

Б. Г. Т р у с о в

**ПРОГРАММНАЯ СИСТЕМА МОДЕЛИРОВАНИЯ
ФАЗОВЫХ И ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

На основе законов термодинамики с использованием принципа максимума энтропии построена модель равновесного состояния многокомпонентных гетерогенных систем произвольного состава. Разработанный универсальный алгоритм позволяет рассчитывать фазовый и химический состав рабочих сред химико-технологических, энергетических, металлургических процессов, а также их термодинамические и транспортные свойства. Описаны особенности созданного программного комплекса, его информационное обеспечение и средства представления результатов.

E-mail: trusov@bmstu.ru

Ключевые слова: компьютерное моделирование, программы для ЭВМ, химическое равновесие, фазовый состав.

Модель термодинамического равновесия широко используется в научной и производственной практике при изучении поведения сложных по химическому составу систем при повышенных температурах, когда существенную роль играют химические и (или) фазовые превращения. В химико-технологических процессах, в металлургии, экологии основной задачей моделирования является определение состава компонентов и фаз. В энергетике, теплотехнике, плазмохимии требуется, кроме того, нахождение свойств системы, таких как энтальпия, удельная теплоемкость, коэффициенты переноса. Допущение о фазовом и химическом равновесии для реальных процессов, несомненно, служит предельной оценкой состояний, но даже такая информация играет неопределимую роль при анализе малоизученных систем.

Достоинство термодинамического метода заключается в его универсальном характере, позволяющем исследовать произвольные по химическому составу системы на основании одной только справочной информации о термохимических и термодинамических свойствах индивидуальных веществ — компонентов равновесия. Эти свойства известны для широкого спектра химических соединений, находящихся в газообразном, конденсированном и ионизированном состоянии, в температурном диапазоне, характерном для большинства инженерных приложений [1, 2]. Однако физическая прозрачность термодинамического подхода к моделированию сочетается с вычислительными сложностями обобщенного алгоритма, трудностями подготовки исходных данных и представления множества результатов.

Установление фазового и химического равновесия в любой системе — реальный, необратимый процесс. Для него характерно возраста-

ние энтропии, выражаемое в соответствии со вторым началом термодинамики соотношением

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}. \quad (1)$$

Поскольку термодинамическое равновесие возможно только при отсутствии обмена массой и энергией между системой и окружающей средой, то максимум энтропии достигается при постоянстве состава химических элементов и внутренней энергии системы в силу закона сохранения энергии

$$dU = \delta Q - \delta A = \delta Q - pdv. \quad (2)$$

Утверждение, что в системе, не взаимодействующей с окружающей средой, со временем устанавливается единственно возможное устойчивое состояние, основано на опыте и является, по существу, законом природы.

Совмещая выражения (1) и (2), получим

$$TdS \geq dU + \delta A \text{ или } TdS - dU - pdv \geq 0. \quad (3)$$

После достижения равновесия, когда система не обменивается энергией с окружающей средой ($dU = 0$) и не совершает работы ($dv = 0$), неравенство (3) превращается в уравнение $dS = 0$.

Таким образом, расчет равновесия изолированных многокомпонентных термодинамических систем может быть сведен к задаче определения состояния, характеризуемого максимумом энтропии [3]. Поэтому для составления искомой системы уравнений необходимо найти аналитическую связь между величиной энтропии единицы массы рабочего тела, образующего систему, и термодинамическими параметрами, определяющими ее состав, свойства и условия существования.

В общем случае рассматриваемые системы включают в себя газовую фазу, отдельные однокомпонентные конденсированные фазы и фазы, образованные растворами веществ в конденсированном состоянии. В свою очередь, газовая фаза состоит из нейтральных и электрически заряженных (ионизированных) компонентов, подчиняющихся уравнению состояния идеального газа. Содержание в системе компонентов газовой фазы ($i = 1, 2, \dots, k$), компонентов конденсированных растворов ($(r = 1, 2, \dots, R), x = 1, 2, \dots, X$) и отдельных конденсированных фаз ($l = 1, 2, \dots, L$) выражается в молях на единицу массы n_i, n_{rx} и n_l . Тогда энтропия такой системы окажется

$$S = \sum_{i=1}^k S_i^{(p_i)} n_i + \sum_{l=1}^L S_l n_l + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R S_{rx} n_{rx} = \sum_{i=1}^k \left(S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{v} \right) n_i + \\ + \sum_{l=1}^L S_l^0 n_l + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R (S_{rx}^0 - R \ln(n_{rx}/n_x)) n_{rx}, \quad (4)$$

где k — число компонентов газовой фазы; L — число однокомпонентных конденсированных несмешивающихся фаз; X — число конденсированных растворов; R — число компонентов в растворе x ; $S_i^{(p_i)}$ — энтропия i -го компонента газовой фазы при том парциальном давлении $p_i = R_0 T n_i / v$, которое он будет иметь в равновесном состоянии; S_l^0, S_{rx}^0 — энтропия компонентов конденсированных фаз, зависящая только от температуры; S_i^0 — стандартная энтропия i -го компонента газовой фазы при температуре T и давлении, равном 1 физ. атм; v — удельный объем всей системы.

Определение параметров равновесного состояния заключается в нахождении значений всех зависимых переменных, включая числа молей компонентов и фаз, при которых величина S достигает максимума. При отыскании экстремума на величины искомым неизвестных налагаются дополнительные связи, отражающие условия существования системы: постоянство полной внутренней энергии (U), поскольку система по условию является изолированной, постоянство массы химических элементов для замкнутой системы (b_j), условие общей электронейтральности и уравнение состояния газовой фазы:

$$\begin{aligned}
 -U + \sum_{i=1}^{k+L} U_i n_i + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R U_{rx} n_{rx} &= 0; \\
 b_j = \sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} n_i + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R a_{jrx} n_{rx}, \quad (j = 1, 2, \dots, m); \\
 \sum_{i=1}^k a_{ei} n_i = 0; \quad pv = R_0 T \sum_{i=1}^k n_i.
 \end{aligned} \tag{5}$$

Таким образом, с математической точки зрения отыскание максимума величины S (энтропии системы) сводится к решению задачи на условный экстремум. С этой целью составляется функция Лагранжа вида $\Lambda(p, T, n_i, n_l, n_{rx}, \lambda_j, \lambda_e, \lambda_u, \lambda_p, \lambda_x)$

$$\begin{aligned}
 \Lambda = \sum_{i=1}^k \left(S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{v} \right) n_i + \sum_{l=1}^L S_l^0 n_l + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R S_{rx} n_{rx} + \\
 + \left(U - \sum_{i=1}^{k+L} U_i n_i - \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R U_{rx} n_{rx} \right) \lambda_u + \\
 + \sum_{j=1}^m \left(\sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} n_i + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R a_{jrx} n_{rx} - b_j \right) \lambda_j + \left(\sum_{i=1}^k a_{ei} n_i \right) \lambda_e + \\
 + \left(pv - R_0 T \sum_{i=1}^k n_i \right) \lambda_p + \sum_{x=1}^X \left(\sum_{r=1}^R n_{rx} - n_x \right) \lambda_x. \tag{6}
 \end{aligned}$$

Взятие частных производных функции Λ по всем независимым переменным $p, T, n_i, n_l, n_{rx}, \lambda_j, \lambda_e, \lambda_u, \lambda_p$ и λ_x и приравнивание их нулю, приводит к системе уравнений, описывающих связи, существующие в равновесии между параметрами состояния и составом рассматриваемой многокомпонентной системы. Параметры состояния U и v при этом считаются зависимыми, поскольку их постоянство предопределено условиями равновесия системы.

В результате для нахождения состава и свойств произвольной композиции, соответствующих состоянию максимума энтропии условно изолированной системы, необходимо решать нелинейную систему уравнений

$$S_i^0 - \frac{I_i}{T} - R_0 \ln(n_i) - R_0 \ln \frac{R_0 T}{v} + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j + n_{ei} \lambda_e = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, k); \quad (7)$$

$$\left(S_l^0 - \frac{U_l}{T} + \sum_{j=1}^m a_{jl} \lambda_j \right) n_l = 0, \quad (l = 1, 2, \dots, L); \quad (8)$$

$$S_{rx}^0 - \frac{U_{rx}}{T} - R_0 \ln\left(\frac{n_{rx}}{n_x}\right) + \sum_{j=1}^m a_{jrx} \lambda_j = 0, \quad ((r = 1, 2, \dots, R), x = 1, 2, \dots, X); \quad (9)$$

$$\left(\sum_{r=1}^R \frac{n_{rx}}{n_x} - 1 \right) n_x = 0, \quad (x = 1, 2, \dots, X); \quad (10)$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} n_i + \sum_{l=1}^L a_{jl} n_l + \sum_{x=1}^X \sum_{r=1}^R a_{jrx} n_{rx} - b_j = 0, \quad (j = 1, 2, \dots, m); \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ei} n_i = 0; \quad (12)$$

$$pv - R_0 T \sum_{i=1}^k n_i = 0. \quad (13)$$

Система уравнений содержит $(k + L + (R + 1) \cdot X + m + 2)$ уравнений и $(k + L + (R + 1)X + m + 4)$ неизвестных: k неизвестных чисел молей газообразных компонентов; L неизвестных чисел молей однокомпонентных конденсированных фаз; X неизвестных чисел молей в каждом из конденсированных растворов; $R \cdot X$ неизвестных концентраций компонентов в растворах; m значений неопределенных множителей Лагранжа λ_j , а также λ_e, p, T и v .

Для замыкания системы уравнений (6)–(13) и, следовательно, однозначного определения всех характеристик равновесия необходимо задать значения двух параметров (предполагается, что масса химических элементов системы известна). Выбор задаваемых характеристик обусловлен только удобством описания условий равновесия системы с окружающей средой. Практически он определяется либо моделью конкретного физического процесса, в котором используется гипотеза о равновесии, либо возможностями экспериментального измерения характеристик состояния.

Представленная система уравнений линеаризуется и решается методом последовательных приближений. Сложность ее решения связана с несколькими обстоятельствами:

- равновесный состав многоэлементных композиций может содержать несколько сотен компонентов, концентрации которых различаются на десятки порядков, что создает существенные проблемы в задании начальных приближений; проблема решается введением новых переменных $x_i = \ln(n_i)$, что одновременно исключает возможность получения отрицательных концентраций в ходе итераций;

- особенность уравнений (8) и (10) в том, что по физическому смыслу только один из сомножителей каждого из этих уравнений может отличаться от нуля; в построенном алгоритме эти уравнения на первом этапе заменяются приближенными аналогами

$$n_l = \exp \left[A \left(S_l^0 - \frac{U_l}{T} + \sum_{j=1}^m a_{jl} \lambda_j \right) \right];$$

$$n_x = \exp \left[A \left(\sum_{r=1}^R \frac{n_{rx}}{n_x} - 1 \right) \right], \quad (A = 10^3 \dots 10^4),$$

что позволяет на первом этапе итерационного процесса с высокой степенью надежности определить, отличается от нуля каждая из концентраций n_l и n_x или нет, а затем использовать точное уравнение;

- размерность полученной системы уравнений может быть очень большой, что приводит к серьезным временным затратам на каждой итерации, если для решения использовать любой из алгоритмов решения систем линейных уравнений; существенное ускорение вычислений достигается за счет предварительной подстановки концентраций из уравнений (7) и (9) в остальные уравнения.

Общий характер постановки задачи моделирования и разработанный алгоритм позволили создать многоцелевую программную систему, целью которой является определение состава фаз и характеристик равновесного состояния произвольных гетерогенных композиций. Программа разработана для персональных компьютеров, работающих под управлением операционной системы Windows XP/Windows 7.

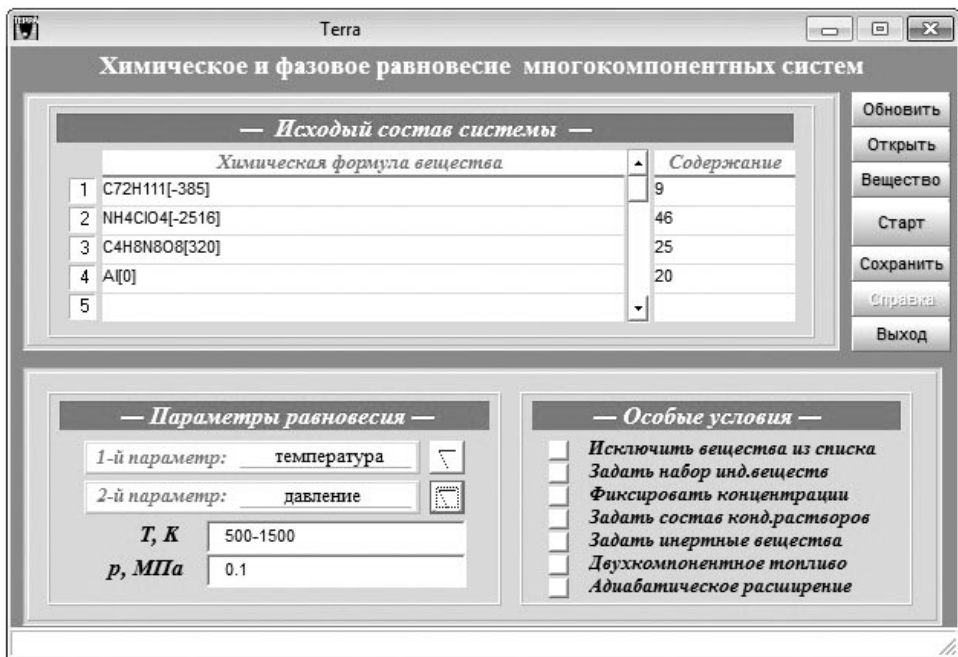


Рис. 1. Пользовательский интерфейс программы моделирования химических равновесий

Программный интерфейс спроектирован таким образом, чтобы максимально упростить описание системы и условий ее существования (рис. 1). Содержание химических элементов задается их массовыми или мольными частями, либо массовыми частями простых веществ, из которых первоначально образуется система. Условия, при которых требуется найти параметры равновесного состояния, могут быть заданы значениями любой пары параметров из числа следующих шести: давление, температура, удельный объем, энтропия, энтальпия, внутренняя энергия. Благодаря высокой скорости вычислений имеется возможность в пределах одного задания проводить серию расчетов, устанавливая до ста значений параметра равновесия или комбинаций состава. В процессе расчета могут одновременно рассматриваться до 200 фаз. Из базы данных может выбираться до 500 нейтральных и ионизированных веществ для включения в состав газовой фазы. Алгоритм вычислений обеспечивает автоматическое выполнение правила фаз Гиббса. При моделировании гетерогенных систем могут быть использованы модели однокомпонентных несмешивающихся фаз, идеальных растворов и регулярных растворов.

Набор компонентов фаз, рассматриваемый в ходе каждого расчета, определяется содержимым базы данных термодинамических свойств индивидуальных веществ. Выбираются все соединения, какие только могут быть образованы из химических элементов, входящих в систему. Предусмотрена возможность в ходе исследований корректировать

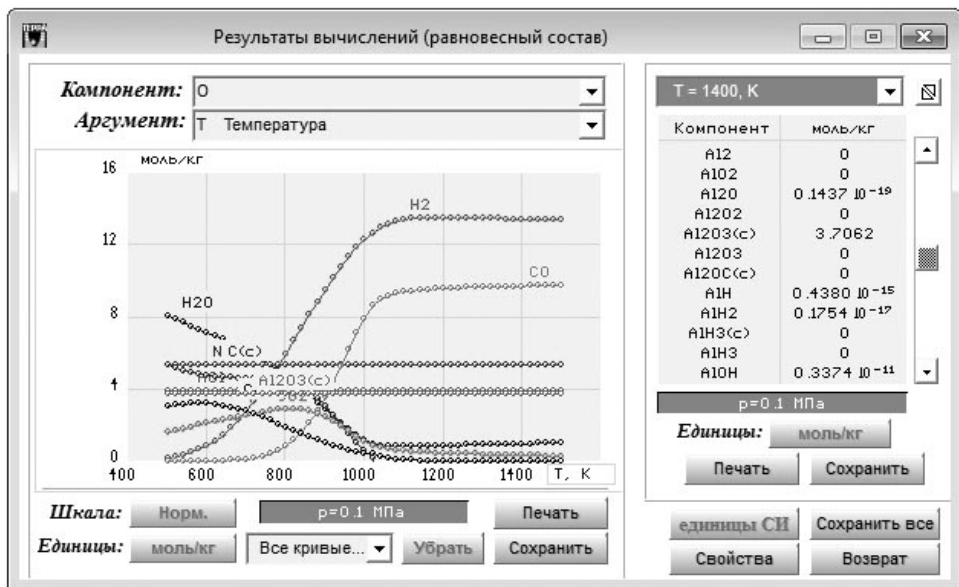


Рис. 2. Пример вывода результатов расчета

этот набор и по желанию пользователя либо исключать из рассмотрения любые соединения, либо выборочно формировать список веществ, включаемых в расчет.

После завершения всех вычислений, заданных исходными данными, результаты расчета равновесного состава и свойств отображаются на экране (рис. 2) в виде графиков и таблиц, могут быть сохранены в файле на диске (в виде текста, изображения или таблицы Excel) или напечатаны на принтере. Состав фаз может быть представлен в размерностях: моль/кг, мольные доли, объемные доли, массовые доли, парциальные давления, объемные концентрации. Рассчитываемые характеристики состояния включают в себя термодинамические параметры состояния и транспортные свойства системы: давление, температура, удельный объем, энтропия, полная энтальпия, полная внутренняя энергия, суммарное число молей системы, замороженная и равновесная теплоемкость системы, отношение удельных теплоемкостей, изобарический коэффициент объемного расширения; изохорический термический коэффициент давления; изотермическая сжимаемость, газовая постоянная, коэффициент динамической вязкости, коэффициент теплопроводности, число Прандтля, равновесная скорость звука, массовая доля всех конденсированных фаз системы.

Многообразие исследуемых систем по химическому составу и степени сложности зачастую ставит задачу расширения базы данных свойств индивидуальных веществ и уточнения ранее внесенных термодинамических и термодинамических характеристик. Для решения этой проблемы создана сопряженная с программой справочная

база данных, содержащая в настоящий момент свойства около 3000 соединений в газообразном, конденсированном и ионизированном состоянии. Основу этой базы данных составляют сведения из систематизированных отечественных и зарубежных справочных руководств [1, 2], а также собранная в течение многих лет информация из специализированных и периодических изданий.

Проблема оперативного расширения базы данных и уточнения ранее внесенных свойств, а также исключения ошибочных данных решена путем создания специальной сервисной программы (рис. 3). Эта программа позволяет отображать с целью контроля свойства любого индивидуального вещества в графической и табличной форме. Кроме того, предусмотрены функции удаления, добавления, изменения и восстановления свойств. Любая модификация базы данных с помощью этой сервисной программы контролируется встроенными средствами разграничения прав доступа.

В базе данных для каждого индивидуального вещества (в конденсированном, газообразном и ионизированном состоянии) хранятся энтальпия образования и полиномы, описывающие зависимость приведенной энергии Гиббса от температуры. Кроме термодинамических свойств для каждого газообразного вещества в базе данных хранятся значения параметра Леннард–Джонса (Штокмайера). Они используются для вычисления свойств переноса — вязкости и теплопроводности.

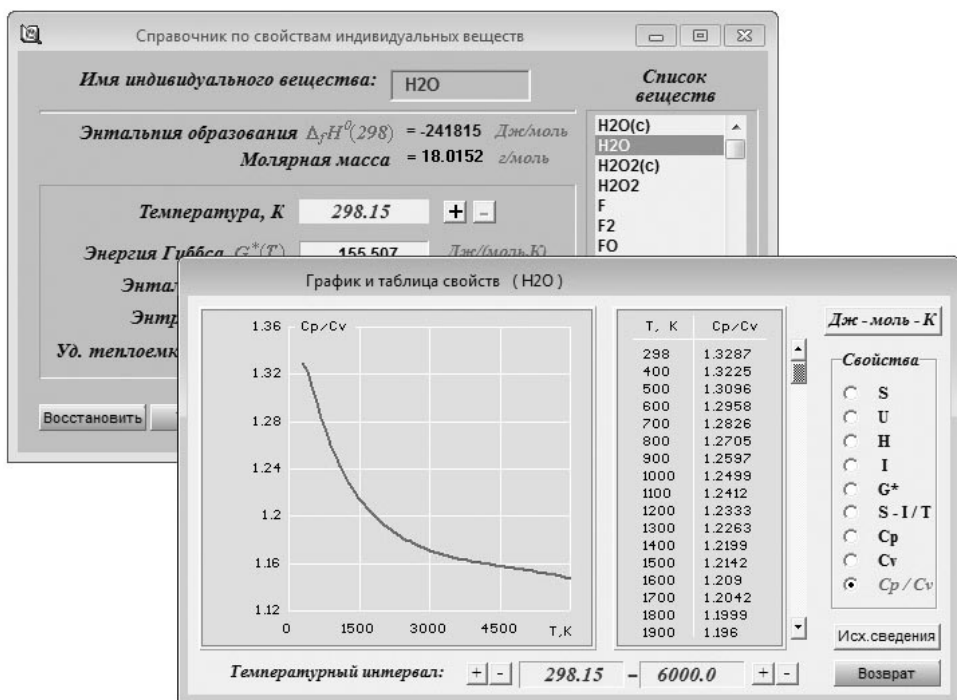


Рис. 3. Просмотр свойств индивидуальных веществ

Для веществ в конденсированном состоянии в базу занесены сведения о молярном удельном объеме, что дает возможность учитывать влияние собственного объема, занимаемого конденсированной фазой, при определении параметров равновесного состояния.

В состав программного комплекса включены две специальные программы, позволяющие визуализировать результаты серийных расчетов. Это программы построения тройных и двойных фазовых диаграмм.

Описанный выше метод и алгоритм расчета состава фаз в сложных многоэлементных системах обеспечивает выполнение серии вычислений с вариацией содержания исходных веществ. Многократные расчеты для всех заданных соотношений выделяют области с одинаковыми наборами однокомпонентных конденсированных фаз. Подобные расчеты дают информацию, ограничивающую диапазон параметров для дальнейших более детальных исследований или назначения технологических условий проведения процессов.

Основная сложность такого подхода к моделированию заключается в трудоемкости создания наглядных графических образов. С помощью программы построения тройных и двойных фазовых диаграмм упрощается процесс проведения серийных расчетов и интерпретации полученных результатов. Области с одинаковым набором фаз отображаются разными цветами с возможностью идентификации состава в каждой точке диаграммы. Пример рассчитанной и созданной тройной диаграммы представлен на рис. 4.

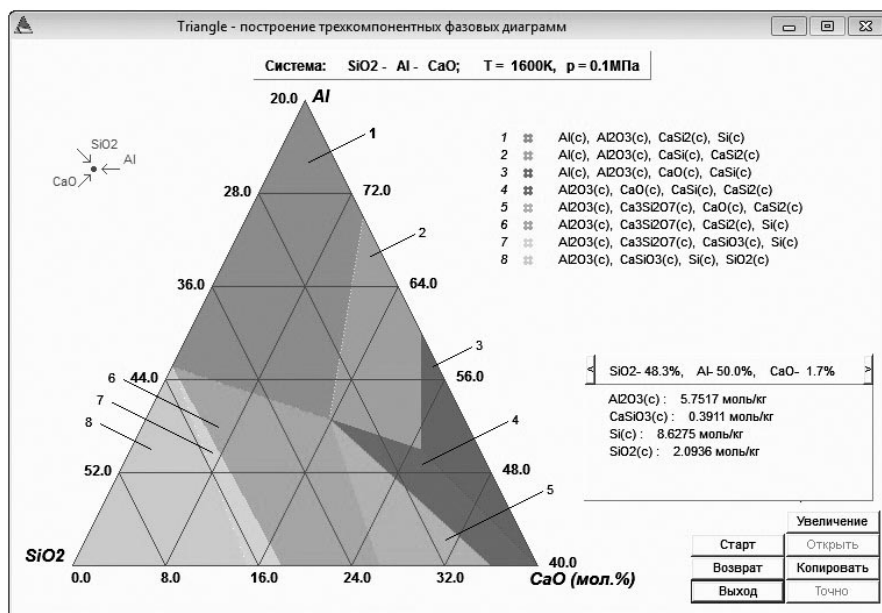


Рис. 4. Пример построения тройной фазовой диаграммы

В качестве трех исходных веществ могут выступать как отдельные химические элементы, так и произвольные соединения. Предполагается, что расчеты равновесного фазового состава могут выполняться в двух режимах:

– для изотермических условий, когда равновесие системы задается значениями температуры (T , К) и давления (p , МПа);

– для условий адиабатического равновесного превращения (горения), задаваемого в каждой точке расчета значениями давления (p , МПа) и энтальпии образования исходных веществ (I , кДж/кг).

Двойная фазовая диаграмма позволяет представить зависимость фазового состава от температуры в заданном диапазоне соотношений двух соединений (химических элементов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд.: В 4 т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. – 3-е изд. – М.: Наука, 1978–1982.
2. Ch a s e M. W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables. – Forth Ed. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – Monograph 9. – 1998. – 1–1951.
3. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. – 2-е изд.: Пер. с англ. – М.: БИНОМ, 2010. – 533 с.

Статья поступила в редакцию 10.05.2012