонентов находят из уравнения Антуана (5.202).

3. Решают численно относительно температуры кипения в кубе  $T_B$  уравнение парожидкостного равновесия (5.201).

4. Подставляют найденные температуры в выражение для температурного коэффициента (5.190).

### Пример 1. Двухкомпонентная смесь

Рассмотрим разделение смеси, данные о которой приведены в табл. 5.1 (см. [48], [63]). Найдем величину  $K_T$ , используя приведенный выше алгоритм:

1. Температура в дефлегматоре задана и равна  $T_D = 323$  К. Свойства разделяемой смеси и продуктов разделения представлены в табл. 5.1.

Таблица 5.1. Данные о смеси и продуктах разделения для примера 1.

Ком-т	$x_F$	$x_D$	$x_B$	$A$	$B$	$C$	$r$ , кДж/моль
Бензол	0,4	0,95	0,1	4,01814	1203,835	-53,226	33,9
Толуол	0,6	0,05	0,9	4,07827	1343,943	-53,773	37

2. Найдем парциальные давления чистых компонентов, воспользовавшись выражением (5.202):

$$P_1^0(T_D) = 10^{(4,01814 - \frac{1203,835}{323+53,226})} = 6,58 \text{ бар},$$

$$P_2^0(T) = 10^{(4,07827 - \frac{1343,943}{323+53,773})} = 3,25 \text{ бар}.$$

По формуле (5.200) найдем общее давление в колонне:

$$\bar{P} = \frac{1}{\frac{0,95}{6,58} + \frac{0,05}{3,25}} = 6,26 \text{ бар}.$$

3. Составим уравнение паро жидкостного равновесия для куба колонны (см. (5.201)) и определим температуру в кубе:

$$6,26 = 0,1 \cdot 10^{(4,01814 - \frac{1203,835}{T_B+53,226})} + 0,9 \cdot 10^{(4,07827 - \frac{1343,943}{T_B+53,773})}.$$

Решив это уравнение численно, получим величину  $T_B = 351$  К.

4. Значение температурного коэффициента после подстановки  $T_D$  и  $T_B$  в (5.190) равно

$$K_T = \frac{351 \cdot 323}{351 - 323} = 4049 \text{ K}.$$

## Пример 2. Многокомпонентная смесь

Рассмотрим процесс разделения смеси, данные о которой приведены в табл. 5.2 (см. [48], [63]). Граница разделения проходит между пропаном и н-бутаном. Найдем температурный коэффициент для выбранного варианта разделения, воспользовавшись вышеописанным алгоритмом.

1. Температура в дефлегматоре задана и равна  $T_D = 323 \text{ K}$ . Свойства разделяемой смеси и продуктов разделения представлены в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Данные о смеси и продуктах разделения для примера 2.

Ком-т	$x_F$	$x_D$	$x_B$	$A$	$B$	$C$	$r$	$T_0, \text{ K}$
Метан	0,26	0,435	0	3,9895	443,028	-0,49	8,5	111,65
Этан	0,09	0,15	0	4,50706	791,3	-6,422	9,76	184
Пропан	0,25	0,41	0,01	4,53678	1149,36	24,906	16,25	231
н-Бутан	0,17	0,005	0,417	4,35576	1175,581	-2,071	22,4	272
н-Пентан	0,11	0	0,274	3,9892	1070,617	-40,454	26,5	309
н-Гексан	0,12	0	0,299	3,45604	1044,038	-53,893	31	341

2. Давление, которое необходимо установить в колонне, находим из уравнения (5.200):

$$\bar{P} = 36,35 \text{ бар}.$$

3. Из (5.201) после его численного решения аналогично примеру 1 найдем температуру в кубе:

$$T_B = 425 \text{ K}.$$

4. Температурный коэффициент получим, подставив  $T_D$  и  $T_B$  в (5.190):

$$K_T = \frac{425 \cdot 323}{425 - 323} = 1346 \text{ K}.$$

## Пример 3. Расчет температурного коэффициента с использованием уравнения Клапейрона

Рассмотрим разделение смеси, свойства которой приведены в табл. 5.1, и рассчитаем температурный коэффициент разделения с помощью уравнения (5.201) при условии  $T_D = 323 \text{ K}$ . Подставляя свойства смеси в (5.201), получим:

$$\sum_{i=1}^6 x_{Bi} e^{-\frac{r_i}{RT_B}} = 0,435 \cdot e^{-\frac{8500}{8,31 \cdot 323}} + 0,15 \cdot e^{-\frac{9760}{8,31 \cdot 323}} + \\ + 0,41 \cdot e^{-\frac{16250}{8,31 \cdot 323}} + 0,005 \cdot e^{-\frac{22400}{8,31 \cdot 323}} \approx 0,0232.$$

Здесь  $r$  и  $R$  в Дж/моль и Дж/моль К соответственно.

Раскрывая сумму, стоящую в левой части, получим

$$0,01 \cdot e^{-\frac{16250}{8,31 \cdot T_B}} + 0,417 \cdot e^{-\frac{22400}{8,31 \cdot T_B}} + \\ + 0,274 \cdot e^{-\frac{26500}{8,31 \cdot T_B}} + 0,299 \cdot e^{-\frac{31000}{8,31 \cdot T_B}} \approx 0,0232.$$

Полученное уравнение можно решить численно относительно  $T_B$ . В данном случае получим  $T_B = 801 K$ . Подставляя  $T_B$  и  $T_D$  в (5.190), получим значение температурного коэффициента:

$$K_T = \frac{801 \cdot 323}{801 - 323} = 541 K.$$

#### Пример 4. Двухкомпонентная смесь

Рассмотрим разделение смеси, свойства которой приведены в табл. 5.1. Найдем величину  $\alpha$  как для четкого, так и для нечеткого разделения сначала через свойства веществ по формуле (5.181), а затем через температурный коэффициент смеси (подсчитан в примере 1) по формуле (5.202), после чего сравним полученные значения.

##### Расчет через свойства веществ

1. Температура в дефлегматоре задана и равна 323 K. Свойства разделяемой смеси и продуктов разделения представлены в табл. 5.1.

2. Первоначально предположим, что разделение четкое. Найдем  $\alpha$  для этого случая.

Давление низкокипящего компонента равно (5.202):

$$P_D^0(T_D) = P_1^0(T_D) = 10^{A_D - \frac{B_D}{T_D - C_D}} = 6,58 \text{ бар.}$$

Давление высококипящего компонента (5.202):

$$P_B^0(T_D) = P_2^0(T_D) = 10^{A_B - \frac{B_B}{T_D - C_B}} = 3,25 \text{ бар.}$$

#### Выбор границы разделения на каждой ступени

Неравенство (5.196) при выбранных границах разделения смеси на три фракции позволяет определить, какому порядку разделения соответствует минимум затрат теплоты, но оно не определяет выбор границ разделения в каскаде колонн для многокомпонентной смеси. Задача о таком выборе рассмотрена в [96] в предположении о справедливости гипотезы ключевых компонент. Там получена очень простая рекомендация: «Порядок разделения должен быть таким, чтобы на каждой  $k$ -й ступени термический коэффициент  $K_{T_k}$  был минимально возможным для состава смеси, поступающей на эту ступень». От ступени к ступени значения термических коэффициентов, выбранных таким образом, растут.

Без предположения о справедливости гипотезы ключевых компонентов задача о выборе границ разделения оказывается целочисленной задачей

многостадийной оптимизации, которую решают численно прямым перебором вариантов [158] либо с использованием алгоритма ветвей-границ [68].

Однако приведенные ниже рассуждения, основанные на неравенстве (5.196), позволяют в большинстве случаев решить эту задачу значительно проще. Действительно, затраты теплоты на каждой ступени разделения представляют собой произведение температурного коэффициента  $K_{T_k}$  на величину  $A_k$ , которая с точностью до постоянного множителя  $R$  равна работе разделения на этой ступени.

В неравенстве (5.196) значения  $A_\nu$  и  $A_{\nu j}$  равны выражениям, заключенным в квадратные скобки в левой части неравенства, а  $A_j$  и  $A_{j\nu}$  — аналогичным выражениям в квадратных скобках в правой его части. При этом суммарная работа разделения, которую обозначим через

$$A = A_\nu + A_{\nu j} = A_j + A_{j\nu},$$

одинакова при любой последовательности разделения. Так как температурные множители на первой ступени разделения заведомо меньше, чем на второй, то суммарные затраты теплоты минимальны, когда доля от общей работы разделения, приходящаяся на первую ступень, больше, чем доля, приходящаяся на вторую, так как на первой ступени эта доля работы разделения входит в суммарные затраты теплоты с меньшим весом.

Перепишем левую часть неравенства (5.196) (затраты теплоты для двух последовательных ступеней разделения) в краткой форме:

$$K_{T1}A_1 + K_{T2}A_2 = K_{T1}A_1 + K_{T2}(A - A_1) = K_{T2}A - (K_{T2} - K_{T1})A_1.$$

Термические коэффициенты возрастают от ступени к ступени ( $K_{T2} > K_{T1}$ ), поэтому второе слагаемое отрицательное и суммарные затраты теплоты уменьшаются с ростом  $A_1$ . Эта величина ограничена и достигает максимума, равного  $\ln 2$  при степени отбора на первой ступени, равной 0,5. Скорость уменьшения значений работы разделения на последующих ступенях  $v_{12} = \frac{A_2}{A_1} = \frac{A}{A_1} - 1$  максимальна по  $A_1$  при максимальном значении  $A_1$ , т.е. при выборе границы разделения из возможных границ между фракциями так, чтобы степень отбора приближалась к 0,5.

Все сказанное справедливо и для каждой пары в последовательности ступеней при разделении многокомпонентной смеси. Здесь суммарная работа разделения задана, температурные коэффициенты увеличиваются от ступени к ступени, и для минимальных суммарных затрат теплоты значения работы разделения должны с максимально возможной скоростью уменьшаться от первой к последующим ступеням, для чего границу разделения целесообразно выбирать так, чтобы степень отбора была близка к 0,5.

Приведенные «правдоподобные рассуждения» отнюдь не являются строгими, так как в них не учтено, что от выбранной границы разделения зависит величина разности температурных коэффициентов на каждой паре последовательных ступеней, хотя знак этой разности остается неизменным,

что выбор границ разделения на начальных ступенях влияет на возможности такого выбора для последующих ступеней. Поэтому, найдя «траекторию разделения» без учета этого влияния, нужно найти суммарные затраты теплоты для близких траекторий, при переходе к которым разница между последующим и предыдущим температурными коэффициентами возрастает.

## Использование разделительного агента (РА)

В процессах ректификации для разделения веществ с близкими температурами кипения или азеотропов используют схемы с РА [136]. При этом к разделяемой смеси добавляют РА, имеющий температуру кипения более низкую, чем компоненты разделяемой смеси (азеотропная ректификация) или более высокую (экстрактивная ректификация). Получившуюся трехкомпонентную смесь разделяют в каскаде из двух колонн. В первой из них отделяют смесь РА с компонентом, близким к нему по температуре кипения, а во второй разделяют эту смесь, возвращая РА на вход системы.

Термодинамический анализ таких систем (см. [136]) позволяет на качественном уровне выяснить, при каких условиях добавление РА повышает среднее значение коэффициента относительной летучести исходной смеси.

Использование РА может оказаться целесообразным не только для азеотропных смесей, но и для трудно разделяемых веществ с близкими физико-химическими свойствами. При этом необходимо учесть дополнительные затраты энергии, связанные с увеличением расхода разделяемой смеси и затратами теплоты во второй колонне. Используя приведенные выше соотношения, вытекающие из термодинамических балансов, выясним, при каких условиях использование РА приведет к экономии тепловой энергии на моль разделяемой смеси в обратимом приближении. Подробнее рассмотрим экстрактивную ректификацию, а аналогичные соотношения для азеотропной ректификации приведем без вывода.

Обозначим через  $\varepsilon_r$  число молей РА, добавляемое на один моль исходной смеси (степень разбавления), через  $b_0, b_1, b_2$  — обратимые КПД колонны, разделяющей исходную смесь, смесь трех компонентов с РА в первой и смесь РА с компонентом, ближайшим к нему по температуре кипения, во второй колонне каскада.

Условие целесообразности использования РА в этих обозначениях примет форму

$$\frac{1 + \varepsilon_r}{b_1} + \frac{x_2 + \varepsilon_r}{b_2} < \frac{1}{b_0}. \quad (5.203)$$

Здесь  $x_1$  — мольная доля низкокипящего компонента в исходной смеси;  $x_2$  — мольная доля высококипящего компонента,  $x_2 = 1 - x_1$ .

Удельные затраты теплоты на моль исходной смеси в соответствии с (5.196) примут форму:

$$\frac{1 + \varepsilon_r}{b_1} = -RK_1[x_1 \ln x_1 + (x_2 + \varepsilon_r) \ln(x_2 + \varepsilon_r) - (1 + \varepsilon_r) \ln(1 + \varepsilon_r)], \quad (5.204)$$

$$\frac{x_2 + \varepsilon_r}{b_2} = -RK_2[x_2 \ln x_2 + \varepsilon_r \ln \varepsilon_r - (x_2 + \varepsilon_r) \ln(x_2 + \varepsilon_r)],$$

$$\frac{1}{b_0} = -RK_0[x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)].$$

Температурные коэффициенты зависят от температур кипения компонентов исходной смеси  $T_1, T_2$ , температуры кипения смеси РА с высококипящим компонентом  $T_{2r}$  и температуры кипения  $T_r$  РА. При этом  $T_r > T_{2r} > T_2 > T_1$ .

При одинаковом давлении в колоннах температурные коэффициенты равны

$$K_0 = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}, \quad K_1 = \frac{T_1 T_{2r}}{T_{2r} - T_1}, \quad K_2 = \frac{T_2 T_r}{T_r - T_2}. \quad (5.205)$$

После подстановки выражений (5.204), (5.205) в (5.203) это неравенство связывает между собой температуры кипения компонентов исходной смеси, температуру кипения РА и его смеси с высококипящим компонентом и степень разбавления смеси РА. Оно позволяет выделить в пространстве этих параметров область, для которой добавление РА целесообразно.

Выражения, подобные (5.203), (5.204) и (5.205), для азеотропной ректификации ( $T_r < T_{1r} < T_1 < T_2$ ) имеют вид

$$\frac{1 + \varepsilon_r}{b_1} + \frac{x_1 + \varepsilon_r}{b_2} < \frac{1}{b_0}, \quad (5.206)$$

$$\frac{1 + \varepsilon_r}{b_1} = -RK_1[(x_1 + \varepsilon_r) \ln(x_1 + \varepsilon_r) + x_2 \ln x_2 - (1 + \varepsilon_r) \ln(1 + \varepsilon_r)], \quad (5.207)$$

$$\frac{x_1 + \varepsilon_r}{b_2} = -RK_2[\varepsilon_r \ln \varepsilon_r + x_1 \ln x_1 - (x_1 + \varepsilon_r) \ln(x_1 + \varepsilon_r)],$$

$$\frac{1}{b_0} = -RK_0[x_1 \ln x_1 + (1 - x_1) \ln(1 - x_1)],$$

$$K_0 = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}, \quad K_1 = \frac{T_2 T_{1r}}{T_2 - T_{1r}}, \quad K_2 = \frac{T_1 T_r}{T_1 - T_r}. \quad (5.208)$$

## Пример

Рассмотрим азеотропное разделение смеси вода-пиридин [138]. Температуры кипения компонентов: вода  $T_1 = 373$  К, пиридин  $T_2 = 388$  К. В качестве разделяющего агента используем метанол  $T_r = 338$  К, который образует с водой смесь, кипящую при температуре  $T_{1r} = 353$  К при соотношении молей 14:86 [27]. Таким образом, к одному молью смеси вода-пиридин с мольными долями воды  $x_1$  и пиридина  $x_2$  нужно добавить  $\varepsilon_r = 0,16x_1$  моль метанола.

Рассчитаем температурные коэффициенты по формулам (5.208):

$$K_0 = \frac{373 \cdot 388}{388 - 373} = 9648\text{К},$$

$$K_1 = \frac{388 \cdot 353}{373 - 353} = 3913\text{K},$$

$$K_2 = \frac{353 \cdot 338}{353 - 338} = 7954\text{K}.$$

Зафиксируем конкретные значения  $x_1 = 0,51$ ,  $x_2 = 0,49$  [17] и подсчитаем величины, входящие в условия (5.207), принимая  $\varepsilon_r = 0,082$ :

$$\frac{1 + \varepsilon_r}{b_1} = 24231 \text{ Дж}, \quad \frac{x_1 + \varepsilon_r}{b_2} = 15740 \text{ Дж}, \quad \frac{1}{b_0} = 55557 \text{ Дж}.$$

Так как

$$24231 + 15740 = 39971 < 55557,$$

условие целесообразности применения РА выполнено.

Рассмотрим следующую функцию, имеющую смысл экономии энергозатрат на моль смеси при использовании разделяющего агента:

$$E(x_1) = \frac{1}{b_0} - \frac{1 + \varepsilon_r}{b_1} - \frac{x_1 + \varepsilon_r}{b_2}. \quad (5.209)$$

При этом предполагается, что расход РА и все температурные коэффициенты фиксированы. График этой функции изображен на рис. 5.16. Видно, что введение метанола в мольном соотношении 14:86 (массовое соотношение приблизительно 5:18) к воде целесообразно при мольной доле воды в исходной смеси  $x_1 < 0,78$ .

#### **Заключительные замечания**

Таким образом, полученное неравенство определяет целесообразность прямого либо обратного порядка разделения в каскаде из двух колонн ректификации без предположения о доминирующей роли ключевых компонентов. Показано, что порядок разделения в термических системах определяется значениями температурных коэффициентов при той или иной границе разделения. Когда справедлива гипотеза ключевых компонент, то температурный коэффициент легко вычисляется через температуры кипения граничных компонент. Если эта гипотеза не справедлива, температуры в кубе и дефлегматоре приходится вычислять по приведенному выше алгоритму.

При разделении смесей с близкими температурами кипения температурные коэффициенты, а значит, и затраты теплоты могут быть очень велики. В этом случае используют разделительный агент. Уравнения термодинамических балансов могут быть полезны для его выбора.

## **5.8. Термодинамический анализ зонной плавки**

### **Введение**

Процесс зонной плавки [70] представляет собой процесс разделения смеси веществ, находящихся в твердом состоянии. Разделение осуществляется

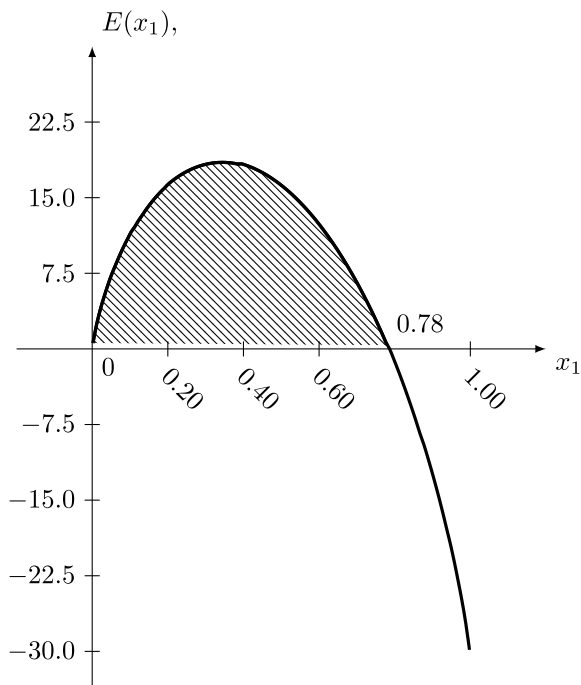


Рис. 5.16. Зависимость экономии энергозатрат от состава смеси при использовании метанола в качестве РА для разделения смеси вода-пиридин. В заштрихованной области использование РА целесообразно

за счет плавления твердой смеси и связано с тем, что равновесное содержание компонентов смеси в расплаве отличается от их содержания в твердом теле. В этом смысле зонная плавка аналогична процессу ректификации [116], в котором разделение осуществляется при контакте жидкости с паром и равновесное содержание легколетучих в паре больше, чем их содержание в контактирующей с паром жидкости. Принципиальная разница между этими процессами в том, что диффузия в твердом теле к границе его с расплавом очень мала, поэтому его приходится плавить, так что при затвердевании концентрация в нем веществ изменяется так, что примесь с меньшей температурой плавления (легкоплавкая) в большем количестве остается в расплаве и твердый стержень обогащается веществом с высокой температурой плавления (тугоплавким). Зона расплава перемещается вдоль твердого стержня, все более обогащаясь легкоплавким компонентом смеси. В результате в некоторой точке состав расплава становится таким, что состав, соответствующий кристаллизации твердой фазы, оказывается сколь угодно близок ее исходному составу. На конечном участке, когда нагреватель выходит за пределы твердой фазы, она обогащается легкоплавким компонентом.

На рис. 5.17 показан профиль концентрации  $c^{in} = c_0$  легкоплавкого

компонента в твердой фазе до начала процесса (равномерный) и после его окончания (одного прохода зоны плавления вдоль стержня)  $c_h$ .

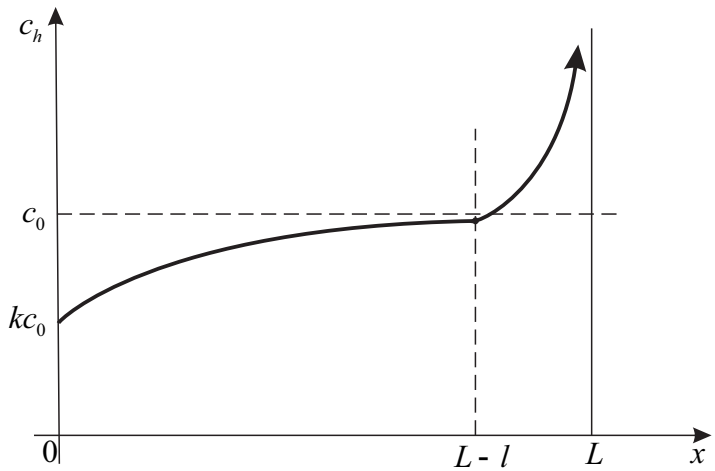


Рис. 5.17. Профили концентраций легкоплавкого компонента в твердой фазе до и после прохода зоны плавления

Так как на реализацию процесса затрачивается тепловая энергия или электрическая, преобразующаяся в тепловую, то по терминологии [20, 191] зонная плавка является термическим процессом разделения, а следовательно, в классе необратимых процессов зависимость ее производительности от затрат теплоты для аппарата конечных размеров представляет собой выпуклую ограниченную сверху функцию, вид которой показан на рис. 5.18.

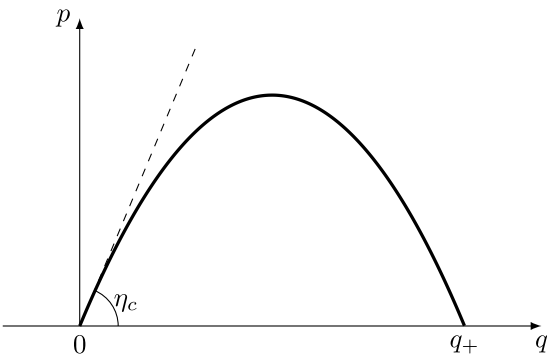


Рис. 5.18. Вид области допустимых режимов для термических систем разделения

Исследованию процесса зонной плавки, расчету его параметров и конструкций посвящено большое число работ (см. [32, 50]). Задача данного параграфа состоит в том, чтобы исследовать методами необратимой термодинамики предельные возможности процесса зонной плавки, найти как зависит множество допустимых режимов от таких параметров, как начальные условия, ширина зоны плавления, скорость ее перемещения, коэффициенты кинетики в уравнениях тепло- и массопереноса и пр.

В первом разделе перечислены принятые допущения и записаны уравнения термодинамических балансов процесса (по веществу, энергии и энтропии). Во втором — исследована зависимость производства энтропии от кинетических и конструктивных факторов. В третьем — получена связь между производительностью процесса и мощностью нагревателя и записаны условия максимальной производительности, найден КПД обратимого процесса  $\eta_c$  и показано, что КПД процесса, соответствующий максимуму производительности, составляет не менее половины обратимого КПД.

## Основные допущения и термодинамические балансы процесса

Будем рассматривать процесс зонной плавки в его простейшей реализации при следующих предположениях:

1. Твердая фаза состоит из двух компонентов и в начальном ее состоянии их концентрация одинакова.
2. Скорость движения нагревателя (зоны плавления)  $v$  и поток теплоты от нагревателя  $q$  постоянны по длине стержня. Концентрация компонентов в расплаве одинакова.
3. Скорость затвердевания достаточно мала для того, чтобы фронт кристаллизации был плоским. Так что образование твердой фазы происходит только на фронте и не возникает изменения давления.
4. Весь поток теплоты отводится через затвердевший стержень, поверхность которого не изменяется при движении фазы расплава, а температура поверхности  $T_-$  близка к постоянной.
5. Рассматриваем один проход зоны расплава вдоль стержня.
6. Средняя теплоемкость стержня не меняется при перераспределении компонентов смеси по его длине.
7. Температуры стержня в начальный момент и после окончания процесса одинаковы, постоянны по длине и равны температуре окружающей среды  $T_0$ .
8. Температура расплава близка к температуре ликвидуса, а температура фронта кристаллизации к температуре солидуса.
9. Общее число молей вещества в зоне расплава не меняется во времени.
10. Расплавленная смесь близка к идеальным растворам.

При этих допущениях запишем уравнения термодинамических балансов процесса, используя обозначения из списка, приведенного в конце работы.

Уравнения материального баланса:

$$\int_0^L [c_0 - c(x, \tau)] dx = 0. \quad (5.210)$$

Уравнения энергетического баланса и баланса по энтропии:

$$q_+ - q_- = 0 \Rightarrow q_+ = q_- = q, \quad (5.211)$$

$$q\tau \left( \frac{1}{T_+} - \frac{1}{T_-} \right) - M(s(\tau) - s_0) + \bar{\sigma} = 0. \quad (5.212)$$

В этих уравнениях обозначено:

$$\bar{\sigma} = \int_0^\tau \int_0^L \sigma(x, t) dx dt, \quad s_0 = \int_0^L s_0(x) dx, \quad s(\tau) = \int_0^L s(\tau, x) dx. \quad (5.213)$$

Исключим из системы (5.211), (5.212)  $q_-$ . Получим:

$$q = \frac{1}{\tau} \left[ \frac{MT_+}{T_+ - T_-} (s_0 - s(\tau)) T_- \right] + \frac{\bar{\sigma}}{\tau} \frac{T_- T_+}{T_+ - T_-}. \quad (5.214)$$

Первое слагаемое в правой части этого выражения, которое обозначим как  $q^0$ , представляет собой затраты теплоты в обратимом процессе зонной плавки, а второе — учитывает такие необратимые факторы, как теплоперенос от нагревателя к стержню, теплоотдача от поверхности стержня к окружающей среде, диффузия тугоплавкого компонента из жидкой фазы в твердую при кристаллизации и легкоплавкого компонента из твердой в жидкую при плавлении. С ростом необратимости при неизменных начальных и конечных параметрах затраты теплоты возрастают.

Разность  $h - T_- s$  для начального и для конечного состояния представляет собой мольную свободную энергию (мольную энергию Гиббса), т.е. химический потенциал  $\mu$  смеси при  $T = T_-$ . При неизменной средней энthalпии разность молярной энтропии, умноженная на  $T_-$ , равна разности химических потенциалов. Химический потенциал смеси равен сумме произведений концентрации компонентов, умноженных на химический потенциал каждого из них. Перепишем выражение для затрат теплоты в форме:

$$q = \frac{1}{\tau} \left\{ \frac{MT_+}{T_+ - T_-} [(\mu(\tau) - \mu(0))] + \bar{\sigma} \frac{T_- T_+}{T_+ - T_-} \right\}. \quad (5.215)$$

Здесь

$$\mu(\tau) - \mu(0) = \int_0^L (\mu(\tau, x) - \mu(0, x)) dx.$$

Каждый из химических потенциалов (для легкоплавкого и тугоплавкого компонентов) имеет вид:

$$\mu_1(T_-, P, c) = \mu_{01}(T_-, P) + RT_- \ln c, \quad (5.216)$$

$$\mu_2(T_-, P, 1 - c) = \mu_{02}(T_-, P) + RT_- \ln(1 - c).$$

Так как первое слагаемое в этих выражениях одинаково в начале и в конце процесса, то разность химических потенциалов для каждого из компонентов равна:

$$\Delta\mu_1(x) = \mu_1(x, \tau) - \mu_1(x, 0) = -RT_- \ln \frac{c(0, x)}{c(\tau, x)}, \quad (5.217)$$

$$\Delta\mu_2(x) = \mu_2(x, \tau) - \mu_2(x, 0) = -RT_- \ln \frac{(1 - c(0, x))}{(1 - c(\tau, x))}.$$

Правая часть равенства (5.215) может быть выражена через состав расплава в начале и в конце процесса как:

$$q\tau = \frac{MT_+}{T_+ - T_-} A + \bar{\sigma} \frac{T_- T_+}{T_+ - T_-}. \quad (5.218)$$

Здесь  $A$  — молярная обратимая работа разделения смеси.

$$A = \int_0^L (c(x)\Delta\mu_1(x) + (1 - c(x))\Delta\mu_2(x)) dx. \quad (5.219)$$

Между характеризующими процесс переменными имеются очевидные связи:

$$\tau = \frac{L}{v}, \quad q = rM \frac{v}{L}. \quad (5.220)$$

## Необратимость процесса

Рассмотрим отдельные составляющие производства энтропии, введя обозначения:

$$\sigma_{q+}, \quad \sigma_{q-} \quad \text{и} \quad \sigma_g \quad (5.221)$$

для производства энтропии при подводе и отводе теплоты и для потока диффузии. При этом примем кинетику теплообмена ньютоновской (тепловой поток пропорционален разности температур), а поток диффузии будем считать пропорциональным разности значений химических потенциалов, соответствующих рабочей и равновесной концентрациям компонентов.

Поток теплоты от нагревателя к зоне расплава и соответствующее ему производство энтропии равны:

$$q = q = \alpha_+(T_+ - T_L), \quad \sigma_{q+} = q_+ \left( \frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_+} \right) = \frac{q^2}{\alpha_+ T_+ T_L}. \quad (5.222)$$

Аналогично поток теплоты, отводимый от зоны расплава:

$$q = q_- = \alpha_-(T_- - T_0). \quad (5.223)$$

Откуда эффективная температура поверхности:

$$T_-(q) = T_0 + \frac{q}{\alpha_-}. \quad (5.224)$$

Производство энтропии:

$$\sigma_{q-} = \frac{q^2}{\alpha_- T_0 T_-(q)}. \quad (5.225)$$

Массообмен между зоной расплава и твердой фазой состоит из двух потоков: потока плавления  $g_0$  и потока кристаллизации  $g_c$ . Поток плавления:

$$g_0 = \frac{Mv}{L} = \frac{q}{r}, \quad (5.226)$$

это поток жидкой фазы, образующийся из исходной твердой фазы при движении зоны расплава.

Поток кристаллизации  $g_c$ , пропорционален движущей силе процесса диффузии

$$Z = \frac{\mu(c_h, T_S) - \mu(c_l k^0, T_S)}{T_S} = R \ln(c_h / k^0 c_l). \quad (5.227)$$

Здесь  $T_S$  — температура солидуса (зоны кристаллизации), зависящая от концентрации  $c_h$  легкоплавкого компонента в твердой фазе,  $k^0 < 1$  — равновесный коэффициент распределения.

Поток кристаллизации  $g_c(x) = \alpha_d Z$  с учетом допущения о постоянстве числа молей смеси в зоне расплава для  $0 \leq x \leq (L - l)$  равен  $g_0$ , откуда

$$c_h(x) = k^0 c_l(x) \exp \frac{g_0}{\alpha_d R} = k c_l(x). \quad (5.228)$$

С учетом (5.226) коэффициент распределения с учетом необратимости процесса кристаллизации (необратимый) равен:

$$k = k^0 \exp \frac{g_0}{\alpha_d R} = k^0 \exp \frac{Mv}{\alpha_d LR}, \quad k^0 < k < 1. \quad (5.229)$$

Это условие накладывает ограничение на скорость движения зоны расплава:

$$v < \frac{R\alpha_d L}{M} \ln \frac{1}{k^0}. \quad (5.230)$$

При  $(L - l) < x \leq L$  величина  $g_0 = 0$ , и процесс удовлетворяет условиям «нормальной кристаллизации» (см. ниже).

Концентрация легкоплавкого компонента в зоне расплава с учетом ее однородности подчиняется уравнению, вытекающему из условия материального баланса:

$$\frac{dc_l}{dt} \frac{Ml}{L} = g_0(c_0 - c_h). \quad (5.231)$$

С учетом того, что  $t = x/v$ , а  $g_0$  удовлетворяет равенству (5.226) получим, переходя от  $dt$  к  $dx$ :

$$\frac{dc_l}{dx} = \frac{1}{l}(c_0 - c_h(x)) = \frac{1}{l}(c_0 - k c_l(x)). \quad (5.232)$$

В начальный момент состав расплава равен начальному составу твердой фазы, так что  $c_l(0) = c_0$ .

Решение уравнения (5.232) имеет вид (см. [132]):

$$c_l(x) = \frac{c_0}{k} - c_0 \left( \frac{1}{k} - 1 \right) \exp - \frac{kx}{l}. \quad (5.233)$$

Соответственно

$$c_h(x) = c_0 - c_0 (1 - k) \exp - \frac{kx}{l}, \quad 0 \leq x \leq (L - l). \quad (5.234)$$

Производство энтропии, связанное с потоком кристаллизации, равно:

$$\sigma_g = gZ = \frac{g_0^2}{\alpha_d} = \frac{L - l}{L} \frac{q^2}{r^2 \alpha_d}, \quad 0 \leq x \leq (L - l). \quad (5.235)$$

На заключительной стадии процесса, когда  $x$  меняется от  $L - l$  до  $L$ , поток плавления  $g_0 = 0$ . Общее количество легкоплавкой примеси в расплаве равно

$$c_l(L - l) \frac{Ml}{L} \quad (5.236)$$

и при дальнейшем перемещении зоны плавления оно на этом участке остается постоянным. Так что для любого  $x > L - l$ , опуская множитель  $\frac{M}{L}$ , имеем на заключительном участке:

$$c_l(x)(L - x) + \int_{L-l}^x c_h(y) dy = l c_l(L - l). \quad (5.237)$$

Заменяем в этом выражении  $c_h = k c_l$  и продифференцируем по  $x$ . Получим дифференциальное уравнение с разделяющимися переменными:

$$\frac{dc_l(x)}{dx} (L - x) - c_l(x) + k c_l(x) = 0 \rightarrow \frac{dc_l}{c_l} = (1 - k) \frac{dx}{L - x}. \quad (5.238)$$

Общее решение этого уравнения:

$$\ln c_l(x) = -\ln(L - x)^{1-k} + \ln C \rightarrow c_l(x) = \frac{C}{(L - x)^{1-k}}. \quad (5.239)$$

Произвольную постоянную  $C$  найдем из условия равенства при  $x = L - l$  концентрации, вычисленной по формуле (5.239), и концентрации, вычисленной по формуле (5.234). Получим:

$$C = l^{1-k} \left[ \frac{c_0}{k} - c_0 \left( \frac{1}{k} - 1 \right) \exp - \frac{k(L - l)}{l} \right]. \quad (5.240)$$

Выражения (5.239), (5.240) уточняют приближенные зависимости, полученные в [23].

Движение зоны расплава, а значит, и поток кристаллизации на заключительном участке происходит с той же скоростью, что и на начальном, поэтому будем предполагать, что производство энтропии на этом отрезке близко к выражению (5.235), так что множитель  $\frac{L - l}{L}$  в правой части этого равенства можно заменить единицей.

## Область допустимых режимов процесса зонной плавки

Выше при расчете необратимости процесса мы предполагали температуру твердой фазы и ее поверхности при отводе теплоты одинаковой. Это допущение об однородности твердой фазы приводит к тому, что производство энтропии, возникающее из ее фактической неоднородности, не учитывается. Поэтому полученная ниже связь между производительностью процесса и затратами теплоты является верхней оценкой производительности – границей множества допустимых режимов зонной плавки.

В качестве производительности процесса зонной плавки может быть принято произведение молярной работы разделения смеси на число молей твердой фазы, полученное в единицу времени,  $p = \frac{AM}{\tau}$ . Воспользовавшись уравнением (5.218), запишем связь производительности с затратами энергии  $q$ . Получим:

$$p = \eta_c(T_-)q - T_-(\sigma_{q+} + \sigma_{q-} + \sigma_g). \quad (5.241)$$

Здесь  $\eta_c(T_-) = \frac{T_+ - T_-}{T_+}$  – величина, по форме напоминающая КПД Карно, температура поверхности стержня может быть выражена через температуру окружающей среды и поток подводимого/отводимого тепла как  $T_- = T_0 + \frac{q}{\alpha_-}$ , производство энтропии соответствует выражениям (5.222), (5.225), (5.235).

После подстановки этих выражений и зависимости  $T_-(Q)$  в (5.241) получим связь  $p(q)$  в форме полинома третьей степени:

$$p(q) = bq - a_1q^2 - a_2q^3, \quad (5.242)$$

где характеристические коэффициенты связаны с параметрами процесса как:

$$b = \frac{T_+ - T_0}{T_+}, \quad (5.243)$$

$$a_1 = \frac{T_0}{\alpha_d r^2} + \frac{T_0}{T_L T_+ \alpha_+} + \frac{1}{T_0 \alpha_-} + \frac{1}{T_+ \alpha_d}, \quad (5.244)$$

$$a_2 = \frac{1}{\alpha_-} \left( \frac{1}{\alpha_d r^2} + \frac{1}{T_L T_+ \alpha_+} \right). \quad (5.245)$$

Все характеристические коэффициенты положительны, коэффициент  $a_2$  стремится к нулю при интенсивном охлаждении стержня, когда разница между  $T_-$  и  $T_0$  мала. Коэффициент  $b$  представляет собой обратимый КПД процесса, а коэффициенты  $a_1, a_2$  характеризуют его необратимость.

Вторая производная функции  $p(q)$  равна

$$\frac{d^2 p}{dq^2} = -2a_1 - 6a_2 q < 0,$$

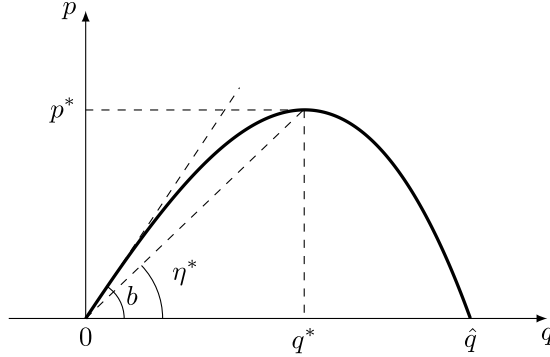


Рис. 5.19. Граница области реализуемости процесса зонной плавки и ее параметризация.

так что зависимость производительности процесса от затрат энергии выпукла вверх и имеет единственный максимум в точке стационарности. Величина  $q^*$ , в которой этот максимум достигается, является положительным корнем квадратного уравнения:

$$3a_2q^2 + 2a_1q - b = 0. \quad (5.246)$$

Он равен

$$q^* = \frac{\sqrt{3ba_2 + a_1^2} - a_1}{3a_2}. \quad (5.247)$$

Соответствующая этим затратам теплоты максимальная производительность равна:

$$p^* = \frac{2}{27a_2^2} \left[ (3ba_2 + a_1^2) \sqrt{3ba_2 + a_1^2} - a_1^3 - \frac{9}{2}a_1a_2b \right]. \quad (5.248)$$

КПД в точке максимальной производительности равен

$$\eta^* = \frac{p^*}{q^*} = \frac{2 \left[ (3ba_2 + a_1^2) \sqrt{3ba_2 + a_1^2} - a_1^3 - \frac{9}{2}a_1a_2b \right]}{9a_2(\sqrt{3ba_2 + a_1^2} - a_1)}. \quad (5.249)$$

Как было сказано выше, построенная зависимость представляет собой оценку сверху для производительности зонной плавки. Крайней правой точкой границы, когда производительность из-за влияния необратимости обращается в нуль, является точка на оси абсцисс:

$$\hat{q} = \frac{\sqrt{4ba_2 + a_1^2} - a_1}{2a_2}. \quad (5.250)$$

Граница области реализуемости и ее характерные точки изображены на рис. 5.19.

В том случае, когда коэффициент теплоотдачи  $\alpha_-$  от поверхности стержня к окружающей среде велик, а значит, коэффициент  $a_2$  в (5.242) близок к нулю, максимум производительности, величина  $q_0$ , в которой он достигается, и КПД, соответствующий максимальной производительности, равны:

$$p_0^* = \frac{b^2}{4a_1}, \quad q_0^* = \frac{b}{2a_1}, \quad \eta_0^* = \frac{p_0^*}{q_0^*} = b/2. \quad (5.251)$$

При этом справедливы неравенства:

$$p_0^* > p^*, \quad q_0^* > q^*, \quad \eta^* > \eta_0^* = b/2, \quad (5.252)$$

так что параметры, вычисленные по формулам (5.251), могут служить оценками для величин, найденных по более сложным формулам (5.247), (5.248). Это касается особенно КПД, соответствующего максимуму производительности, так как его оценка снизу, равная  $b/2$ , не зависит от необратимых факторов и определяется только температурами подвода теплоты и окружающей среды.

Докажем последнее из неравенств в (5.252).

С введением обозначения

$$t = \sqrt{3ba_2 + a_1^2}$$

это неравенство можно переписать в форме:

$$4(t^3 - a_1^3 - 9/2a_1a_2b)) > 9a_2bt(t - a_1). \quad (5.253)$$

После приведения подобных членов оно сводится к неравенству

$$4(t^3 - a_1^3) + 9a_2b(t - a_1) > 0. \quad (5.254)$$

Так как все переменные в левой части этого неравенства положительны и  $t > a_1$ , то оно справедливо, а значит, верно и условие (5.252).

## Заключительные замечания

Исследованы с применением методов необратимой термодинамики предельные возможности процесса зонной плавки. Получены условия его минимальной необратимости при фиксированной производительности и построена граница области допустимых режимов. Показано, что эта граница может быть параметризована полиномом третьей степени и найдена связь этих коэффициентов с параметрами процесса (записаны выражения для обратимого КПД и КПД, соответствующего максимуму производительности). Доказано, что КПД необратимого процесса зонной плавки, соответствующий его максимальной производительности, не может быть меньше половины КПД обратимого процесса.

## 5.9. Многоступенчатые системы, разделение изотопов

Во многих случаях процесс разделения реализуется в системе последовательных взаимосвязанных ступеней. На каждой ступени поступающий в нее поток смеси разделяют на поток, обогащенный целевым компонентом, и обедненный целевым компонентом.

Если поток сырья подается на вход такой многоступенчатой системы, то обогащенный поток, поступающий на каждую следующую ступень, уменьшается и производительность системы по потоку с заданной концентрацией целевого компонента окажется очень мала. А его концентрация в отходящих обедненных потоках будет превышать концентрацию в сырье. Поэтому обедненный поток после каждой ступени поступает в рецикл, а поток сырья подается не на начальную, а на промежуточную ступень каскада. Структура такой многоступенчатой системы показана на рис.5.20.

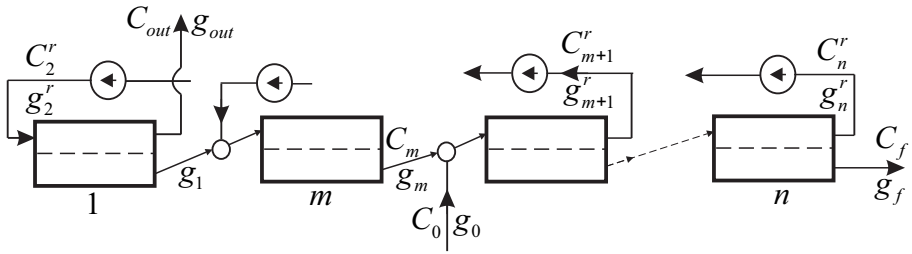


Рис. 5.20. Структура многоступенчатой механической системы разделения

Будем предполагать заданными составы  $C^0, C_f, C_{out}$ , а значит, и *степени обогащения*  $x(C) = \frac{C}{1-C}$  — отношения концентрации целевого компонента к концентрации оставшегося компонента в бинарной смеси, для потока сырья и выходных потоков.

Условия минимума диссипации требуют, чтобы потоки, смешивающиеся в точке подачи сырья и в точках ввода рециркулирующих потоков, имели одинаковый состав (*условие однородности смешения*). Для бинарных смесей это требование можно выполнить точно, а для многокомпонентных лишь приближенно.

Запишем уравнения материального баланса для  $j$ -ой ступени с учетом условия однородности смешения :

$$g_j + g_j^r = g_{j-1} + g_{j+1}^r, \quad g_j C_j + g_j^r C_{j-2} = (g_{j-1} + g_{j+1}^r) C_{j-1}, \quad (5.255)$$

$$C_{j-1} = C_{j+1}^r, C_m = C_{m+2}^r = C^0, \quad j = 2, \dots, m, m+2, \dots, n-1,$$

где  $C$  — концентрация целевого компонента.

Питание вводится в систему между ступенями  $m$  и  $m+1$ , обедненный поток (отвал) выводится после первой ступени, а целевой обогащенный по-

ток после  $n$ -ой ступени. Подобно ректификации секцию системы, предшествующую вводу питания, называют исчерпывающей, а секцию за вводом питания — укрепляющей.

Из условий (5.255) для исчерпывающей секции вытекают рекуррентные соотношения:

$$g_{j+1}^r = g_j^r \frac{C_j - C_{j-2}}{C_j - C_{j-1}} - g_{j-1}, \quad g_j = g_j^r \frac{C_{j-1} - C_{j-2}}{C_j - C_{j-1}} \quad (5.256)$$

с краевыми условиями для  $j = 1$ :

$$g_{j-1} = 0, \quad C_j^r = C_{out}, \quad g_j^r = g_{out} = (1 - \gamma)g_0.$$

Здесь  $\gamma$  — отношение целевого обогащенного потока к потоку сырья.

С учетом этих условий получим:

$$g_2^r = g_{out} \frac{C_1 - C_{out}}{C_1 - C_2^r}, \quad g_1 = g_{out} \frac{C_2^r - C_{out}}{C_1 - C_2^r}. \quad (5.257)$$

Для укрепляющей секции из (5.256) следует:

$$g_j^r = g_j \frac{C_j - C_{j-1}}{C_{j-1} - C_{j-2}}, \quad g_{j-1} = g_j^r \frac{C_j - C_{j-2}}{C_j - C_{j-1}} - g_{j+1}^r. \quad (5.258)$$

Краевые условия для  $j = n$ :  $C_n = C_f, g_n = g_f = \gamma g_0, g_{n+1}^r = 0$ , откуда

$$g_n^r = g_f \frac{C_f - C_{n-1}}{C_{n-1} - C_{n-2}}, \quad g_{n-1} = g_f \frac{C_f - C_{n-2}}{C_{n-1} - C_{n-2}}. \quad (5.259)$$

В качестве показателя разделительной способности ступени используют коэффициент разделения, равный отношению степеней обогащения на выходе и на входе ступени  $\alpha_j = \frac{x_j}{x_{j-1}}$ . Его считают для каждой ступени одинаковым и при этом условии ищут конфигурацию системы.

Концентрация однозначно зависит от степени обогащения:

$$C(x_j) = \frac{x_j}{1 + x_j}, \dots, C(\alpha^\nu x_j) = \frac{\alpha^\nu x_j}{1 + \alpha^\nu x_j}, \dots \quad (5.260)$$

### Распределение площади мембран или числа единичных аппаратов между отдельными ступенями

Так как потоки и составы продуктов разделения меняются от ступени к ступени, то и площадь мембран должна изменяться. Практически изменяют число параллельно включенных единичных аппаратов (центрифуг) на каждой ступени разделения.

Выразим производство энтропии  $\sigma_j$  на каждой ступени через потоки, концентрации компонентов и коэффициенты массопереноса. При этом будем предполагать, что для целевого компонента на каждой ступени коэффициент массопереноса равен

$$\bar{K}_{1j} = S_j k_1, \quad \bar{K}_{2j} = S_j k_2,$$

где  $k_1, k_2$  — удельные коэффициенты массообмена по каждому компоненту, а  $S_j$  — площадь мембраны или число стандартных единичных аппаратов (центрифуг) на  $j$ -ой ступени. Тогда для потока, пропорционального разности химических потенциалов, как показано выше, производство энтропии можно выразить через величину потоков как:

$$\sigma_j = \frac{g_j^2}{S_j} \left[ \frac{C_j^2}{k_1} + \frac{(1 - C_j)^2}{k_2} \right]. \quad (5.261)$$

Для сокращения записи введем обозначение для «квадрата приведенного потока»:

$$M_j = g_j^2 \left[ \frac{C_j^2}{k_1} + \frac{(1 - C_j)^2}{k_2} \right] \quad (5.262)$$

и решим задачу о таком распределении суммарной поверхности или суммарного количества единичных аппаратов  $S$  между ступенями, для которого:

$$\sigma = \sum_j \sigma_j = \sum_j \frac{M_j}{S_j} \rightarrow \min / \sum_j S_j = S. \quad (5.263)$$

Функция Лагранжа этой задачи

$$L = \sum_j \left( \frac{M_j}{S_j} + \lambda S_j \right).$$

Из условий ее стационарности получим:

$$S_j^* = S \frac{\sqrt{M_j}}{\sum_{\nu=1}^n \sqrt{M_\nu}}, \quad \frac{S_j^*}{S_{j-1}^*} = \sqrt{\frac{M_j}{M_{j-1}}} \quad j = 1, \dots, n. \quad (5.264)$$

После подстановки условий (5.264) в выражение для производства энтропии (5.263) получим:

$$\sigma^* = \frac{1}{S} \left( \sum_j \sqrt{M_j} \right)^2. \quad (5.265)$$

Таким образом, для постоянного для всех ступеней показателя раздельной способности надо выразить расходы и концентрации, входящие в выражение для  $M_j$ , через заданные концентрации выходных потоков и величину потока питания и подставить в формулу (5.265).

## Расчетные формулы для фиксированного коэффициента разделения

В этом случае число ступеней до точки ввода питания и общее число ступеней равны:

$$m = \frac{\ln x_0(C^0) - \ln x_{out}(C_{out})}{\ln \alpha} - 1, \quad n = \frac{\ln x_f(C_f) - \ln x_{out}(C_{out})}{\ln \alpha} - 1. \quad (5.266)$$

Для расчета потоков на каждой ступени в формулы (5.257), (5.256), (5.258) подставляют концентрации

$$C_j = C(\alpha^{j+1}x_{out}), \quad C_j^r = C(\alpha^{j-1}x_{out}), \quad C_{j-1} = C_{j+1}^r = C(\alpha^j x_{out}). \quad (5.267)$$

При  $j = m$   $C(\alpha^{m+1}x_{out}) = C^0$ , а при  $j = n$   $C(\alpha^{n+1}x_{out}) = C_f$ .

**Пример.** Пусть

$$C^0 = 0.007, \quad C_{out} = 0.001, \quad C_f = 0.04,$$

$$\alpha = 1.09, \quad g_0 = 1.0 \text{ моль/сек}, \quad T = 323 \text{ К}.$$

Удельные коэффициенты массообмена  $k_1 = 1.05$ ,  $k_2 = 0.95$ . Их размерность равна  $\frac{\text{моль}^2 \text{К}}{\text{Дж сек М}^2}$ . Суммарная площадь контакта равна  $S = 100 \text{ м}^2$ .

По формулам (5.266), (5.267) получим с округлением до большего целого числа:

$$m = 22, n = 43, \gamma = 0.154.$$

Степень обогащения, концентрации и поток на выходе первой ступени по формулам (5.256), (5.258) равны:

$$x_{out} = 0.001001, \quad C_2^r = C(x_{out}\alpha) = 0.001089, \quad C_1 = C(x_{out}\alpha^2) = 0.001188,$$

$$g_1 = 0.846 \frac{C(x_{out}\alpha) - C_{out}}{C(x_{out}\alpha^2) - C(x_{out}\alpha)} = 0.776 \text{ моль/сек}.$$

По формуле (5.262) найдем «квадрат приведенного потока», который через формулу (5.264) определяет распределение поверхности между ступенями:

$$M_1 = 0.776^2 \left( \frac{0.001188^2}{1.05} + \frac{(1 - 0.001188)^2}{0.95} \right) = 0.632.$$

Результаты расчета для всех ступеней приведены в табл. 3. Оптимальное распределение площадей контакта изображено на рис. 5.21. Суммарное производство энтропии равно (5.265):

$$\sigma^* = 341.91 \text{ Вт/К}.$$

Обратимую работу разделения моля смеси можно посчитать по формуле (5.15):

$$\begin{aligned} \Delta A_0 = & 8.31 \cdot 323 \cdot (0.154 \cdot 0.04 \cdot \ln(0.04) + 0.154 \cdot (1 - 0.04) \cdot \ln(1 - 0.04) + \\ & + (1 - 0.154) \cdot 0.001 \cdot \ln(0.001) + (1 - 0.154) \cdot (1 - 0.001) \cdot \ln(1 - 0.001) - \\ & - 0.007 \cdot \ln(0.007) - (1 - 0.007) \cdot \ln(1 - 0.007) = 24.64 \text{ Дж/моль}, \end{aligned}$$

откуда обратимая мощность:

$$p_0 = \Delta A_0 g = 24.64 \text{ Вт}.$$

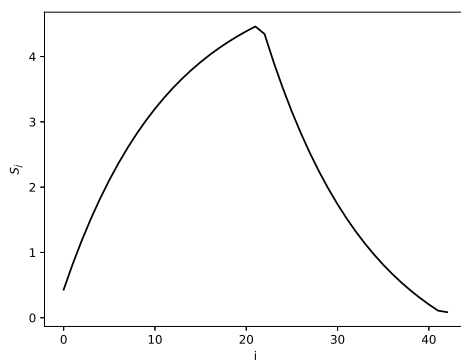


Рис. 5.21. Оптимальное распределение площадей контакта между ступенями.

Необратимые затраты мощности равны:

$$T\sigma^* = 323 \cdot 341.91 = 110.435 \text{ кВт.}$$

Они в 4480 раз больше обратимых, что подтверждается проведенным выше в этой главе анализом необратимого разделения «бедных смесей».

Таблица 5.3. Результаты расчета оптимального каскада.

$j$	$x_j$	$C_j$	$g_j$	$M_j$	$S_j^*$
1	0.001189	0.001188	0.78	0.63	0.43
2	0.001296	0.001295	1.49	2.33	0.83
3	0.001413	0.001411	2.14	4.83	1.19
4	0.001540	0.001538	2.74	7.92	1.52
5	0.001679	0.001676	3.29	11.42	1.83
6	0.001830	0.001827	3.80	15.19	2.11
7	0.001995	0.001991	4.26	19.13	2.37
8	0.002174	0.002169	4.69	23.14	2.60
9	0.002370	0.002364	5.08	27.16	2.82
10	0.002583	0.002576	5.44	31.14	3.02
11	0.002815	0.002808	5.77	35.03	3.20
12	0.003069	0.003059	6.07	38.80	3.37
13	0.003345	0.003334	6.35	42.44	3.52
14	0.003646	0.003633	6.61	45.93	3.67
15	0.003974	0.003959	6.84	49.26	3.80
16	0.004332	0.004313	7.06	52.42	3.92
17	0.004722	0.004700	7.26	55.42	4.03
18	0.005147	0.005120	7.44	58.26	4.13
19	0.005610	0.005579	7.61	60.93	4.22
20	0.006115	0.006078	7.76	63.45	4.31
21	0.006665	0.006621	7.91	65.81	4.39
22	0.007265	0.007213	8.04	68.04	4.46

$j$	$x_j$	$C_j$	$g_j$	$M_j$	$S_j^*$
23	0.007919	0.007857	7.83	64.57	4.35
24	0.008632	0.008558	7.05	52.37	3.91
25	0.009409	0.009321	6.34	42.30	3.52
26	0.010255	0.010151	5.68	34.01	3.15
27	0.011178	0.011055	5.08	27.19	2.82
28	0.012184	0.012038	4.53	21.60	2.51
29	0.013281	0.013107	4.02	17.04	2.23
30	0.014476	0.014270	3.56	13.33	1.97
31	0.015779	0.015534	3.13	10.32	1.74
32	0.017199	0.016908	2.74	7.89	1.52
33	0.018747	0.018402	2.38	5.95	1.32
34	0.020434	0.020025	2.05	4.41	1.14
35	0.022273	0.021788	1.74	3.20	0.97
36	0.024278	0.023703	1.46	2.25	0.81
37	0.026463	0.025781	1.21	1.53	0.67
38	0.028845	0.028036	0.97	0.99	0.54
39	0.031441	0.030482	0.75	0.60	0.42
40	0.034271	0.033135	0.55	0.32	0.31
41	0.037355	0.036010	0.37	0.14	0.20
42	0.040717	0.039124	0.20	0.04	0.11
43	0.044381	0.042495	0.15	0.02	0.09

# ПРИЛОЖЕНИЕ

## Методы оптимизации

В приложении очень кратко и очень нестрого изложены методы решения задач оптимизации, которые были использованы в основном тексте. В большинстве случаев этих сведений достаточно для понимания хода решения изложенных в книге задач.

### **Экстремум функции нескольких переменных**

Для простоты размерность вектора  $x$  в функции  $f_0(x)$  будем считать равной двум, что позволит читателю мобилизовать свое пространственное воображение.

Экстремумом (максимумом или минимумом) функции  $f_0(x)$ , определенной на множестве  $x \in D$ , называют такое значение  $x^*$ , для которого значение функции не меньше (для минимума — не больше), чем для любого другого допустимого значения аргумента. Далее для определенности будем иметь в виду максимум.

Если функция гладкая и искомый экстремум не лежит на границе  $D$ , то в точке экстремума любое сколь угодно малое изменение  $x$  не увеличивает ее значения, а это значит, что ее частные производные по составляющим этого вектора равны нулю. Используют вектор  $\Delta f_0$  градиента функции, составляющими которого являются ее частные производные  $\frac{\partial f_0}{\partial x_i}$ ,  $i = 1, 2$ . Так что в точке экстремума гладкой функции, лежащей внутри  $D$ , ее градиент равен нулю.

На границе множества  $D$  мы можем сравнивать значение функции в точке  $x^*$  только с внутренними точками, в этом случае условия экстремума приводят к неравенствам, смысл которых в том, что на любом допустимом направлении (ведущим внутрь  $D$ ) функция не увеличивается (условия локальной неувлучшаемости). Ясно, что условия, основанные на локальной вариации предполагаемого решения, лишь необходимы. Им может удовлетворять много элементов  $D$ , один из которых — искомое решение.

Исключение — функция, имеющая единственную точку экстремума. Если она такова, что отрезок, соединяющий две любые точки, лежащие на поверхности  $f_0(x)$ , находится ниже этой поверхности (функция выпукла вверх), то условия локальной неувлучшаемости достаточны и определяют искомое решение. В свою очередь, для выпуклости функции одной

переменной достаточно отрицательности ее второй производной. Для большей размерности  $x$  условия выпуклости связаны со свойствами квадратной матрицы, составленной из вторых производных, размерность которой равна размерности  $x$ .

Наряду с градиентом функцию характеризуют ее линиями уровня, которые выделяют на множестве  $D$  точки, удовлетворяющие уравнению

$$f_0(x) = C,$$

где  $C$  — некоторая скалярная константа. Функция может иметь одну или несколько точек максимума. В последнем случае значения функции в этих точках одинаковы и равны максимальному значению  $f_0^*$ .

Примером линий уровня являются тропинки, которые вытаптывают овцы, пасущиеся на склоне холма. Градиент указывает направление наискорейшего подъема и путь по нему от одной линии уровня до другой, соответствующей несколько большему значению  $C$ , самый короткий. Так что в каждой точке этот вектор нормален к линии уровня.

Таким образом, для определения максимума функции нескольких переменных нужно:

- найти все точки ее локальной неувлучшаемости, решив систему уравнений, вытекающих из равенства нулю градиента, или систему неравенств, если экстремум может лежать на границе, вычислить значения функции в этих точках и выбрать из них точку максимума  $x^*$ ;

- либо решать многократно уравнения для линий уровня, увеличивая  $C$  до тех пор, пока эта линия не превратится в одну или несколько изолированных точек. Ясно, что первый путь требует гораздо меньших вычислительных усилий.

**Условный максимум функции.** В этой задаче множество допустимых решений наряду с ограничениями, наложенными на все или некоторые составляющие  $x$  автономно, содержит связывающее их условие вида  $f(x) = 0$ . Функция  $f$  может быть векторной, но мы для простоты рассмотрим далее скалярный случай, предполагая эту функцию гладкой.

Для решения этой задачи Лагранж предложил следующую процедуру.

- Записать функцию Лагранжа, имеющую вид

$$L(x, \lambda) = f_0(x) + \lambda f(x).$$

- Искать ее безусловный максимум  $x^*$  на множестве, выделяемом только ограничениями на составляющие вектора  $x$ . Этот максимум будет зависеть от *неопределенного множителя Лагранжа*  $\lambda$ .

- Решить относительно  $\lambda$  уравнение

$$f[x^*(\lambda)] = 0. \quad (\text{П.1})$$

Если такое значение  $\lambda = \lambda^*$  найдено, то второе слагаемое в функции Лагранжа равно нулю, а первое максимально, так что  $x^*(\lambda^*)$  — искомое решение.

У этой схемы есть два спорных момента.

Во-первых, уравнение (П.1) не обязательно имеет действительный корень.

Во-вторых, может оказаться, что множество, выделяемое условием

$$f(x) = 0,$$

представляет собой не линию, а одну или несколько изолированных точек, т.е. функция  $f(x)$  имеет максимальное либо минимальное значение, равное нулю. В последнем случае решение называют вырожденным. Оно в случае единственности экстремума  $f(x)$  вообще не зависит от  $f_0$ .

Факт существования множителя  $\lambda$  означает, что в точке искомого решения градиенты  $f_0$  и  $f$  лежат на одной прямой, ведь, умножая вектор на скаляр, мы можем получить только вектор, лежащий с ним на одной прямой. Таким образом, множитель  $\lambda$  существует в точке  $x^*$ , если в этой точке

$$\Delta L = \Delta f_0 + \lambda \Delta f = 0. \quad (\text{П.2})$$

То есть в точке  $x^*$  функция Лагранжа стационарна, а линии уровня функций  $f_0$  и  $f$  касаются друг друга. Это действительно так, ведь условие  $f(x) = 0$  представляет собой линию уровня функции  $f(x)$  и в точке, где эта линия достигает максимальной высокой линии уровня  $f_0(x)$ , она ее касается.

Поэтому ищут все точки стационарности функции Лагранжа  $x^0(\lambda)$  и решают уравнение (П.1) не для всех точек максимума, а для всех точек стационарности. В этом случае для невырожденного решения  $\lambda$  найдется.

Вырождено ли решение, заранее неизвестно, поэтому обычно предполагают, что оно не вырождено и только в том случае, когда возникает сомнение, ищут экстремальные точки системы связей. Для скалярной функции  $f$  проверяют, нет ли у нее экстремумов, в которых ее значение равно нулю. Функцию Лагранжа записывают в более общей форме

$$L = \lambda_0 f_0(x) + \lambda f(x),$$

считая, что множитель  $\lambda_0$  может принимать два значения: единица в невырожденном и ноль в вырожденном случае, для каждого случая определяют точки стационарности  $L$ , одна из которых является искомым решением.

Таким образом, если точка  $x^*$  является оптимальным решением задачи условного максимума и функции  $f_0(x)$  и  $f(x)$  гладкие, то найдутся такие множители Лагранжа, для которых функция Лагранжа  $L$  в этой точке стационарна.

На рис. П.1 показаны линии уровня функций двух переменных  $f_0(x)$  и  $f(x)$ . Решение  $x^*$  является вырожденным.

Отметим, что в граничных точках множества  $D$  и в случае, когда ограничение имеет форму неравенства вида  $f(x) \geq 0$ , условия стационарности заменяют, как и для задачи безусловного максимума, условиями локальной неухудшаемости функции Лагранжа. Они будут использованы в следующем разделе.

Если бы можно было априори гарантировать существование действительного корня уравнения (П.1), в котором  $x^*(\lambda)$  — точка максимума  $L$ , то

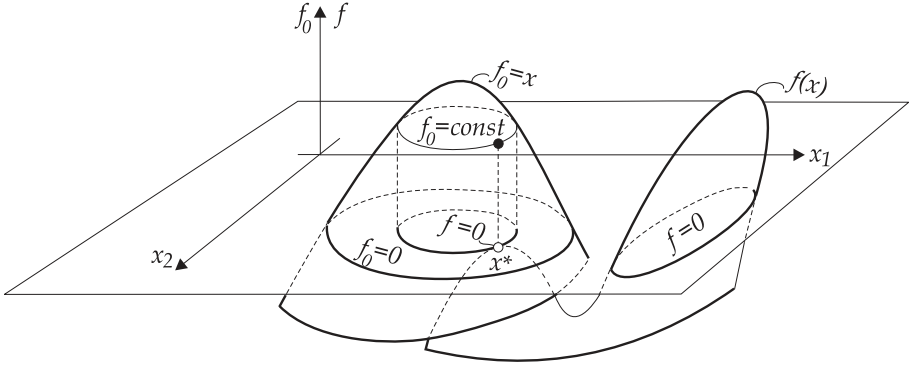


Рис. П.1. Пример расположения линий уровня функций  $f_0(x)$  и  $f(x)$  в случае вырожденного решения

можно было бы отказаться от требования гладкости функций  $f_0, f$ , находить решение с использованием процедуры Лагранжа и в том случае, когда  $x$  может принимать, например, целочисленные значения. Это очень заманчиво, но возможно лишь при переходе от задачи условной оптимизации к ее усредненной постановке.

**Усредненная оптимизация и принцип максимума.** В некоторых задачах ищется максимум не функции  $f_0(x)$ , а ее среднего значения:

$$\overline{f_0(x)} = \int_{x \in V} P(x) f_0(x) dx \quad (\text{П.3})$$

при усредненных ограничениях вида

$$\overline{f(x)} = \int_{x \in V} P(x) f(x) dx, \quad P(x) \geq 0, \quad \int_{x \in V} P(x) dx = 1. \quad (\text{П.4})$$

Множество  $V$  представляет собой все значения  $x$ , удовлетворяющие ограничениям, наложенным на составляющие этого вектора автономно. Оно шире множества  $D$ , которое было допустимо в задачах условного максимума.

Решением усредненной задачи (П.3), (П.4) условной оптимизации является не вектор  $x$ , а функция меры  $P(x)$ , которую можно понимать как плотность распределения значений  $x$ . Если этот вектор принимает только одно значение  $x^*$ , то функция  $P(x)$  равна функции Дирака  $\delta(x - x^*)$ , сосредоточенной в точке  $x^*$ .

Функция Дирака равна нулю всюду, кроме той точки, в которой она сосредоточена, интеграл от нее равен единице и для любой непрерывной функции  $W(x)$ :

$$\int_{x \in V} \delta(x - x^*) W(x) dx = W(x^*). \quad (\text{П.5})$$

Так что если априори считать, что решение усредненной задачи ищется в классе  $\delta$ -функций, то усредненная задача превращается в задачу условной оптимизации.

В действительности, оптимальный вид функции меры может быть иным, так что множество допустимых решений в усредненной задаче шире, чем в задаче без усреднения, а значит, максимум среднего значения критерия не меньше, чем условный максимум  $f_0(x)$ . Если он строго больше, говорят, что переход к усредненной задаче эффективен.

Самый простой усредненной задачей является задача о максимуме среднего значения функции  $f_0(x)$  при условии, что среднее значение аргумента задано:

$$\bar{x} = \int_{x \in V} P(x) x dx = x^0. \quad (\text{П.6})$$

В задаче без усреднения такая постановка не имеет смысла, надо просто подставить  $x^0$  в  $f_0(x)$ .

В усредненной задаче для некоторых значений  $x^0$  среднее значение функции  $\overline{f_0(x)}$  может быть больше, чем  $f_0(x^0)$ . Например, функция  $f_0(x) = 1$  при  $x = 0$  и  $x = 1$ , а для остальных значений аргумента равна нулю. Значение  $x^0 = 0,5$ . Выбрав в усредненной задаче  $P(x) = 0,5(\delta(x) + \delta(x-1))$ , получим, что среднее значение функции в точке  $x^0 = 0,5$  равно не нулю, а единице.

Зависимость производительности от затрат энергии для большинства насосов такова, что среднюю производительность можно обеспечить с меньшими затратами энергии, если часть времени насос работает с номинальной мощностью, а остальную часть времени выключен. Так что переход к усредненной задаче эффективен. Именно из-за этой экономии строят водонапорные башни или используют другие аккумулирующие устройства.

Зависимость максимального среднего значения функции в усредненной задаче от заданного среднего значения аргумента называют *выпуклой оболочкой* функции. Для функции одной переменной выпуклая оболочка совпадает с упругой нитью, натянутой сверху на график функции. В некоторых точках она совпадает с графиком, а в других оказывается выше его. В рассмотренном выше примере выпуклая оболочка совпадает с функцией только в точках ноль и единица, а для любой точки между ними переход к усредненной задаче эффективен.

Центральной в усредненной оптимизации является теорема Каратеодори: *Выпуклая оболочка функции  $f_0(x)$ , зависящей от  $n$  переменных, для любого значения  $x_0$  может быть рассчитана как средняя из не более чем  $(n+1)$ -й ординаты  $f_0(x^\nu)$ ,  $\nu = 0, 1, \dots, n$ . Значения  $x^\nu$  вектора  $x$  называют базовыми. Так, для функции одной переменной может быть в зависимости от заданного среднего значения аргумента либо одно, либо два базовых значения в усредненной задаче. В первом случае переход к усреднению не эффективен, во втором — эффективен.*

Теорема Каратеодори по существу утверждает, что в задаче о максимуме среднего значения функции  $n$  переменных для заданного среднего

значения аргумента можно при поиске меры  $P(x)$  ограничиться более узким классом функций, задав ее в форме

$$P(x) = \sum_{\nu=0}^n \gamma_{\nu} \delta(x - x^{\nu}), \quad \gamma_{\nu} \geq 0, \quad \sum_{\nu=0}^n \gamma_{\nu} = 1, \quad (\text{П.7})$$

где  $\gamma_{\nu}$  — весовые коэффициенты.

Задача (П.6) для случая, когда  $x$  — вектор размерности  $n$  с учетом (П.5), примет вид

$$\sum_{\nu=0}^n \gamma_{\nu} f_0(x^{\nu}) \rightarrow \max \Big/ \sum_{\nu=0}^n \gamma_{\nu} x^{\nu} = x^0, \quad \sum_{\nu=0}^n \gamma_{\nu} = 1, \quad \gamma_{\nu} \geq 0. \quad (\text{П.8})$$

Мы пришли к задаче условной оптимизации, в которой переменными являются базовые значения вектора  $x$  и соответствующие каждому из них весовые коэффициенты. Для этой задачи можно записать функцию Лагранжа

$$L^0 = \sum_{\nu=0}^n \gamma_{\nu} f_0(x^{\nu}) + \lambda \left( \sum_{\nu=0}^n \gamma_{\nu} x^{\nu} - x^0 \right) + \Lambda \left( \sum_{\nu=0}^n \gamma_{\nu} - 1 \right) \quad (\text{П.9})$$

и искать решение среди точек, удовлетворяющих условиям стационарности этой функции по  $x^{\nu}$  и условиям локальной неухудшаемости по  $\gamma_{\nu}$ . Последние имеют вид

$$\frac{\partial L^0}{\partial \gamma_{\nu}} \delta \gamma_{\nu} \leq 0, \quad \delta \gamma_{\nu} \geq 0 \rightarrow \frac{\partial L^0}{\partial \gamma_{\nu}} \leq 0. \quad (\text{П.10})$$

Здесь учтено, что весовые множители  $\gamma_{\nu} \geq 0$ , а значит, их допустимая вариация неотрицательна, так что для  $\gamma_{\nu} > 0$   $\frac{\partial L^0}{\partial \gamma_{\nu}} = 0$ , а для  $\gamma_{\nu} = 0$   $\frac{\partial L^0}{\partial \gamma_{\nu}} \leq 0$ .

Вернемся к более общей постановке, когда ограничения накладываются не на среднее значение  $x$ , а на среднее значение одной или нескольких функций от  $x$ . Эту постановку можно свести к задаче (П.6), если ввести в рассмотрение *функцию достижимости*:

$$f^*(c) = \max f_0(x) / f(x) = c. \quad (\text{П.11})$$

Здесь  $f(x)$  может быть векторной размерности  $m$ , как и вектор  $c$ .

Справедливо следующее утверждение: решение усредненной задачи (П.3), (П.4) соответствует максимуму среднего значения функции достижимости при условии, что среднее значение  $c = 0$ .

Действительно, одним из способов решения усредненной задачи может быть такой: сначала для каждого значения  $c$  решают задачу условного максимума и запоминают  $x^*(c)$  и  $f^*(c) = f_0(x^*(c))$ ; затем решают усредненную задачу типа (П.8) о максимуме среднего значения функции достижимости в нуле, т.е. о значении ее выпуклой оболочки в начале координат.

Запишем постановку этой задачи с учетом того, что  $c^\nu = f(x^\nu)$ , а  $f^*(c^\nu) = f_0(x^\nu)$ :

$$\sum_{\nu=0}^m \gamma_\nu f_0(x^\nu) \rightarrow \max \Big/ \sum_{\nu=0}^m \gamma_\nu f(x^\nu) = 0, \quad \sum_{\nu=0}^m \gamma_\nu = 1, \quad \gamma_\nu \geq 0. \quad (\text{П.12})$$

Отметим, что число базовых точек определяется размерностью аргумента функции достижимости, а не размерностью  $x$ . Функция  $f$  может быть вектором и в том случае, когда  $x$  — число, и может быть скалярной функцией многих переменных.

Функция Лагранжа для задачи (П.12) имеет вид

$$\begin{aligned} L^0 &= \sum_{\nu=0}^m \gamma_\nu f_0(x^\nu) + \lambda \sum_{\nu=0}^m \gamma_\nu f(x^\nu) + \Lambda \left( \sum_{\nu=0}^m \gamma_\nu - 1 \right) = \\ &= \sum_{\nu=0}^m \gamma_\nu L(x^\nu, \lambda) + \Lambda \left( \sum_{\nu=0}^m \gamma_\nu - 1 \right), \end{aligned} \quad (\text{П.13})$$

где  $L(x, \lambda)$  — функция Лагранжа для неусредненной, исходной задачи условной оптимизации.

Условия локальной неухудшаемости (П.10) по  $\gamma_\nu$  приводят к требованию

$$L(x^\nu, \lambda) - \Lambda / \gamma_\nu > 0, \quad L(x^\nu, \lambda) \leq -\Lambda / \gamma_\nu = 0. \quad (\text{П.14})$$

Значит, для базовых значений  $x^\nu$  (они входят в решение задачи с положительными весами) найдутся такие множители Лагранжа, для которых функция Лагранжа  $L$  исходной задачи достигает максимума по  $x$ . Согласно теореме Каратеодори, таких максимумов у функции Лагранжа может быть не более чем  $m + 1$ . Значения  $L$  в этих точках одинаковы и равны минимуму по  $\lambda$  от максимума  $L(x, \lambda)$  по  $x$ . Таким образом, в усредненной задаче функции  $f_0, f$  могут быть не гладкими, а множество  $V$  включать изолированные значения  $x$ .

**Вариационные задачи.** В вариационных задачах искомое решение представляет собою функцию одной или нескольких переменных. Условия, наложенные на искомую функцию, которая может быть векторной, очень разнообразны, как и критерии оптимальности, которые ставят в соответствие каждому допустимому решению число. Их называют функционалами.

Наиболее распространенным классом вариационных задач являются задачи, в которых составляющие искомого решения  $x(t), u(t)$  связаны друг с другом дифференциальными уравнениями:

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x, u, t), \quad i = 1, \dots, m, \quad (\text{П.15})$$

а критерий оптимальности может быть приведен к интегральной форме

$$I = \int_0^T f_0(x, u, t) dt \rightarrow \max. \quad (\text{П.16})$$

Кроме того, на искомые функции могут быть наложены ограничения для всех или некоторых значений аргумента  $t$ .

Отметим, что функции  $x(t)$  и  $u(t)$  входят в условия (П.15) по-разному, их называют переменными состояния и управлениями. Благодаря этому сколь угодно малое нарушение этих условий вызывает только такие вариации  $x(t)$ , которые малы и по величине, и по скорости. Вариации же управления, вызывающие малое изменение связей и функционала, могут быть как малыми по величине, так и конечными по величине, но при этом сколь угодно малыми по продолжительности (игольчатыми), наконец, по управлению можно перейти к усредненной задаче, а затем аппроксимировать получившееся решение сколь угодно часто переключающейся между базовыми значениями функций  $u^*(t)$  (скользящий режим). Условия (П.15), (П.16) сглаживают такие переключения, и величина функционала (П.16) стремится к своему предельно достижимому значению.

Эти особенности вариационной задачи оптимального управления учтены в условиях ее оптимальности, сформулированных Понтрягиным и получивших название «принципа максимума».

Принцип максимума предполагает следующую последовательность решения.

По условиям задачи составляют функцию Гамильтона:

$$H = \psi_0 f_0(x, u, t) + \sum_i \psi_i f_i(x, u, t) \quad (\text{П.17})$$

и записывают систему дифференциальных уравнений для переменных  $\psi(t)$ :

$$\frac{d\psi_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial x_i}. \quad (\text{П.18})$$

Краевые условия для уравнений (П.18) зависят от краевых условий для уравнений (П.15). В частности, если значения  $x(T)$  свободны, то  $\psi(T) = 0$ . Множитель  $\psi_0 = 0$  равен единице для невырожденного решения подобно множителю  $\lambda_0$  в задаче условного экстремума функции.

Принцип максимума утверждает, что если решение задачи оптимального управления в классе кусочно-непрерывных управлений и кусочно-гладких функций  $x(t)$  существует, то найдется такая ненулевая вектор-функция  $\psi(t)$ , удовлетворяющая системе (П.18), что на оптимальном решении  $x^*(t), u^*(t)$  функция Гамильтона достигает максимума по управлению на множестве допустимых значений  $u$ . Это условие вместе с уравнениями (П.15), (П.18) позволяет найти оптимальное решение. При этом по  $u$  функции, определяющие задачу, могут быть не гладкими, а среди допустимых значений управления могут быть, например, целочисленные.

Заметим, что решение может и не существовать, если, например, критерий  $I$  стремится к своему предельному значению в скользящем режиме управления.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Сукин Иван Андреевич** — кандидат технических наук, руководитель Исследовательского центра системного анализа Института программных систем им. А.К. Айламазяна РАН. Специалист в области оптимизационной термодинамики, анализа систем разделения многокомпонентных смесей и теплообмена.

**Балунов Александр Иванович** — доцент кафедры «Кибернетика» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет». Специалист в области математического моделирования и оптимизации систем теплообмена и разделения.

**Цирлин Анатолий Михайлович** — доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник-консультант Исследовательского центра системного анализа Института программных систем им. А.К. Айламазяна РАН. Специалист в области оптимизационной термодинамики и оптимального управления.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Amelkin S.A., Burtzler Y.M., Hoffman K.H., Tsirlin A.M.* Estimation of limiting capabilities of distillation processes // Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2001, V. 35, № 3, pp. 68–81.
2. *Amelkin S.A., Tsirlin A.M.* Optimal Choice of Prices and Flows in a Complex Open Industrial System // Open Sys. & Information Dyn., 2001, № 8, pp. 169–181.
3. *Andresen B., Berry R.S., Nitzan A., Salamon P.* Thermodynamics in finite time: I. The step-Carnot cycle // Phys. Rev. A., 1977, V. 15, № 5, pp. 2086–2093.
4. *Andresen B., Salamon P., Berry R.S.* Thermodynamics in finite time: extremals for imperfect heat engines // J. Chem. Phys., 1977, V. 66, № 4, pp. 1571–1577.
5. *Andresen B., Rubin M.H., Berry R.S.* Availability for finite-time processes. General theory and a model // J. Phys. Chem., 1983, V. 87, № 15, pp. 2704–2713.
6. *Andresen B.* Finite-time thermodynamics. Phys. Lab. II: University of Copenhagen, 1983.
7. *Andresen B., Berry R.S., Ondrechen M.J., Salamon P.* Thermodynamics for processes in finite time // Acc. Chem. Res., 1984, V. 17, № 8, pp. 266–271.
8. *Andresen B., Salamon P., Berry R.S.* Thermodynamics in finite time // Phys. Today, 1984, V. 37, № 9, pp. 62–69.
9. *Andresen B., Gordon J.M.* Optimal heating and cooling strategies for heat exchanger design // J. Appl. Phys., 1992, V. 71, № 1, pp. 76–79.
10. *Andresen B., Huleihil M.* Optimal piston trajectories for adiabatic processes in the presence of friction // J. Appl. Phys., 2006, V. 100, № 11, pp. 114914.
11. *Barrere M.* Le role du temps dans l'optimisation des cycles thermodynamiques // Revue generale de thermique, 1980, № 228, pp. 995–1006.

12. *Bejan A.* Solutions Manual for Entropy Generation through Heat and Fluid Flow. NY: Wiley, 1984.
13. *Bejan A.* Heat Transfer. NY: Wiley, 1993.
14. *Bejan A.* Entropy generation through heat and fluid flow. NY: Wiley, 1994.
15. *Bejan A.* Theory of heat transfer-irreversible power plants II. The optimal allocation of heat exchange equipment // Int. J. Heat Mass Tranf., 1995, V. 38, № 3, pp. 433–444.
16. *Bejan A.* Entropy generation minimization: The new thermodynamics of finite size devices and finite time processes // J. Appl. Phys., 1996, V. 79, № 3, pp. 1191–1218.
17. *Berg L., Zuyin Y.* Separation of Pyridine from Water by Extractive Distillation // Patent. US 5100514 A., 1992.
18. *Berry R.S., Heal G., Salamon P.* On a relation between economic and thermodynamic optima // Resources and Energy, 1978, V. 1, № 2, pp. 125–137.
19. *Berry R.S., Andresen B.* Thermodynamic constraints in economic analysis // Self-organization and dissipative structures: Applications in the physical and social sciences. Ed. by W.C. Schieve and P.M. Allen. Austin: University of Texas Press, 1982, pp. 323–339.
20. *Berry R.S., Kasakov V.A., Sieniutycz S., Szewast Z. and Tsirlin A.M.* Thermodynamic Optimization of Finite Time Processes. Chichester: Wiley, 1999.
21. *Bródy A., Martinás K., Sajó K.* An Essay in Macroeconomics // Economics and Thermodynamics. Ed. by P. Burley and J. Foster. Dordrecht: Springer, 1994, pp. 9–16.
22. *Bródy A.* The Use of Thermodynamic Models in Economics // Economics and Thermodynamics. Ed. by P. Burley and J. Foster. Dordrecht: Springer, 1994, pp. 17–22.
23. *Burton J.A., Slichter W.P.* The Distribution of Solute Elements: Steady-State Growth // Transistor Technology. Vol. 1. Ed. by H.E. Bridgers, J.H. Scaff and J.N. Shive. Princeton: Van Nostrand, 1958, pp. 71–106.
24. *Chen J., Yan Z., Lin G. and Andresen B.* On the Curzon-Ahlborn efficiency and its connection with the efficiencies of real heat engines // Energy Convers. Manag., 2001, V. 42, № 2, pp. 173–181.
25. *Chen L., Wu C. and Sun F.* Finite time thermodynamic optimization or entropy generation minimization of energy systems // J. Non-Equilib. Thermodyn., 1999, V. 24, pp. 327–359.

26. *Curzon F.L., Ahlburn B.* Efficiency of a Carnot engine at maximum power output // *Am. J. Phys.*, 1975, V. 43, № 22, p. 22–24.
27. Dortmund Data Bank, 2021, <http://www.ddbst.com/>
28. *De Vos A.* Endoreversible thermoeconomics // *Energy Convers. Manag.*, 1995, V. 36, № 1, pp. 1–5.
29. *De Vos A.* Endoreversible Economics // *Energy Convers. Manag.*, 1997, V. 38, № 4, pp. 311–317.
30. *Dyke C.* From Entropy to Economy: A Thorny Path // *Economics and Thermodynamics*. Ed. by P. Burley and J. Foster. Dordrecht: Springer, 1994, pp. 207–238.
31. *Feng S., Fang Y., Zhai Q. et al.* Magnetocaloric effect in a dual-phase coupled LaFe<sub>11</sub>Si<sub>2</sub> crystal prepared by a modified high-pressure zone-melting technique // *Journal of Crystal Growth*, 2016, V. 451, pp. 83–87.
32. *Flemings M.C.* Solidification processing. NY: McGraw-Hill, 1974.
33. *Fromovitz St.* Non-Linear programming with randomisation // *Management Science*, 1965, V. 11, № 9, pp. 831–846.
34. *Georgescu-Roegen N.* The Entropy Law and the Economic Process. Cambridge: Harvard University Press, 1971.
35. *Goktun S., Ozknaynak S., Yavuz H.* Design parameters of a radiative heat engine // *Energy*, 1993, V. 18, № 6, pp. 651–655.
36. *Gyftopoulos E.P., Beretta G.P.* New Developments in Thermodynamics // *Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers*, 1993, V. 96, pp. 892.
37. *von Hale E.* The Countercurrent gas Centrifuge for the Enrichment of U-235 // *The American Institute of Chemical Engineers*, 1980, V. 76, № 192, pp. 82–88.
38. *Hartmann K., Hacker I., Rockstroh L.* Modellierung und optimierung verfahrenstechnischer systeme. Berlin: Akademie-Verlag, 1978.
39. *Hoffman K.H., Watowich S.J. and Berry R.S.* Optimal paths for thermodynamic systems: The ideal diesel cycle // *J. Appl. Phys.*, 1985, V. 58, № 6, pp. 2125–2134.
40. *Holland C.D.* Fundamentals of Multicomponent Distillation. McGraw-Hill, 1981.
41. *Holyst J. A., Urbanowicz K.* Chaos control in economical model by time-delayed feedback method // *Physica A*, 2000, V. 287, № 3–4, pp. 587–598.

42. *Hurwicz L., Richter M.* An Integrability Condition with Applications to Utility Theory and Thermodynamics // Journal of Mathematical Economics, 1979, V. 6, pp. 7–14.
43. *Ibrahim O.M., Klein S.A., Mitchell J.W.* Effects of Irreversibility and Economics on the Performance of a Heat Engine // Journal of Solar Energy Engineering, 1992, V. 141, pp. 267–271.
44. *Ingber L.* Statistical mechanics of nonlinear nonequilibrium financial markets // Mathematical Modelling, 1984, V. 5, pp. 343–361.
45. *Ingber L.* Statistical mechanics of nonlinear nonequilibrium financial markets: Applications to optimized trading // Mathematical Computer Modelling, 1996, V. 23, pp. 101–121.
46. *Wu C., Kiang R.L., Lopardo V.J. and Karpouzian G.N.* Finite-Time Thermodynamics and Endoreversible Heat Engines // Int. J. Mech. Eng. Educ., 1993, V. 21, № 4, pp. 337–346.
47. *Kirsh Yu.E.* Water Soluble Poly-N-Vinylamides: Synthesis and Physicochemical Properties. Chichester: John Wiley, 1998.
48. *Kister H.Z.* Distillation Design. New York: McGraw-Hill, 1992.
49. *Krane R.J.* A second law analysis of the optimum design and operation of thermal energy storage systems // Int. J. Heat Mass Transf., 1987, V. 30, № 1, pp. 43–57.
50. *Kurz W., Fisher D. J.* Fundamentals of Solidification. Tr. Tech. Publ. LTD, 1998.
51. *Lan C.W.* Effects of axial vibration on vertical zone-melting processing // Int. J. Heat Mass Transf., 2000, V. 43, № 11, pp. 1987–1997.
52. *Landsberg P.T. and Left H.S.* Thermodynamic cycles with nearly universal maximum-work efficiencies // J. Phys. A: Math. Gen., 1989, V. 22, № 18, pp. 4019–4026.
53. *Lee W.Y. and Kim S.S.* The maximum power from a finite reservoir for a Lorentz cycle // Energy, 1992, V. 17, № 3, pp. 275–281.
54. *Leff H.S.* Thermal efficiency at maximum work output: New results for old heat engines // Am. J. Phys., 1987, V. 55, pp. 602–610.
55. *Li J., Wang L., Ni P. et al.* Growth of bulk Si from Si–Al alloy by temperature gradient zone melting // Materials Science in Semiconductor Processing, 2017, V. 66, pp. 170–175.
56. *Linnhoff B.* Pinch Analysis — a State-of-the-art Overview // Trans IChemE, 1993, V. 71a, № 9, pp. 503–522.

- 
57. *Linnhoff B., Vredevelt D.R.* Pinch Technology has Come of Age // *Chem. Engng. Progress*, 1984, V. 88, № 7, pp. 33–40.
  58. *London H.* Separation of Isotopes. London: George Newnes Limited, 1961.
  59. *Mei P.R., Moreira S.P., Cardoso E. et al.* Purification of metallurgical silicon by horizontal zone melting // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, V. 98, pp. 233–239.
  60. *Mironova V., Tsirlin A., Kazakov V., Berry R.S.* Finite-time thermodynamics: Exergy and optimization of time-constrained processes // *J. Appl. Phys.*, 1994, V. 76, № 2, pp. 629–636.
  61. *Mozurkewicz M. and Berry R.S.* Optimization of a heat engine based on a dissipative system // *J. Appl. Phys.*, 1983, V. 54, № 7, pp. 3651–3661.
  62. *Naka Y., Terashita M.* An intermediate heating and cooling method for a distillation column // *J. Chem. Eng. Jpn.*, 1980, V. 11, № 2, pp. 123–129.
  63. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69 / Ed. by P.J. Linstrom, W.G. Mallard. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology.
  64. *Ondrechen M.J., Berry R.S., Andresen B.* Thermodynamics in finite time: A chemically driven engine // *J. Chem. Phys.*, 1980, V. 72, № 9, pp. 5118–5124.
  65. *Ondrechen M.J., Berry R.S., Andresen B.* Thermodynamics in finite time: Processes with temperature-dependent chemical reactions // *J. Chem. Phys.*, 1980, V. 73, № 11, pp. 5838–5843.
  66. *Ondrechen M.J., Andresen B., Mozurkewich M., Berry R.S.* Maximum work from a finite reservoir by sequential Carnot cycles // *Am J. Phys.*, 1981, V. 49, № 7, pp. 681–685.
  67. *Orlov V.N. and Berry R.S.* Power output from an irreversible heat engine with a nonuniform working fluid // *Phys. Rev. A*, 1990, V. 42, № 12, pp. 7230–7235.
  68. *Ostrovsky G.M., Ziyatdinov N.N., Mustafina F.U., Rygov D.A.* Optimal synthesis of a system of simple distillation columns // *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2013, V. 47, № 6, pp. 709–718.
  69. *Pathria R.K., Nulton J.D., Salamon P.* Carnot-like processes in finite time. II. Applications to model cycles // *Am. J. Phys.*, 1993, V. 61, № 10, pp. 916–924.
  70. *Pfann W.G.* Zone melting. NY: Wiley, 1966.
  71. *Poling B.E.* Properties of Gases and Liquids. NY: McGraw-Hill, 2004.

72. *Proops J.L.R.* Organization and dissipation in economic systems // J. Soc. Biol. Struct., 1983, V. 6, № 4, pp. 353–366.
73. *Rubin M.H.* Optimal configuration of a class of irreversible heat engines. I, II // Phys. Rev. A., 1979, V. 19, № 3, pp. 1272–1276, 1277–1289.
74. *Salamon P., Nitzan A., Andresen B. and Berry R.S.* Minimum entropy production and the optimization of heat engines // Phys. Rev. A, 1980, V. 21, № 6, pp. 2115–2129.
75. *Salamon P. and Nitzan A.* Finite time optimizations of a Newton's law Carnot cycle // J. Chem. Phys., 1981, V. 74, № 6, pp. 3546–3560.
76. *Salamon P., Band Y.B., Kafri O.* Maximum power from a cycling working fluid // J. Appl. Phys., 1983, V. 53, № 1, pp. 197–202.
77. *Salamon P., Hoffman K.H., Schubert S., Berry R.S. and Andresen B.* What conditions make minimum entropy production equivalent to maximum power production? // J. Non-Equilib. Thermodyn., 2001, V. 26, pp. 73–83.
78. *Salamon P., Nulton J.D., Siragusa G., Andresen T.R. and Limon A.* Principles of control thermodynamics // Energy, 2001, V. 26, № 3, pp. 307–319.
79. *Serafimov L.A., Chelyuskina T.V., Mavletkulova P.O.* Finding optimal multicomponent distillation flowsheets // Theor. Found. Chem. Eng., 2015, V. 49, № 1, pp. 41–49.
80. *Sieniutycz S., Salamon P. (eds.)* Finite-Time Thermodynamics and Thermoconomics (Advances in thermodynamics, V. 4). NY: Taylor & Francis, 1990.
81. *Sieniutycz S., Jezowski J.* Energy Optimization in Process Systems. Elsevier, 2009
82. *Smallman R.E., Ngan A.H.W.* Modern Physical Metallurgy, 8th ed., Butterworth-Heinemann, 2013.
83. *Spirke W., Ries H.* Optimal finite-time endoreversible processes // Phys. Rev. E, 1995, V. 52, № 4, pp. 3455–3459.
84. *Tatarinow A.W., Tsirlin A.M.* Dynamics of Heat Transfer // Thermal Engineering, 1993, V. 2, pp. 38–41.
85. *Tedder A., Rudd D.F.* Parametric studies in industrial distillation: Part I, Part II // AIChE J., 1978, V. 24, pp. 303–315, 316–323.
86. *Tolman R.C., Fine P.C.* On the Irreversible Production of Entropy // Rev. Modern Phys., 1948, V. 20, № 1, pp. 51–77.

87. *Tsirlin A.M., Kazakov V.A., Berry R.S.* Finite-time thermodynamics: limiting performance of rectification and minimal entropy production in mass transfer // *J. Phys. Chem.*, 1994, V. 98, № 13, pp. 3330–3336.
88. *Tsirlin A.M., Mironova V.A., Amelkin S.A., Kazakov V.A.* Finite-time thermodynamics: Conditions of minimal dissipation for thermodynamic process with given rate // *Phys. Rev. E.*, 1998, V. 58, № 1, pp. 215–223.
89. *Tsirlin A.M., Sofiev M.A., Kazakov V.* Finite-time thermodynamics. Active potentiostatting // *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1998, V. 31, № 18, pp. 2264–2268.
90. *Tsirlin A.M., Kazakov V.* Maximal work problem in finite-time thermodynamics // *Phys. Rev. E.*, 2000, V. 62, № 1, pp. 307–316.
91. *Tsirlin A.M., Kazakov V., Kolinko N.A.* Irreversibility and Limiting Possibilities of Macrocontrolled Systems: I. Thermodynamics // *Open Sys. & Information Dyn.*, 2001, V. 8, pp. 315–328.
92. *Tsirlin A.M., Kazakov V.A.* Irreversible work of separation and heatdriven separation // *J. Phys. Chem. B*, 2004, V. 108, pp. 6035–6042.
93. *Tsirlin A.M., Sukin I.A.* Finite-time thermodynamics: The maximal productivity of binary distillation and selection of optimal separation sequence for an ideal ternary mixture // *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 2014, V. 39, № 1, pp. 13–26.
94. *Tsirlin A.M., Balunov A.I., Sukin I.A.* Estimates of energy consumption and selection of optimal distillation sequence for multicomponent distillation // *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2016, V. 50, № 3, pp. 258–267.
95. *Tsirlin A.M.* Ideal heat exchange systems // *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 2017, V. 90, № 5, pp. 1035–1042.
96. *Tsirlin A.M., Sukin I.A., Balunov A.I., Schwalbe K.* The Rule of Temperature Coefficients for Selection of Optimal Separation Sequence for Multicomponent Mixtures in Thermal Systems // *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, 2017, V. 42, № 4, pp. 359–369.
97. *Tsirlin A.M., Akhremenkov An.A.* On the possibility of improving the thermodynamic characteristics of multi-threaded heat transfer systems // *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 2019, V. 92, № 4, pp. 872–880.
98. *Wan H., Xu B., Yang B. et al.* The impurities distribution and purification efficiency of high-purity aluminum preparation by zone melting in vacuum // *Vacuum*, 2020, V. 171, pp. 108839.
99. *Yang J., Wang H., Wang B. et al.* Numerical and experimental study of electron beam floating zone melting of Iridium single crystal // *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, V. 250, pp. 239–246.

100. Zhang L., Ma Y., Li Y. Preparing crystalline silicon from Si-Sn solvent by zone melting directional solidification method // Materials Science in Semiconductor Processing, 2017, V. 71, pp. 12–19.
101. N. N. Ziyatdinov, I. I. Emel'yanov and Tuen Le Quang Method for the synthesis of optimum multistage heat exchange systems // Theor. Found. Chem. Eng., 2018, V. 52, № 6, pp. 943–955.
102. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. М.: Химия, 1978.
103. Александров И.А. Массопередача при ректификации и абсорбции многокомпонентных смесей. Л.: Химия, 1975.
104. Амелькин С.А., Андресен Б., Саламон П., Цирлин А.М., Юмагузина В.Н. Предельные возможности тепломеханических систем. Процессы с одним источником // Известия РАН, Энергетика, 1998, № 2, с. 48–58.
105. Амелькин С.А., Андресен Б., Саламон П., Цирлин А.М., Юмагузина В.Н. Предельные возможности тепломеханических систем с несколькими источниками // Известия Академии наук. Энергетика, 1999, № 1, с. 31–40.
106. Амелькин С.А., Мартинаш К., Цирлин А.М. Оптимальные процессы в необратимых термодинамических и микроэкономических системах // Автоматика и телемеханика, 2002, № 4, с. 3–25.
107. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Котальников С. Г. Разделение стабильных изотопов физико-химическими методами. М.: Энергоатомиздат, 1982.
108. Арнольд Л.В., Михайловский Г.А., Селиверстов В.М. Техническая термодинамика и теплопередача. М.: Высшая школа, 1979.
109. Бабиевский В.Н., Морозов М.Н., Цирлин А.М. Осредненные и вероятностные задачи оптимизации в системах управления // Автоматика и телемеханика, 1980, № 7, с. 68–76.
110. Балакирев В.С., Володин В.М., Цирлин А.М. Оптимальное управление процессами химической технологии. М.: Химия, 1978.
111. Балунев А.И., Майков В.П. Энтропия и информация в теории ректификации // Известия ВУЗов: Химия и химическая технология, 2003, Т. 46, № 9, с. 54–67.
112. Бенедикт М., Пигфорд Т. Химическая технология ядерных материалов. М.: Атомиздат, 1960.
113. Беме Б., Софиева Ю.Н., Цирлин А.М. О характере установившегося режима для некоторых типов управляемых объектов // Автоматика и телемеханика, 1979, № 2, с. 7–12.

114. *Бочегов В.И., Парахин А.С.* Аналитический и численный расчет очистки простых кристаллических веществ методом зонной плавки с конечным размером слитка. (на примере висмута) // *Расплавы*, 2014, № 4, с. 87–96.
115. *Бочегов В.И., Парахин А.С.* Предельное распределение примеси при зонной очистке // *Письма в ЖЭТФ*, 2014, Т. 40, № 11, с. 17–22.
116. *Бошнякович Ф.* Техническая термодинамика. М.: ГЭИ, 1955.
117. *Бродянский В.М., Фратшер В., Михалец К.,* Эксергетический метод и его приложения. М.: Энергоатомиздат, 1988.
118. *Брок Т.* Мембранная фильтрация. М.: Мир, 1987.
119. *Бутковский А.Г.* Оптимальное управление системами с распределенными параметрами. М.: Наука, 1965.
120. *Варга Дж.* Оптимальное управление функциональными и дифференциальными уравнениями. М.: Наука, 1977.
121. *Волкова М.Е., Майков Г.П., Цирлин А.М.* Задачи оптимального управления с непрерывными и дискретно изменяющимися параметрами // *Изв. АН СССР. Техн. кибернетика*, 1969, № 2, с. 36–42.
122. *Гегуева М.М., Гринюк В.Н., Касумов Ю.Н. и др.* Термодинамическое моделирование процессов при зонной плавке с электро- и термопереносом в жидкой зоне // *Известия РАН. Серия физическая*, 2015, Т. 79, № 5, С. 814–816.
123. *Гельперин Н.И.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981.
124. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
125. *де Гроот С., Мазур П.* Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
126. *Гурман В.И.* Принцип расширения в экстремальных задачах. М.: Физматлит, 1997.
127. *Гухман А.А.* Об основаниях термодинамики. М.: Энергоатомиздат, 1986.
128. *Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г.* Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991.
129. *Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталаевский Е.Е.* Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981.

130. Жижаревич В.В., Шумиляк Л.М., Остапов С.Э. Автоматизация управления процессом выращивания кристаллов при вертикальной зонной плавке // Автоматизированные технологии и производства, 2017, № 1(15), с. 36–42.
131. Зиятдинов Н.Н., Островский Г.М., Емельянов И.И. Построение системы теплообмена при реконструкции и синтезе оптимальных систем ректификационных колонн // Теоретические основы химической технологии, 2016, Т. 50, № 2, с. 184–193.
132. Камке Э. Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М.: Наука, 1971.
133. Карно С. Размышление о движущей силе огня и о машинах ... // В кн. Второе начало термодинамики. М.-Л.: Гостехиздат, 1934.
134. Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Перов В.Л. Математические основы автоматизированного проектирования химических производств. М.: Химия, 1979.
135. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. Структурный аспект. М.: Химия, 1991.
136. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. М.: Химия, 1971.
137. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников. М.: Наука, 1973.
138. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке. М.: Химия, 1980.
139. Кротов В.Ф., Гурман В.И. Методы и задачи оптимального управления. М.: Наука, 1973.
140. Кузнецов А.Г., Руденко А.В., Цирлин А.М. Оптимальное управление в термодинамических системах с конечной емкостью источников // Автоматика и телемеханика, 1985, № 6, С. 20–32.
141. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч.1. М.: Физматлит, 2018.
142. Линецкий С.Б., Роднянский И.Е., Цирлин А.М. Оптимальные циклы холодильных машин и тепловых насосов // Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт, 1985, № 6, с. 42–49.
143. Линецкий С.Б., Цирлин А.М. Оценка термодинамического совершенства и оптимизация теплообменников // Теплоэнергетика, 1988, № 10, с. 87–91.
144. Майков Г.П., Цирлин А.М. Условия оптимальности при различных формах записи процесса управления // Изв. АН СССР. Техническая кибернетика, 1973, № 5, с. 63–71.

145. *Майков В.П., Балунев А.И.* Ректификация атермальных смесей. М.: МИХМ, 1979.
146. *Мартыновский В.С.* Циклы, схемы и характеристики теплотрансформаторов. М.: Энергия, 1979.
147. *Миронова В.А., Амелкин С.А., Цирлин А.М.* Математические методы термодинамики при конечном времени. М: Химия, 2000.
148. *Миронова В.А., Цирлин А.М.* Предельные возможности и оптимальная организация регенеративного теплообмена // Теплоэнергетика, 1987, № 2, с. 32–36.
149. *Миронова В.А., Цирлин А.М., Самарин Ю.Б.* Термодинамический анализ процессов разделения газовых смесей // Химическая промышленность, 1988, № 8, с. 486-490.
150. *Миронова В.А., Попов В.А., Самарин Ю.Б.* Термодинамический анализ и оптимизация процесса короткоцикловой безнагревной адсорбции // Химическая промышленность, 1990, № 8, с. 30–32.
151. *Миронова В.А., Соболев В.А., Цирлин А.М.* Оптимальное управление потоками сырья и готовой продукции путем выбора цен // Автоматика и телемеханика, 1998, № 2, С. 229–236.
152. *Молочников Б.Э., Цирлин А.М.* Термодинамически-оптимальные профили концентраций в задачах изотермического необратимого массопереноса // Теор. осн. хим. техн., 1990, № 2, с. 191–197.
153. *Новиков И.И.* Эффективный коэффициент полезного действия атомной энергетической установки // Атомная энергия, 1957, № 11, с. 409–412.
154. *Орлов В.А., Руденко А.В.* Оптимальное управление в задачах о предельных возможностях необратимых термодинамических процессов (обзор) // Автоматика и Телемеханика, 1985, № 5, с. 7-41.
155. *Орлов В.А., Розоноэр Л.И.* Оценки эффективности управляемых термодинамических процессов на основе уравнений баланса энергии вещества и энтропии // X Всесоюзное совещание по проблемам управления. М.: Наука, 1986.
156. *Островский Г.М., Зиятдинов Н.Н., Емельянов И.И.* Синтез оптимальных систем простых ректификационных колонн с рекуперацией тепла // Доклады РАН, 2015, № 2, с. 189–192.
157. *Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А.* Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия, 1976.
158. *Петлюк Ф.Б., Серафимов Л.А.* Многокомпонентная ректификация. Теория и расчет. М.: Химия, 1983.

159. *Петухова Б.С.* Справочник по теплообменникам. М.: Энергоатомиздат, 1987.
160. *Плановский А.Н., Николаев П.И.* Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии: учебник для вузов. М.: Химия, 1987.
161. *Поляк Б.Т.* Введение в оптимизацию. М.: Наука, 1983.
162. *Понтрягин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф.* Математическая теория оптимальных процессов. М.: Физматлит, 1983.
163. *Понтрягин Л.С.* Оптимальные процессы регулирования // УМН, 1959, № 1, с. 3–20.
164. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960.
165. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. М.: Наука, 1966.
166. *Пригожин И., Кондепуди Д.* Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2002.
167. *Розен А. М.* Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960.
168. *Розенгауз И.Н.* Регенеративные вращающиеся водонагреватели. Л.: Химия, 1971.
169. *Розоноэр Л.И.* Оптимальные термодинамические процессы при наличии химических реакций и диффузии // Термодинамика и регуляция биологических процессов. М: Наука, 1984.
170. *Розоноэр Л.И.* Обмен и распределение ресурсов (обобщенный термодинамический подход). I–III // Автоматика и телемеханика, 1973, № 5, с. 115–132; № 6, С. 65–79; № 8, С. 82–103.
171. *Розоноэр Л.И., Цирлин А.М.* Об оптимальных термодинамических процессах // VIII Всес. совещ. по проблемам управления. Тез. докл., 1980, Москва, С. 75–77.
172. *Розоноэр Л.И., Цирлин А.М.* Оптимальное управление термодинамическими системами // Автоматика и телемеханика, 1983, № 1, с. 70–79; № 2, С. 88–101; № 3, С. 50–64.
173. *Розоноэр Л.И., Руденко А.В., Цирлин А.М.* Использование методов оптимизации для оценки предельных возможностей абсорбционно-десорбционных циклов // Теор. осн. хим. техн., 1984, № 3, с.362–370.
174. *Руденко А.В., Орлов В.Н.* Предельные возможности необратимых термодинамических процессов: Обзор // Теплоэнергетика, 1984, № 9, с. 68–70.

175. Софиев М.А. К расчету активной тепловой изоляции // Теор. осн. хим. техн., 1988, № 3, с. 150–157.
176. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.
177. Хванг С.-Т., Каммерейер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981.
178. Хейвуд Р. Термодинамика равновесных процессов. М.: Мир, 1983.
179. Цирлин А.М. Оптимизация в среднем и скользящие режимы в задачах оптимального управления // Изв. АН СССР. Техн. кибернетика, 1974, № 2, с. 143–151.
180. Цирлин А.М., Миронова В.А., Крылов Ю.М. Сегрегированные процессы в химической технологии. М.: Химия, 1978.
181. Цирлин А.М. Оптимальные циклы и циклические режимы. М.: Энергоатомиздат, 1985.
182. Цирлин А.М. Оптимальное управление процессами необратимого тепло- и массопереноса // Изв. АН СССР. Техническая кибернетика, 1991, № 2, с. 81–86.
183. Цирлин А.М. Условия оптимальности решения усредненных задач математического программирования // Доклады Академии наук, 1992, № 1, с. 174–177.
184. Цирлин А.М. Методы усредненной оптимизации и их приложения. М.: Физматлит, 1997.
185. Цирлин А.М., Миронова В.А., Амелъкин С.А. Процессы минимальной диссипации // Теор. осн. хим. техн., 1997, № 6, с. 649–658.
186. Цирлин А.М., Беляева Н.А. Предельные возможности процессов теплообмена // Теплоэнергетика, 1998, № 9, с. 53–55.
187. Цирлин А.М. Второй закон термодинамики и предельные возможности тепловых машин // Журнал технической физики, 1999, № 1, с. 140–142.
188. Цирлин А.М. Условия оптимальности усредненных задач с нестационарными параметрами // Доклады РАН, 2000, № 2, с. 177–179.
189. Цирлин А.М. Методы оптимизации в необратимой термодинамике и микроэкономике. М.: Физматлит, 2003.
190. Цирлин А.М. Необратимые оценки предельных возможностей термодинамических и микроэкономических систем. М.: Наука, 2003.

191. *Цирлин А.М.* Математические модели и оптимальные процессы в макросистемах, М.: Наука, 2006.
192. *Цирлин А.М., Зубов Д.А., Барбот А.* Учет фактора необратимости в процессе бинарной ректификации // Теор. осн. хим. техн., 2006, № 3, с. 264–271.
193. *Цирлин А.М., Ахременков А.А., Григорьевский И.Н.* Минимальная необратимость, оптимальное распределение поверхности и тепловой нагрузки теплообменных систем // Теор. осн. хим. техн., 2008, № 2, с. 214–221.
194. *Цирлин А.М., Сужкин И.А.* Область реализуемых нагрузок бинарной ректификации и порядок разделения трехкомпонентной смеси // Теор. осн. хим. техн., 2014, № 6, с.616–627.
195. *Цирлин А.М., Гагарина Л.Г.* Предельные возможности двухпоточного теплообмена и оптимизация систем // Инженерно-физический журнал, 2021, № 2.
196. *Шамбадалъ П.* Развитие и приложение понятия энтропии. М.: Наука, 1967.
197. *Шемля М., Перве Ж.* Разделение изотопов М., 1980.

Сукин И.А., Балунов А.И., Цирлин А.М.

# **МЕТОДЫ НЕОБРАТИМОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ В ЗАДАЧАХ СИНТЕЗА СИСТЕМ ТЕПЛООБМЕНА И РАЗДЕЛЕНИЯ**

Формат 70x100 1/16

Гарнитура Times

Усл.-п. л. 29,33. Уч.-изд. л. 13,2

Тираж 300 экз.

Издатель – Российская академия наук

Публикуется в авторской редакции

Корректура и верстка ó ООО «ВИН»

Отпечатано в экспериментальной цифровой типографии РАН

Издается по решению Научно-издательского совета  
Российской академии наук (НИСО РАН) от 12.02.2021 г.  
и распространяется бесплатно