

Kazimierz KURPISZ

## PROBLEMY OBLICZENIOWE WYZNACZANIA SKŁADU RÓWNOWAGOWEGO ROZTWORU GAZÓW PÓLDOSKONAŁYCH

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wybrane problemy obliczeniowe, jakie pojawiają się przy wyznaczaniu składu równowagowego roztworu gazów półdoskonałych w warunkach izobaryczno-izotermicznych. Problemy te występują zarówno podczas minimalizacji potencjału Gibbsa, jak i rozwiązywania równań równowagi. Omówiono zastosowaną metodę optymalizacji i przedstawiono wyniki obliczeń.

## NUMERICAL PROBLEMS OF DETERMINING THE EQUILIBRIUM COMPOSITION OF THE MIXTURE OF IDEAL GASES

**Summary.** Some numerical problems that arise when the equilibrium composition of the mixture of ideal gases under isobaric and isothermic conditions are discussed. Such problems appear when various methods are employed, such as Gibbs' potential minimization or equilibrium equation method. The optimization method used in the paper is described in detail as well as the results of the calculations.

## ЧИСЛЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ СОСТАВА ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ В ХИМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ

**Резюме.** В работе представлены численные проблемы, которые возникают при обозначении состава газов в химическом равновесии в условиях изобарно-изотермических. Эти проблемы возникают когда используется разные методы, как метод Гиббса, констант равновесия и другие. Метод оптимизации который использован в работе и результаты вычислений описаны подробно.

## Oznaczenia

|           |                                       |
|-----------|---------------------------------------|
| $a_{k,i}$ | - współczynniki stechiometryczne      |
| $f_i$     | - liczba kilomoli i-tego pierwiastka  |
| G         | - entalpia swobodna, potencjał Gibbsa |
| I         | - entalpia roztworu                   |
| (MR)      | - uniwersalna stała gazowa            |
| $(Ms)_t$  | - izobaryczny przyrost entropii       |
| $n_i$     | - liczba kilomoli i-tego składnika    |
| $P_w$     | - ciśnienie względne roztworu         |
| S         | - entropia roztworu                   |
| T         | - temperatura roztworu                |
| $\phi_T$  | - zredukowana funkcja Gibbsa          |
| n         | - sumaryczna liczba kilomoli roztworu |

## WSTĘP

Wyznaczanie składu równowagowego roztworu gazów półdoskonałych w warunkach izobaryczno-izotermicznych jest problemem dość często występującym w rozmaitych zagadnieniach termodynamiki. Problem uważany jest za klasyczny i w pełni rozwiązany. Okazuje się jednak, że przy większej liczbie składników mogą pojawić się różne trudności obliczeniowe. Zamiarem niniejszej pracy jest przedstawienie sposobów ułatwiających przezwycięzenie tych trudności.

Problem wyznaczania składu równowagowego, opisywany w niniejszym artykule, związany jest z realizacją pracy badawczej [1] dotyczącej analizy termodynamicznej wysokotemperaturowego członu siłowni MHD-parowej. Substratami procesu spalania jest paliwo i powietrze oraz posiew w postaci uwodnionego węglanu potasu. W ten sposób w procesie występuje 7 pierwiastków: wodór, tlen, potas, azot, węgiel, argon i siarka. Ponieważ wyznaczanie składu równowagowego produktów spalania jest tylko fragmentem całego zagadnienia, polegającego na cząstkowej optymalizacji komory spalania, liczbę składników spalin ograniczono do 15. Kierowano się przy tym informacjami zawartymi w [2]. Są to: Ar, CO, CO<sub>2</sub>, H, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, OH, O, O<sub>2</sub>, K, KO, KOH, N<sub>2</sub>, NO, SO<sub>2</sub>. W porównaniu z kilkudziesięcioma produktami uwzględnionymi w [2] jest to niewiele, ale udziały molowe pozostałych składników są już minimalne i nie mają większego wpływu ani na właściwości kaloryczne spalin, ani na właściwości termiczne. Przewidziano jedynie możliwość wystąpienia jonu K<sup>+</sup> oraz elektronów. Z uwagi na specyfikę analizowanego problemu przeprowadzone

obliczenia dotyczyły przedziału temperatur 2000 - 3500 K oraz ciśnień od 0,15 do 1,25 MPa. Założono, że w tym przedziale parametrów spaliny mogą być traktowane jako roztwór gazów półdoskonałych, tzn. ich właściwości mogą być opisywane równaniem Clapeyrona.

#### 1. WYBÓR METODY OKREŚLANIA SKŁADU RÓWNOWAGOWEGO

Skład równowagowy roztworu gazów może być wyznaczany dwiema metodami:

- przez minimalizację entalpii swobodnej G

$$G = I - TS, \quad (1)$$

gdzie:

I - entalpia roztworu,

T - temperatura roztworu,

S - entropia roztworu,

- przez obliczenie stałych równowag chemicznych reakcji zachodzących w roztworze.

Druga metoda, należąca do klasycznych narzędzi termodynamiki chemicznej, sprowadza się do rozwiązania układu tylu nieliniowych równań, ile niezależnych reakcji może przebiegać w roztworze. W realizacjach komputerowych zagadnienie takie sprowadza się zwykle do minimalizacji sumy kwadratów niezgodności równań. Tym samym problem staje się matematycznie równoważny pierwszej z wymienionych na wstępie metod.

Podstawową zaletą bezpośredniej minimalizacji entalpii swobodnej jest uniknięcie założeń dotyczących reakcji chemicznych. Dla potrzeb metody wystarczy znajomość substratów i produktów procesu. Uważa się powszechnie, że istniejące algorytmy minimalizacji pewniej prowadzą do rozwiązania niż algorytmy rozwiązywania równań nieliniowych.

W niniejszej pracy przedstawiono wnioski, uzyskane na podstawie wyników obliczeń prowadzonych za pomocą obydwóch metod. Dodatkowo próbowano jeszcze metodę, będącą kombinacją obydwu wymienionych. Ten sposób postępowania omówiono w dalszej części niniejszego artykułu.

Punktem wyjścia do rozwiązania problemu za pomocą metody minimalizacji potencjału Gibbsa jest zasada, że w warunkach izobaryczno-izotermicznych entalpia swobodna przyjmuje najmniejszą wartość, jeśli układ znajduje się w stanie równowagi. Przy zadanym ciśnieniu i temperaturze potencjał Gibbsa jest funkcją wyłącznie składu. Poszukuje się zatem takiego składu roztworu, przy którym potencjał Gibbsa przyjmuje zawartość minimalną. Ze wszystkich możliwych składów rozwiązanie stanowią tylko takie, które spełniają równania

zachowania ilości substancji każdego z pierwiastków występujących w roztworze. Ponadto udział każdego ze składników roztworu powinien być nieujemny. Tak więc z punktu widzenia matematyki problem sprowadza się do poszukiwania ekstremum funkcji wielu zmiennych przy liniowych ograniczeniach równościowych (bilanse pierwiastków) i liniowych ograniczeniach nierównościowych (żądanie nieujemności udziałów).

## 2. SFORMUŁOWANIE ZAGADNIENIA OPTIMALIZACJI

Wspomniano już, że problem wyznaczania składu równowagowego rozwiązywano dwiema metodami: przez minimalizację potencjału Gibbsa (1) oraz przez rozwiązanie układu równań równowagi. Rozwiązanie układu równań równowagi uzyskiwano poszukując minimum sumy kwadratów niezgodności równań.

Oznaczając przez  $n_i$  liczbę kilomoli poszczególnych składników roztworu, a przez  $p$  i  $T$  zadane ciśnienie i temperaturę, warunek równowagi może być zapisany w postaci:

$$G = G(p, T, n_1, \dots, n_N) \rightarrow \min, \quad (2)$$

gdzie  $N$  jest liczbą składników roztworu. Potencjał Gibbsa może być dla gazów półdoskonałych rozpisany w sposób następujący:

$$G = I - TS = \sum_{i=1}^N n_i \left\{ (Mi)_i^\phi - T \left[ (Ms_t)_i^\phi (MR) \ln \frac{n_i}{n} p_w \right] \right\}. \quad (3)$$

W równaniu tym poszczególne wielkości oznaczają:

- $(Mi)_i^\phi$  - molowa entalpia właściwa w danej temperaturze  $T$ , w warunkach standardowych, uwzględniająca entalpię chemiczną,
- $(Ms_t)_i^\phi$  - izobaryczny przyrost entropii składnika od temperatury odniesienia  $T_0$  do temperatury  $T$ , w warunkach standardowych, uwzględniający entropię chemiczną,
- $(MR)$  - uniwersalna stała gazowa,
- $p_w$  - ciśnienie względne, obliczone jako stosunek ciśnienia roztworu do ciśnienia standardowego,
- $n$  - sumaryczna liczba kilomoli roztworu.

W literaturze często operuje się funkcją  $\phi_T^\phi$ , zwaną zredukowaną funkcją Gibbsa, zdefiniowaną następująco [3]:

$$\phi_T^\phi = (Ms_t)^\phi - \frac{(Mi)^\phi - (Mi)_0^\phi}{T}, \quad (4)$$

gdzie:

$(Mi)_0^\phi$  - entalpia chemiczna, wyznaczona dla temperatury odniesienia w warunkach standardowych.

Po wprowadzeniu (4) do (3) otrzymuje się:

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \left\{ (Mi)_{O_i}^\phi - T \phi_{Ti}^\phi + T (MR) \ln \frac{n_i}{n} p_w \right\}. \quad (5)$$

Minimum swobodnej entalpii (5) wyznacza się przy warunkach wynikających z bilansów substancjalnych. Liczba tych równań wynika z liczby pierwiastków biorących udział w procesie. Liczbę tę oznaczono przez  $L$ . Dla każdego pierwiastka oblicza się liczbę kilomoli tego pierwiastka  $f_k$ , zawartych w substratach procesu, przy czym wielkość tę zwykle odnosi się do jednostki paliwa. Spełnienie bilansu ilości substancji w odniesieniu do poszczególnych pierwiastków wymaga spełnienia układu równań:

$$\sum_{i=1}^N a_{k,i} n_i = f_k, \quad k = 1, 2, \dots, L. \quad (6)$$

W równaniu tym,  $a_{k,i}$  są tzw. współczynnikami stechiometrycznymi, podającymi liczbę kilomoli  $k$ -tego pierwiastka, występujących w 1 kilomolu  $i$ -tego składnika roztworu.

Do równań typu (6) należy dołączyć nierówności typu:

$$n_i \geq 0, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (7)$$

gwarantujące nieujemne wartości ilości kilomoli poszczególnych składników roztworu.

W metodzie opartej na rozwiązywaniu układu równań równowagi poszukiwano minimum wyrażenia

$$F = \sum_{i=1}^M [K_i - \varphi_i (n_1, n_2, \dots, n_N, p)]^2, \quad (8)$$

z warunkami (6) i (7). W równaniu (8) przez  $M$  oznaczono liczbę niezależnych równań równowagi,  $K_i$  - wartości stałej równowagi chemicznej dla poszczególnych reakcji, natomiast  $\varphi_i$  oznaczają odpowiednie równania na stałą równowagi.

Próbowano także zastosować metodę, która częściowo łączyłaby w sobie obie powyższe, poszukując minimum wyrażenia

$$H = \varepsilon_1 G + \varepsilon_2 F_1, \quad (9)$$

gdzie:

$\varepsilon_1$  i  $\varepsilon_2$  oznaczają dowolne liczby, natomiast  $F_1$  definiowane jest równaniem (8), ale liczbę składników sumy (8) zwykle ograniczano do wartości  $M_1 < M$ .

### 3. ALGORYTMY OPTYMALIZACJI ZASTOSOWANE W PRACY

Wyznaczenie minimum potencjału Gibbsa czy sumy kwadratów niezgodności równań równowagi stanowi od strony matematycznej problem wyznaczenia ekstremum warunkowego z liniowymi ograniczeniami równościowymi i nierównościowymi. Pomimo że problem ten należy do klasycznych problemów termodynamiki, jego rozwiązanie może stwarzać liczne trudności obliczeniowe. Trudności te związane są przede wszystkim z wymiarowością problemu oraz z kształtem funkcji celu. Liczba zmiennych decyzyjnych sugerowałaby stosowanie metod gradientowych, które jednak nie zawsze są efektywne z uwagi na kształt funkcji celu. Ponadto wśród niewiadomych występują składniki, których ilości różnią się o kilka rzędów. Stwarza to trudności w ustaleniu kierunku poszukiwań i kryterium zakończenia obliczeń. Największe trudności stwarza kształt funkcji celu. Ma ona bowiem głęboki, wąski ale długi "wąwóz". Dotyczy to szczególnie niskich temperatur i metody równań równowagi. Ponadto ekstremum często znajduje się na lub w pobliżu ograniczeń, które dodatkowo wycinają w tym wąwozie ostrza o dość skomplikowanych kształtach. Pochylenia wąwozu w kierunku ekstremum jest nieznaczące, a posuwając się wzdłuż niego

można napotkać na minima lokalne, spowodowane najprawdopodobniej niedokładnościami aproksymacji funkcji kalorycznych oraz błędami zaokrągleń związanymi z arytmetyką komputera. Specyficzne właściwości funkcji celu powodują, że trudno jest mówić o optymalnej metodzie poszukiwania ekstremum. W literaturze przedmiotu powszechna jest zresztą opinia [4], że nie istnieje uniwersalna metoda poszukiwania ekstremum z ograniczeniami, która mogłaby spełnić wszystkie wymagania stawiane przez użytkownika. Co więcej, okazało się, że metoda, która dawała zadowalające rezultaty w wielu przypadkach zawodziła w innych, przy czym przypadki te często różniła nieznaczna zmiana parametrów termicznych lub liczby składników roztworu.

Dla potrzeb rozpatrywanego problemu wykorzystano wiele procedur optymalizacji. Były one przedstawicielami głównych typów algorytmów optymalizacyjnych, tzn. próbowano metody gradientowe i bezgradientowe, z modyfikacją i bez modyfikacji kierunku poszukiwań, oparte na funkcji kary i rzutowaniu na płaszczyzny ograniczeń. Kierowano się przy tym wskazówkami literaturowymi [4] lub też rezultatami prac innych autorów, zajmujących się tą problematyką (por. [1]). Na ogół największą popularnością cieszą się metody gradientowe z przesuwaną funkcją kary. Okazało się jednak, że przy większej liczbie składników, szczególnie w tych przypadkach, gdy ekstremum znajdowało się na ograniczeniach (np. dla niskich temperatur), metoda ta okazywała się nieprzydatna. Często bowiem minimum bezwarunkowe skorygowanej o ograniczenia funkcji celu znajdowało się na zewnątrz ograniczeń, co uniemożliwiało obliczenie logarytmów występujących w równaniach (5) lub (8). Sztuczne ograniczenie kroku powodowało, że tworzony był zupełnie fałszywy kierunek poszukiwań. Ponadto metody funkcji kary powodują powstawanie "wąwozów" w pobliżu ograniczeń. Dlatego nieprzydatne były metody oparte na wewnętrznej funkcji kary z uwagą na położenie ekstremum na lub w pobliżu ograniczeń.

Podobnie niekorzystne rezultaty przyniosło zastosowanie metody polegającej na aproksymacji funkcji celu formą kwadratową i następnie poszukiwanie minimum tej formy. Metoda ta przynosi zachęcające wyniki przy niewielkiej liczbie składników (por. [5]). Przy większej liczbie składników metoda ta zawodzi.

Ostatecznie posługiwano się w obliczeniach dwiema metodami: gradientu sprzężonego z rzutowaniem oraz zmodyfikowaną metodą Nelderera-Meada. W obydwu metodach przed przystąpieniem do obliczeń rozwikływane są ograniczenia równościowe. Umożliwia to zmniejszenie wymiarowości wektora poszukiwanych wielkości. Zadanie to rozwiązuje się za pomocą metody Gaussa-Jordana z wyborem elementów podstawowych.

Współrzędne punktu startowego wyznaczono za pomocą oryginalnego algorytmu opisanego w [5]. Algorytm ten umożliwia określenie dopuszczalnego zakresu zmienności poszczególnych niewiadomych  $n_{iD}$ ,  $n_{iG}$ , które gwarantują spełnienie ograniczeń. Wartość zmiennej  $n_i$ , przyjmowana jako wartość startowa, może być ustalona z równania:

$$n_i = n_{iD} + \xi (n_{iG} - n_{iD}).$$

Zmieniając wartość  $\xi$  można uzyskiwać rozmaite punkty startowe. Jest to szczególnie ważne w związku z możliwością pojawienia się ekstremów lokalnych.

### 3.1. Metoda gradientu sprzężonego z rzutowaniem

W metodzie gradientu sprzężonego z rzutowaniem w pierwszym kroku znajduje się punkt  $P_0$ , należący do zbioru rozwiązań dopuszczalnych. Dalsze iteracje polegają na tym, że dla danego punktu  $P_k$  generuje się dopuszczalny kierunek poprawy, a następnie, w wyniku minimalizacji w tym kierunku z uwzględnieniem ograniczeń, otrzymuje się punkt  $P_{k+1}$ . W celu utworzenia dopuszczalnego kierunku gradientu funkcji celu ze znakiem minus na ścianę zbioru rozwiązań dopuszczalnych, na której znajduje się punkt  $P_k$ . Takie postępowanie jest uzasadnione liniowością ograniczeń. Za kryterium stopu przyjmuje się warunek, by norma wektora kierunku poprawy była mniejsza od zadanej wartości  $\epsilon$ .

Wykorzystane w pracy procedury optymalizacyjne zostały zaczerpnięte z [6]. Procedury te zostały zaadaptowane dla IBM PC między innymi przez prowadzenie obliczeń z podwójnej precyzji z uwagi na krótkie słowo komputera.

Metoda gradientu sprzężonego z rzutowaniem okazała się jednak w wielu przypadkach mało efektywna. Obliczenia najczęściej kończyły się komunikatem, że z powodu błędów numerycznych nie jest możliwe poprawienie ostatniej iteracji. Komunikat taki pojawia się w przypadku, gdy norma wektora kierunku poprawy jest większa od zadanej wartości, ale krok przy poszukiwaniu minimum w zadanym kierunku jest bliski zera. Otrzymane w ten sposób rozwiązanie było zwykle dość odległe od minimum. Łatwo można było to stwierdzić przez obliczenie stałych równowagi chemicznej.

### 3.2. Zmodyfikowana metoda Nelderera - Meada

Klasyczna metoda Nelderera-Meada służy do wyznaczania ekstremum bez ograniczeń. Dla potrzeb rozpatrywanego problemu została zmodyfikowana z myślą o liniowych ograniczeniach równościowych i nierównościowych. Efektywność tej



metody znacznie maleje ze wzrostem wymiarowości problemu i jest ona o wiele wolniejsza od metody gradientu sprzężonego. Tym niemniej jest ona nieczuła na kształt funkcji celu i jednym zagrożeniem dla jej efektywności mogą być minima lokalne. Z punktu widzenia kształtu funkcji celu ważne jest, że dobór punktów położonych w obszarach funkcji reprezentujących sobą strome, wąskie wąwozy nie powoduje zmniejszenia zbieżności. Ponadto w trakcie posuwania się w kierunku minimum metoda eliminuje silne nieliniowości. Dodać należy, że prezentowana w niniejszej pracy zmodyfikowana metoda Neldera-Meada nie jest znaną w literaturze metodą Complex [4]. Próbę wykorzystania jej dla potrzeb wyznaczania składu równowagowego podjęto w [7]. Opracowany tam program okazał się jednak zawoorny przy dużej liczbie składników, a zwłaszcza dla przypadków, w których ekstremum znajdowało się na lub w pobliżu ograniczeń.

Metoda Neldera-Meada polega na utworzeniu w przestrzeni  $(n + 1)$  wymiarowej  $n$ -wymiarowego sympleksu o  $(n + 1)$  wierzchołkach w taki sposób, aby była na nich rozpięta powierzchnia określona przez badaną funkcję celu. Odległościami między współrzędnymi wierzchołkami  $P_i$  sympleksu zwana jest dalej krokiem. W kolejnych iteracjach dokonuje się przekształcenia sympleksu w odpowiedni sposób tak długo, dopóki jego krok nie będzie większy od założonej dokładności  $\epsilon$ .

Ograniczenia równościowe są uwzględnione przez eliminowanie pewnej liczby zmiennych niezależnych, równej liczbie ograniczeń równościowych.

Bardziej złożone jest uwzględnianie ograniczeń nierównościowych. Przekształcenie sympleksu polega w ogólności na odpowiednim odbiciu wierzchołka  $P$ , w którym funkcja celu przyjmuje największą wartość względem punktu  $P^*$ , który jest środkiem ciężkości pozostałych (poza  $P$ ) punktów. W efekcie uzyskuje się nowy punkt  $P_1$ , który leży na prostej łączącej punkty  $P^*$  i  $P$ . Punkt  $P_1$  może zostać włączony do sympleksu, jeżeli spełnione są wszystkie ograniczenia nierównościowe. W takim przypadku algorytm Neldera-Meada może być użyty w oryginalnej wersji. W przeciwnym razie możliwe są dwa przypadki:

- a) zamiast punktu  $P_1$  do sympleksu włącza się punkt  $P_i^*$  przecięcia prostej przechodzącej przez punkty  $P^*$ ,  $P_1$  z tą hiperpłaszczyzną ograniczenia nierównościowego, która leży najbliżej punktu  $P^*$ .
- b) punkt  $P_1$  zostaje włączony do sympleksu, ale nadaje się funkcji celu w tym punkcie dużą wartość (funkcja kary).

Według punktu b) postępuje się wtedy, gdy na danej hiperpłaszczyźnie ograniczeń, gdzie leży punkt  $P_1^*$ , znajduje się już  $n$  punktów sympleksu względnie punkt  $P^*$  leży na tej samej płaszczyźnie ograniczeń co  $P_1^*$ . Postępowanie to ma celu uniknięcie sytuacji, gdy wszystkie punkty sympleksu leżą na jednej

płaszczyźnie ograniczenia nierównościowego. Redukcji ulega wtedy wymiar sympleksu.

Taki sposób postępowania jest efektywny w przypadku, gdy ekstremum nie znajdzie się na lub w pobliżu ograniczeń. Wielowymiarowa, przestrzenna bryła sympleksu bardzo wolno przemieszcza się w pobliżu ograniczeń, a w ostrzach jej przemieszczanie może być w ogóle zatrzymane.

Modyfikacja działania metody polegała w dalszym ciągu na tym, że po zakończeniu obliczeń metodą Neldera-Meada, tzn. po osiągnięciu przez krok założonej wartości zostaje wygenerowany punkt  $P_S$ , leżący w środku ciężkości sympleksu i obliczona wartość funkcji celu w tym punkcie. Jeżeli wartość funkcji celu w punkcie  $P_S$  jest mniejsza od wartości funkcji celu w punktach sympleksu, to punkt  $P_S$  zostaje uznany za rozwiązanie problemu. Jeżeli punkt sympleksu, w którym funkcja celu osiąga wartość najmniejszą, nie leży na ograniczeniu lub w jego bliskiej, zadanej odległości, to obliczenia mogą być kontynuowane ze zwiększoną dokładnością, zgodnie z wartością odpowiedniej zmiennej sterującej. Jeżeli natomiast punkt sympleksu, w którym funkcja celu osiąga wartość najmniejszą, leży na ograniczeniu lub w jego bliskiej odległości, następuje redukcja wymiarów sympleksu i poszukiwanie ekstremum na ograniczeniu. Gdy przemieszczanie sympleksu po hiperpłaszczyźnie ograniczenia staje się niemożliwe (np. w pobliżu innych ograniczeń), to dalsze poszukiwanie ekstremum odbywa się metodą Hooke'a-Jeeves'a. Liczba kroków niezbędnych dla wyznaczenia ekstremum jest na ogół niewielka, gdyż rozpoczęcie poszukiwań rozpoczyna się zwykle w niewielkiej odległości od rzeczywistego minimum. Punkt, w którym funkcja celu osiąga minimalną wartość na danej hiperpłaszczyźnie, zostaje włączony do pierwotnego sympleksu w miejsce punktu leżącego na tej samej płaszczyźnie, w którym funkcja celu osiąga wartość największą.

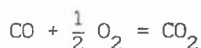
Następnie ponownie uruchamia się metodę Neldera-Meada dla sympleksu o pierwotnych wymiarach. Ten sposób umożliwia bardzo efektywne przemieszczanie się sympleksu w pobliżu ograniczeń, a także dużą jego elastyczność wewnątrz ostrza.

Jako kryterium zakończenia obliczeń przyjmuje się długość kroku lub też ważoną długość kroku, tzn. współrzędne punktu mnożone są przez wartość bezwzględną entalpii składników. Ten drugi sposób w wielu przypadkach gwarantował większą pewność osiągnięcia minimum.

## 4. WYNIKI BADAŃ I WNIOSKI

Prezentowane w niniejszym punkcie wnioski dotyczą metody Neldera-Meada, która pewniej prowadziła do rozwiązania niż metoda gradientu sprzężonego, chociaż obydwie metody stosowane były w obliczeniach równoległe. Obliczenia prowadzono dla warunków termicznych opisywanych we wstępie artykułu. Równania aproksymujące zredukowaną funkcją Gibbsa oraz wartości entalpii odniesienia zaczerpnięto z [3]. Obliczenia prowadzono dla różnych składów paliwa, stosunków nadmiaru powietrza, zawartości posiewu itp. Wielkości te nie mają jednak istotnego znaczenia z punktu widzenia problemów opisywanych w niniejszym artykule i wyciągniętych wniosków.

Przeprowadzone obliczenia wykazały, że uzyskanie rozwiązania w wyniku minimalizacji sumy kwadratów niezgodności równań równowagi jest bardzo trudne, a właściwie praktycznie niemożliwe. Składa się na to szereg przyczyn. Przede wszystkim funkcja celu jest silnie nieliniowa. Nieznaczące zmiany ilości niektórych składników, zwłaszcza tych, których udziały są bliskie zeru, mogą powodować bardzo duże zmiany funkcji celu. Z drugiej strony wpływ tych niewielkich zmian na funkcje kaloryczne jest nieznaczny. Ponadto stałe równowagi chemicznej dla poszczególnych reakcji różnią się często o kilkanaście i więcej rzędów, gdyż trudno jest dobrać reakcje chemiczne o zbliżonych wartościach stałych równowagi. Mimo podjętych prób pewnego normowania funkcji celu wystąpiły poważne trudności z ustaleniem kryterium końca obliczeń. Niezbędne stało się wprowadzenie do równania (8) odpowiednich wag, które jednak winny być zmieniane przy zmianie parametrów termicznych, co z kolei wymaga przewidywania wpływu niezgodności kolejnych równań równowagi na niedokładność wyników. Takie postępowanie jest konieczne, gdyż np. w niskich temperaturach (2000 K) niezgodność równania równowagi reakcji



ma o wiele większy wpływ na funkcje kaloryczne niż niezgodność równania reakcji



ponieważ ilość KO jest w tych warunkach bliska zeru i niedokładność wyznaczenia tej wartości może dochodzić do kilku rzędów, a mimo to jej wpływ na funkcje kaloryczne jest niewielki.

Jeżeli wag tych nie uwzględni się w funkcji celu (8) uzyskane wyniki są niestabilne i dalekie od poprawnych. Ilustruje to tablica 1, w której przedstawiono wartości entalpii i entropii roztworu na 1 kg paliwa dla temperatury roztworu  $T = 2000$  K przy różnych ciśnieniach względnych roztworu  $p_w$ . Ponieważ dobór tych wag jest bardzo uciążliwy, przedstawioną metodą należy uznać za nieprzydatną.

Tablica 1

Wartości entalpii  $I$  i entropii  $S$  dla  $T = 2000$  K uzyskane metodą minimalizacji niezgodności równań równowagi

| $p_w$       | 1,5    | 4,0    | 6,5    | 9,0    | 11,0   | 12,5   |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $I$ kJ/kg   | 43 141 | 39 812 | 41 772 | 35 416 | 39 000 | 41 205 |
| $S$ kJ/kg K | 96,1   | 92,1   | 90,9   | 88,5   | 88,6   | 88,7   |

Tablica 2

Wartości entalpii  $I$  i entropii  $S$  dla  $T = 2000$  K uzyskane metodą minimalizacji entalpii swobodnej

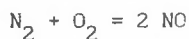
| $p_w$         | 1,5     | 4,0     | 6,5     | 9,0     | 11,0    | 12,5    |
|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| $I_1$ kJ/kg   | -1230,8 | -1042,1 | -2515,7 | -936,5  | -1593,3 | -4078,4 |
| $S_1$ kJ/kg K | 82,2    | 80,3    | 78,6    | 78,2    | 77,5    | 76,2    |
| $I_2$ kJ/kg   | -4120,6 | -4119,2 | -4129,5 | -4135,3 | -4134,6 | -4178,4 |
| $S_2$ kJ/kg K | 81,7    | 79,2    | 77,9    | 77,1    | 76,6    | 76,2    |

Tablica 3

Wartość entalpii  $I$  i entropii  $S$  dla  $T = 3500$  K  
uzyskane metodą minimalizacji entalpii swobodnej

| $p_w$         | 1,5    | 4,0    | 6,5    | 9,0    | 11,0   | 12,5   |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $I_1$ kJ/kg   | 44 770 | 38 240 | 35 910 | 34 010 | 33 040 | 32 440 |
| $S_1$ kJ/kg K | 98,7   | 93,9   | 91,9   | 90,4   | 89,6   | 89,0   |
| $I_2$ kJ/kg   | 44 300 | 37 820 | 35 260 | 33 610 | 32 680 | 32 120 |
| $S_2$ kJ/kg K | 98,7   | 93,9   | 91,8   | 90,4   | 89,6   | 89,1   |

Bardzo dobre rezultaty uzyskane dla metody opartej na minimalizacji potencjału Gibbsa. W tablicy 2 przedstawiono wartości entalpii i entropii roztworu na 1 kg paliwa dla temperatury roztworu  $T = 2000$  K, przy czym indeksem 1 oznaczono wyniki uzyskane za pomocą metody Neldera-Meada bez modyfikacji działania w pobliżu ograniczeń, natomiast indeksem 2 oznaczono wyniki uzyskane dzięki modyfikacji metody. Z tablicy tej wynika celowość przeprowadzenia opisaną w punkcie 2.2. modyfikacji. W tablicy 3 przedstawiono rezultaty dla temperatury roztworu  $T = 3500$  K. W tej temperaturze minimum potencjału Gibbsa położone jest w dość znacznej odległości od ograniczeń i dlatego wyniki przed i po modyfikacji różnią się nieznacznie. Kontrolne obliczenia stałych równowagi dla wybranych reakcji wykazują jednak zdecydowane zalety modyfikacji np. dla reakcji



niedokładności spełnienia jej równania równowagi dochodzą do 50 % (przy  $p_w = 1,5$ ) dla metody bez modyfikacji podczas gdy nie przekraczają 5% po przeprowadzeniu modyfikacji.

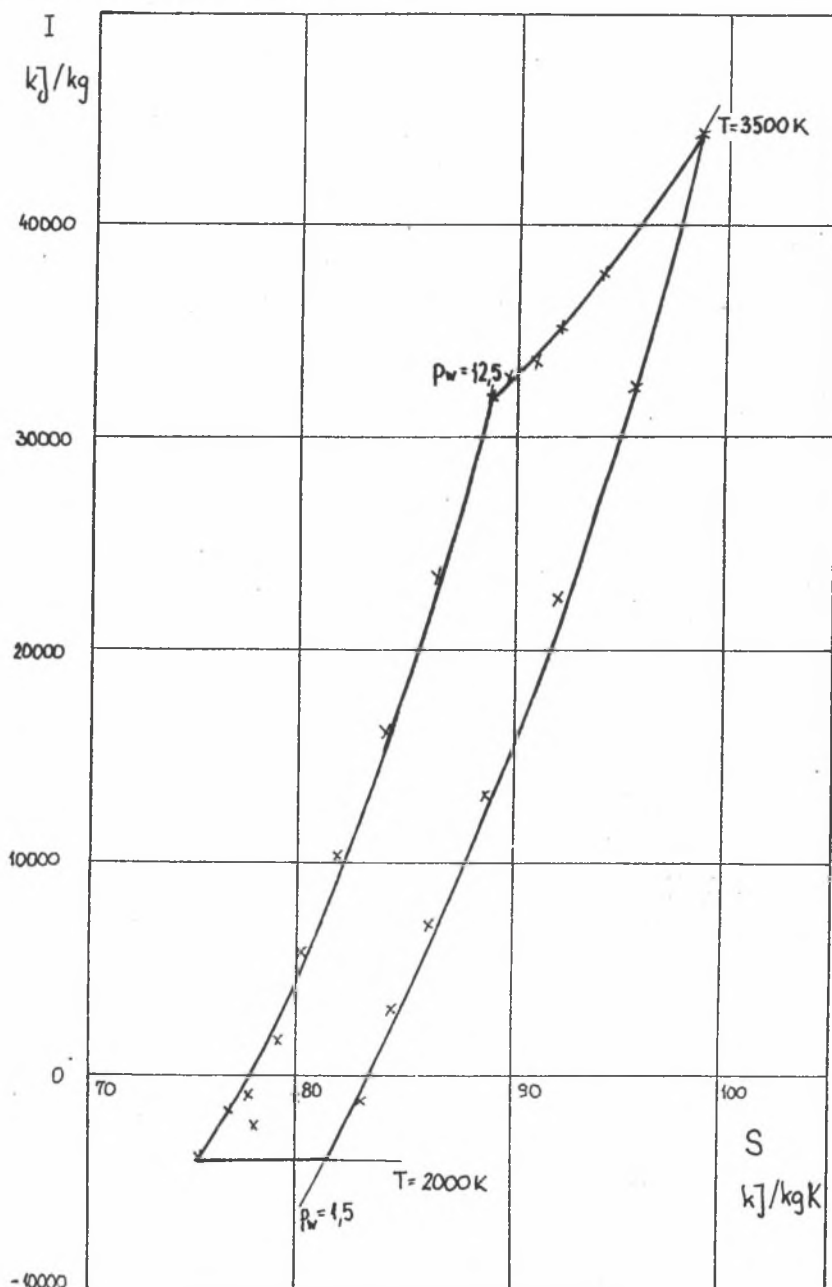
W niskich temperaturach ( $T = 2000$  K) różnice te są już ogromne i niezgodność równania równowagi reakcji tworzenia tlenku azotu jest kilka tysięcy razy większa dla przypadku bez modyfikacji w porównaniu z metodą po

modyfikacji. Warto jeszcze zauważyć, że suma kwadratów niezgodności równań równowagi, obliczona na podstawie uzyskanych rezultatów, jest często większa od sumy uzyskanej w wyniku minimalizacji funkcji celu (8). Jednakże większe niezgodności dotyczą równań mniej istotnych z punktu widzenia obliczania funkcji kalorycznych, a znacznie bardziej czułych na zmiany ilości kilomoli składników.

Zupełnie nieprzydatna okazała się metoda oparta na minimalizacji funkcji (9). Metoda ta miała w zamierzeniach eliminować niebezpieczeństwo minimów lokalnych. Ograniczenie liczby równań równowagi  $M_1$  do kilku wybranych powodowało, że składniki występujące w tych równaniach wyznaczone były z dużą dokładnością, ale pozostałe z o wiele gorszą. Natomiast przyjęcie  $M_1 = M$  byłoby zupełnie nieuzasadnione.

Przeprowadzone obliczenia wykazały także, że najbardziej niezawodnymi metodami wyznaczania minimum entalpii swobodnej są metody najprostsze, gwarantujące osiągnięcie ekstremum z żadaną dokładnością. Okazało się także, że efektywnym kryterium zakończenia obliczeń jest kryterium ważonego kroku, tzn. kroku uwzględniającego wartości bezwzględne entalpii składników. Wynika to z faktu, że o wartości potencjału Gibbsa decyduje iloczyn entropii i temperatury, entalpia zaś wpływa dopiero na czwarte (ewentualnie trzecie) miejsce znaczące funkcji celu. Dlatego wartości entropii są zwykle dość stabilne, mimo niestabilnych wartości entalpii (por. tablica 2). Wprowadzenie entalpii do kryterium zakończenia obliczeń pozwala lepiej uwzględnić jej wpływ na wyniki.

Na rys. 1 przedstawiono wybrane dwie izobary i dwie izotermy na wykresie entalpia - entropia, obrazujące zakres parametrów, dla których prowadzono obliczenia. Linie ciągłe odpowiadają wynikom uzyskanym za pomocą metody zmodyfikowanej, a krzyżkami - bez modyfikacji. Wykres ten stanowi jeszcze jedno potwierdzenie przedstawionych tu wniosków.



Rys.1. Wybrane izobary i izotermy na wykresie entalpia - entropia dla roztworu spalin

Fig.1. Some selected isobars and isotherms in the enthalpy - entropy diagram for the mixture of flue gases

## LITERATURA

- [1] Składzień J., Kurpisz K., Wilk K.: Analiza termodynamiczna członu wysokotemperaturowego siłowni MHD-parowej. Praca nauk. - badawcza wykonana w Instytucie Techniki Ciepłej Politechniki Śl. w ramach CPBP 02.18., temat 4.2.2.1., Gliwice 1986-1987 (niepublikowane).
- [2] О.Цоуфаль: Состав продуктов сгорания углеводородов в воздухе и ионизирующей присадкой, Физико-Технические Проблемы Создания МГДЭС, Мат. Научно-Техн. Совец., Киев 2-8 сент. 1984, Изд. Инст. Выс. Темп. АН СССР, Москва, 1985.
- [3] Термодинамические свойства индивидуальных веществ. "Наука", Москва, 1978-1982, т. 1-4.
- [4] Findelsen W. i inni: Teoria i metody obliczeniowe optymalizacji, PWN, Warszawa 1980.
- [5] Nowak A: Dobór punktu startowego na przykładzie obliczania składu równowagowego produktów reakcji chemicznej metodą minimalizacji potencjału Gibbsa, ZN Pol. Śl., s. Energetyka z. 69, 29-35 (1978).
- [6] Szymanowski J. i inni: Metody optymalizacji w języku FORTRAN, PWN, Warszawa 1984.
- [7] Gdula S.J. i inni: Biblioteka programów do obliczeń termodynamicznych, praca nauk.-badawcza, NB-16/RME-3/77, Gliwice, 1977-1980 (niepublikowane)

Recenzent: Prof.dr hab. inż. Leon Troniewski

Wpłynęło do Redakcji 10.12.1992.

## Abstract

The problem of determining the equilibrium composition of the gaseous mixture is one of the classical problems of thermodynamics. However, when the number of components is large, some numerical difficulties arise.

Usually two methods are employed:

- minimizing the Gibbs function,
- solving the equation set, containing the equilibrium constant-composition relationships.

Both methods have been investigated. Moreover, the combination of those methods was also examined.



However, when the number of components is large only the method of minimizing the Gibbs function is efficient.

Various methods for optimization have been tried to choose the best one. The main difficulties result from the shape of the objective function. It looks like a very deep, narrow and long canyon. Besides, the number of moles for various components differ substantially. Therefore, a lot of efficient optimization procedures are useless. It appeared that a very simple algorithm of the modified Nelder-Mead method procedure was very efficient. Also gradient methods were examined but the results were much worse. The modification of the Nelder-Mead method is described in detail.

Some results are shown in the paper. They refer to high temperature combustion gases at temperature 2000-3500 K, containing 15 components. In particular, the case relates to a combustion chamber of the MHD generator.