

УДК 544.344; 519.688

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ЛИНЕЙНОГО ПРОГРАММИРОВАНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ С РАСТВОРАМИ

Г. В. Белов¹

Показана целесообразность использования математического аппарата линейного программирования для расчета равновесного состава многофазных термодинамических систем с растворами. Создана программа расчета равновесного состава, сопряженная с базой данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ. Приведены примеры результатов вычислений. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (коды проектов 08-03-00221-а и 08-03-00506-а).

Ключевые слова: равновесие термодинамическое, нелинейная оптимизация, линейное программирование.

1. Введение. С необходимостью расчета равновесного состава в химически реагирующих системах часто приходится сталкиваться при решении многих научных и прикладных задач [1–9]. Основные особенности задачи расчета равновесного состава с вычислительной точки зрения можно сформулировать следующим образом.

1. Диапазон изменения равновесных концентраций веществ очень велик: мольная доля вещества в растворе может изменяться от величины, близкой к 1, до пренебрежимо малых значений порядка 10^{-100} .
2. Система уравнений, характеризующих материальный баланс, может оказаться вырожденной.
3. Химический потенциал вещества, входящего в состав раствора, не определен, если число молей соответствующей фазы равно нулю.
4. Необходимость определения фазового состава обуславливает появление неравенств в математической формулировке проблемы.

Видимо, вследствие этих особенностей до настоящего времени не разработан достаточно надежный алгоритм расчета равновесного состава многокомпонентных гетерогенных систем.

В настоящей статье показано, что для решения указанной задачи во многих случаях целесообразно использовать математический аппарат линейного программирования.

2. Формулировка проблемы. В работах [3–9] приводятся математические формулировки задачи расчета равновесного состава многокомпонентных гетерогенных систем и изложены методы ее решения. При этом в большинстве работ рассматриваются термодинамические системы, равновесное состояние которых характеризуется заданными значениями температуры и давления или температуры и объема. Системы такого рода наиболее часто встречаются при исследовании равновесных состояний в металлургии, материаловедении, геохимии, химической технологии. Для простоты изложения, но без потери общности будем предполагать, что объем конденсированных фаз пренебрежимо мал, а поведение газовой фазы описывается уравнением состояния идеального газа. В случае, когда заданы значения температуры и давления, для системы, в которой возможно присутствие нескольких чистых конденсированных фаз и одного раствора (газовой фазы), задача сводится к определению координат условного минимума энергии Гиббса:

$$G = \sum_{i \in I_C} n_i g_i^\circ + n_{M1} \sum_{i \in I_{M1}} (n_i/n_{M1}) (g_i^\circ + \ln(n_i/n_{M1})) \rightarrow \min \quad (1)$$

при условиях

$$\sum_{i \in I_T} a_{ji} n_i = b_j, \quad j \in I_E, \quad (2)$$

$$n_{M1} = \sum_{i \in I_{M1}} n_i, \quad (3)$$

$$n_i \geq 0, \quad i \in I_T. \quad (4)$$

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, Ленинские горы, 119992, Москва; ведущий науч. сотр., e-mail: gbelov@yandex.ru

Здесь I_C — множество индексов конденсированных веществ, которые могут образовывать отдельные фазы; I_{M1} — множество индексов веществ, входящих в состав газовой фазы; I_E — множество индексов химических элементов, из которых состоят вещества термодинамической системы; I_T — множество индексов веществ, которые образуют рассматриваемую термодинамическую систему; n_i — равновесное содержание i -го вещества в системе; b_j — содержание j -го химического элемента в системе; a_{ji} — число атомов j -го элемента в i -м веществе; $g_i^\circ = \mu_i^\circ + \ln(p)$, $i \in I_{M1}$, $g_i^\circ = \mu_i^\circ$, $i \in I_C$, $\mu_i^\circ = \frac{H_i^\circ(T) - TS_i^\circ(T)}{RT}$, $H_i^\circ(T)$, $S_i^\circ(T)$ — приводимые в справочниках значения энтальпии и энтропии i -го вещества при давлении 1 атм, являющиеся функцией температуры T , причем $H_i^\circ(T)$ включает в себя энтальпию образования вещества, p — давление, R — газовая постоянная. Содержание химических элементов в системе задано; требуется определить, какие фазы присутствуют в равновесной системе и значения равновесных концентраций веществ n_i .

Двойственная формулировка задачи (1)–(4) выглядит так:

$$\sum_{j \in I_E} \lambda_j b_j \rightarrow \max \tag{5}$$

при условиях

$$g_i^\circ - \sum_{j \in I_E} a_{ij} \lambda_j \geq 0, \quad i \in I_C, \tag{6}$$

$$\sum_{i \in I_{M1}} \exp\left(-g_i^\circ + \sum_{j \in I_E} a_{ji} \lambda_j\right) \leq 1, \tag{7}$$

$$\lambda \leq 0, \quad j \in I_E. \tag{8}$$

Здесь λ_j — химические потенциалы элементов, образующих систему [10].

Если в системе возможно образование S растворов (I_S — множество индексов растворов), то соотношения (1) и (3) принимают соответственно вид

$$G = \sum_{i \in I_C} n_i g_i^\circ + \sum_{k \in I_S} n_{Mk} \sum_{i \in I_{Mk}} (n_i/n_{Mk}) (g_i^\circ + \ln(n_i/n_{Mk})) \rightarrow \min, \tag{9}$$

$$n_{Mk} = \sum_{i \in I_{Mk}} n_i, \quad k \in I_S.$$

Условие (7) в этом случае следует заменить совокупностью ограничений вида

$$\sum_{i \in I_{Mk}} \exp\left(-g_i^\circ + \sum_{j \in I_E} a_{ji} \lambda_j\right) \leq 1, \quad k \in I_S, \tag{10}$$

причем для всех веществ, которые входят в состав конденсированных растворов $g_i^\circ = \mu_i^\circ$.

Анализ задачи в прямой и обратной формулировках позволяет сделать вывод о том, что решение задачи дополнительно должно удовлетворять следующим условиям:

1) $G = \sum_{j \in I_E} \lambda_j b_j$;

2) для чистых конденсированных фаз, равновесные концентрации которых отличны от нуля (т.е. фаза присутствует в системе), ограничение (6) должно быть активным;

3) для растворов, присутствующих в равновесной системе, соотношения (10) должны быть активными.

В том случае, если величины вида $\sum_{i \in I_{Mk}} \exp\left(-g_i^\circ + \sum_{j \in I_E} a_{ji} \lambda_j\right)$, $k \in I_S$ и $\exp\left(-g_i^\circ + \sum_{j \in I_E} a_{ji} \lambda_j\right)$, $i \in I_C$

отличны от 1, они характеризуют в некотором смысле вероятность появления соответствующих фаз: чем ближе значение слагаемого к 1, тем больше возможность появления фазы при изменении условий равновесия (температура, давление и т.д.). Это слагаемое называют иногда термодинамической активностью фазы и обозначают символом a . При этом возможна ситуация, когда фаза находится на грани появления; в этом случае активность равна 1, а число молей фазы равно нулю.

Формулировка задачи немного изменяется, когда равновесное состояние характеризуется заданными значениями температуры и объема V . В этом случае задача сводится к определению условного минимума

энергии Гельмгольца A , но в (1) и (9) меняются только слагаемые, характеризующие газовую фазу:

$$A = \sum_{i \in I_C} n_i g_i^\circ + \sum_{k \in I_S} n_{Mk} \sum_{i \in I_{Mk}} (n_i/n_{Mk}) (g_i^\circ + \ln(n_i/n_{Mk})) + n_{M1} \ln(n_{M1}) \rightarrow \min,$$

где $g_i^\circ = \mu_i^\circ + \ln\left(\frac{RT}{V}\right)$, $i \in I_{M1}$. В качестве ограничений по-прежнему выступают условия (2)–(4).

3. Алгоритм. Еще в 1958 г. в работах [11, 12] был предложен способ решения задачи (1)–(4) с использованием методов линейного программирования. Смысл предлагаемого подхода заключается в замене нелинейных слагаемых вида $\alpha_i \ln \alpha_i$ кусочно-линейной функцией. Это можно сделать, положив $\alpha_i = \frac{n_i}{n_{M1}}$ и $\beta = \alpha_i \ln \alpha_i$. Такой прием позволяет определить фазовый и химический составы термодинамической системы путем итерационного решения задачи

$$\sum_{i \in I_T} g_i^\circ n_i + \sum_{i \in I_{M1}} \sum_{j=1}^L \beta_{ij} y_{ij} \rightarrow \min \quad (11)$$

при условиях (2)–(4) и

$$n_{M1} = \sum_{j=1}^L y_{ij}, \quad n_i = \sum_{j=1}^L \alpha_{ij} y_{ij}, \quad y_{ij} \geq 0, \quad i \in I_{M1}, \quad j = 1, 2, \dots, L. \quad (12)$$

Здесь L — число точек, в которых отрезки прямых сопрягаются с аппроксимируемой кривой, y_{ij} — вспомогательные переменные. Для практических целей достаточно выбрать два отрезка, тогда $L = 3$. По сути дела, речь идет о построении выпуклой оболочки точек на кривых $\alpha_i \ln \alpha_i$.

Нетрудно видеть, что в такой формулировке мы имеем дело с задачей линейного программирования, и для ее решения можно использовать один из отработанных алгоритмов.

Предлагаемая в [11, 12] процедура решения линеаризованной задачи (1)–(4) выглядит так. На первом шаге для каждого вещества, входящего в состав раствора, вычисляются значения β_{ij} при трех значениях α : 0, 0.5 и 1. После этого определяется решение задачи (11), (12) и (2)–(4). На следующей итерации для каждого $i \in I_{M1}$ из трех значений α определяются два таких, что $\alpha_{\min} \leq n_i \leq \alpha_{\max}$. Например, если n_i попадает в интервал $[0, 0.5]$, то $\alpha_{ij} = 0, 0.25, 0.5$, а если n_i попадает в интервал $[0.5, 1]$ то $\alpha_{ij} = 0.5, 0.75, 1$. Затем вычисляются значения β_{ij} , и решение задачи повторяется. Таким образом, организуется итерационный цикл, на каждом шаге которого для каждого газообразного вещества интервал $[\alpha_{\min}, \alpha_{\max}]$ сокращается в два раза. Процесс вычислений заканчивается, когда ширина интервала становится меньше заданной величины ε . Более общее описание данного метода оптимизации приводится в работе [13] в разделе “Сепарабельное программирование”.

Представленный подход можно обобщить на случай произвольного числа растворов в термодинамической системе. Пусть число растворов в системе равно S . Тогда соотношения (11), (12) можно представить следующим образом:

$$\sum_{i \in I_T} g_i^\circ n_i + \sum_{k \in I_S} \sum_{i \in I_{Mk}} \sum_{j=1}^L \beta_{ij} y_{ij} \rightarrow \min \quad (13)$$

при условиях (2)–(4) и

$$n_{Mk} = \sum_{i \in I_{Mk}} n_i, \quad n_{Mk} = \sum_{j=1}^L y_{ij}, \quad n_i = \sum_{j=1}^L \alpha_{ij} y_{ij}, \quad y_{ij} \geq 0, \quad i \in I_{Mk}, \quad k \in I_S, \quad j = 1, 2, 3. \quad (14)$$

Условия (2) и (4) остаются неизменными.

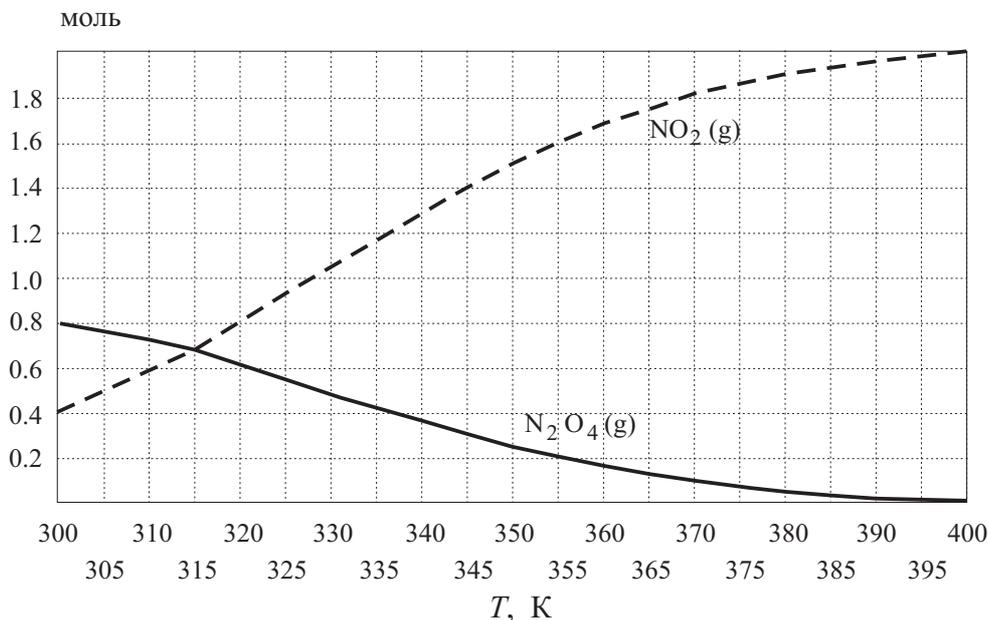
Следует отметить, что данный подход естественным образом позволяет осуществлять моделирование равновесных состояний частично неравновесных систем, в которых поддерживается постоянство концентраций некоторых веществ в системе либо соотношение концентраций некоторых веществ. Ограничения такого рода могут быть обусловлены влиянием кинетических факторов и нередко встречаются в практике термодинамических вычислений. В общем случае указанное ограничение можно представить в виде, аналогичном (2):

$$\sum_{i \in I_T} a_{ji} n_i = b_i, \quad j \in I_K, \quad (15)$$

где I_K — массив индексов ограничений, a_{ji} — коэффициент j -го ограничения при i -м веществе, b_j — вещественное число.

Важной особенностью алгоритма является то, что в процессе расчета равновесного состава автоматически определяется фазовый состав термодинамической системы. Следует отметить надежность вычислений и простоту реализации. В отличие от большинства используемых для этой цели алгоритмов условной минимизации, не требуется подбирать специальных штрафных функций и коэффициентов, ограничивающих длину шага при переходе от одной итерации к другой.

В процессе отработки алгоритма выяснилось, что надежность определения фазового состава в общем случае зависит от скорости сокращения интервала. Рекомендуемое в [11, 12] сокращения интервала в два раза не гарантирует верного определения фазового состава термодинамической системы. Поэтому после сокращения интервала до определенной величины следует осуществлять проверку условий (6) и (10). Если для некоторых фаз эти условия не выполняются, то расчет состава следует повторить с уменьшенным коэффициентом сокращения интервала (вместо 2 можно использовать коэффициент 1.5).



Температурная зависимость равновесного состава в системе $N_2O_4 + 2NO_2$

Главным недостатком алгоритма является трудоемкость вычислений, которая быстро растет с увеличением числа веществ в системе. Видимо, именно этот недостаток послужил причиной того, что данный способ расчета равновесного состава до сих пор не нашел применения в практике расчетов термодинамического равновесия.

Учитывая последнее обстоятельство, для повышения эффективности вычислений целесообразно дополнить вышеописанный алгоритм расчета равновесного состава какой-либо процедурой нелинейной оптимизации. В настоящей работе для этой цели был использован подход, в основе которого лежит двойственная формулировка задачи (5)–(8). Соответствующий алгоритм решения задачи в такой формулировке рассмотрен в [9]. При этом расчетная система уравнений (15), (16) содержит только активные ограничения, поскольку предполагается, что фазовый состав уже определен на предыдущем шаге:

$$\sum_{i \in I_C^*} a_{ji} n_i + \sum_{k \in I_S^*} n_{Mk} \sum_{i \in I_{Mk}} a_{ji} \exp\left(-g_i^\circ + \sum_{l \in I_E} a_{li} \lambda_l\right) = b_j, \quad j \in I_E, \tag{16}$$

$$g_i^\circ - \sum_{j \in I_E} a_{ji} \lambda_j = 0, \quad i \in I_C^*, \quad \sum_{i \in I_{Mk}} \exp\left(-g_i^\circ + \sum_{j \in I_E} a_{ji} \lambda_j\right) = 1, \quad k \in I_S^*.$$

Здесь I_C^* — множество индексов конденсированных веществ, образующих отдельные фазы, и I_S^* — множество растворов, которые присутствуют в системе или находятся на грани появления.

4. Программная реализация. Для программной реализации алгоритма решения задачи (13), (14) и (2)–(4) была выбрана программа решения задачи линейного программирования DSPLP [14], текст которой на языке FORTRAN можно найти в сети Интернет по адресу gams.nist.gov. Данная программа предназна-

чена для решения задач большой размерности и позволяет компактно хранить коэффициенты матрицы ограничений. Чтобы обеспечить возможность всестороннего тестирования алгоритма, программа была сопряжена с базой данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ [15].

Рассмотрим несколько простых примеров, иллюстрирующих возможности алгоритма.

1. Равновесие $N_2O_4 = 2NO_2$ при атмосферном давлении в диапазоне температур 300–400 К. Система уравнений материального баланса в этом случае имеет вид

$$\begin{cases} 2n_{N_2O_4} + n_{NO_2} = 1, \\ 4n_{N_2O_4} + 2n_{NO_2} = 2. \end{cases}$$

Как нетрудно видеть, система уравнений является вырожденной, поэтому для определения равновесного состава требуется провести дополнительное исследование. Использование процедуры линейного программирования позволяет определить с удовлетворительной точностью равновесный состав в рамках предлагаемого подхода без дополнительного анализа (см. рисунок).

2. Использование представленного алгоритма позволяет надежно идентифицировать ситуации, когда заданное давление не может быть создано в системе, поскольку оно превышает давление паров конденсированной фазы. В частности, расчет при давлении 1 бар и температуре 372 К показывает, что заданные параметры не могут быть реализованы в этой системе, поскольку суммарное давление газообразных веществ при данной температуре меньше 1 бар. Чтобы определить парциальные давления газообразных веществ в системе, в этом случае следует уменьшить задаваемую величину давления или провести расчет при заданных значениях температуры и объема. В табл. 1 приведены значения активностей воды (жидкой) и газовой фазы в зависимости от температуры при давлении 1 бар. При проведении расчета предполагалось, что в состав газовой фазы входят девять компонентов (H_2O , H_2 , O_2 , OH и т.д.).

Таблица 1

Температурная зависимость активностей воды и газовой фазы при давлении 1 бар

T , К	300	350	373	374	400
$a_{H_2O(c)}$	1	1	1	0.9725	0.4188
a_{vap}	0.2853	0.8262	0.9927	1	1

В табл. 2 представлены экспериментальные данные [16] по измерению давления пара над системой Na_2SO_4 в зависимости от температуры и результаты расчета. Из этой таблицы следует, что данные эксперимента и результаты расчета удовлетворительно согласуются друг с другом. Используемая модельная термодинамическая система состояла из семи чистых конденсированных фаз и газовой фазы, образованной 21 веществом.

Таблица 2

Температурная зависимость давления пара над Na_2SO_4 , бар

T , К	1113.7	1166.4	1209.3	1263
Данные [16]	3.0×10^{-8}	1.64×10^{-7}	5.08×10^{-7}	1.828×10^{-6}
Расчет	6.51×10^{-8}	2.90×10^{-7}	8.57×10^{-7}	2.989×10^{-6}

5. Основные результаты и выводы. Рассмотренный алгоритм расчета равновесного состава многокомпонентных гетерогенных систем хорошо зарекомендовал себя при исследовании разнообразных термодинамических систем, в том числе с использованием моделей, предусматривающих возможность существования в системе нескольких растворов. Признано целесообразным дополнить алгоритм расчета с использованием процедуры линейного программирования алгоритмом поиска экстремума нелинейной функции с линейными ограничениями. Время расчета равновесного состава существенно зависит от числа веществ, которые входят в состав растворов, включенных в модель термодинамической системы, и становится заметным (от нескольких секунд до минут), если число веществ в растворах больше 200. Влияние числа фаз в термодинамической модели на время вычислений гораздо менее заметно. Следует отметить также, что найти равновесный состав термодинамической системы с использованием программы DSPLP удается далеко не во всех случаях. Однако почти всегда можно найти с ее помощью фазовый состав системы.

Линейное программирование уже давно используется в практике термодинамических вычислений на этапе определения начального приближения перед применением алгоритма решения задачи нелинейной оптимизации с ограничениями [3, 5]. Однако в этом случае расчет проводится в предположении, что все вещества образуют индивидуальные фазы, и задача сводится к определению координат условного миниму-

ма функции $G = \sum_{i \in I_T} n_i g_i^\circ \rightarrow \min$ при соблюдении условий (2) и (4). Расчет равновесия с использованием такого подхода в общем случае не позволяет корректно определить фазовый состав термодинамической системы. Более сложный вариант данного метода вычислений использован в [17] для расчета фазовых диаграмм. Наконец, в [18] предложен алгоритм расчета равновесного состава сложных термодинамических систем с использованием методов обобщенного линейного программирования. Отмечается высокая надежность алгоритма. К сожалению, описание алгоритма в работе [18] не позволило нам реализовать его в виде программы и выполнить сравнительный анализ двух подходов к решению задачи расчета равновесного состава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Прикладная химическая термодинамика / Под ред. Т. Барри. М.: Мир, 1988.
2. Белов Г.В. Моделирование равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных систем // Математическое моделирование. 2005. **17**, № 2. 81–91.
3. Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987.
4. Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981.
5. Smith W.R., Missen R.W. Chemical reaction equilibrium analysis: theory and algorithms. N.-Y.: John Wiley, 1982.
6. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982.
7. Байбуз В.Ф., Цицерман В.Ю., Голубушкин Л.М. Химическое равновесие в неидеальных системах / Под ред. В.С. Юнгмана. М.: ИВТАН, 1986.
8. Каганович Б.М., Филиппов С.П., Анциферов Е.Г. Эффективность энергетических технологий. Новосибирск: Наука. 1989.
9. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. М.: Научный Мир, 2002.
10. Dorn W.S. Variational principles for chemical equilibrium // Journal of Chemical Physics. 1960. **32**, N 5. 1490–1492.
11. White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B. Chemical equilibrium in complex mixtures // Journal of Chemical Physics. 1958. **28**, N 5. 751–755.
12. White W.B., Johnson S.M., Dantzig G.B. A linear programming approach to chemical equilibrium problem // Management Science. 1958. **5**, N 1. 38–43.
13. Реклейтис Г., Рейвиндран А., Рэгсдел К. Оптимизация в технике. Кн. 1. М.: Мир. 1986.
14. Hanson R.J., Hiebert K.L. A sparse linear programming subprogram. Report SAND81-0297. Sandia National Laboratories, 1981.
15. Белов Г.В., Иорши В.С., Юнгман В.С. Моделирование равновесных состояний термодинамических систем с использованием ИВТАНТЕРМО для Windows // Теплофизика высоких температур. 2000. № 2. 209–214.
16. Казенас Е.К. Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004.
17. Connolly J.A.D. Computation of phase equilibria by linear programming: a tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation // Earth and Planetary Science Letters. 2005. **236**. 524–541.
18. Greiner H. Computing complex chemical equilibria by generalized linear programming // Mathematical and Computer Modeling. 1988. **10**, Issue 7. 529–550.

Поступила в редакцию
29.10.2008