Тематический раздел: Физико-химические исследования. **Полная исследовательская публикация**
Подраздел: Термодинамика фазовых равновесий. *Регистрационный код публикации:* 11-25-8-67
Публикация доступна для обсуждения в интернет как материал "Всероссийской рабочей химической конференции "*Бутлеровское наследие-2011*". http://butlerov.com/bh-2011/
Поступила в редакцию 19 апреля 2011 г. УДК 536.7, 536.23.

Термодинамическое исследование фазовых и химических превращений при горении твердых топлив

© Шмельков Юрий Борисович[+] **и Самуйлов Евгений Васильевич***
Лаборатория теплообмена и химической термодинамики. ОАО ЭНИН им. Г.М. Кржижановского. Ленинский пр-т, д. 19. г. Москва, 119991. Россия. Тел.: (495) 770-31-02. E-mail: YurezSml@mail.ru

*Ведущий направление; [+]Поддерживающий переписку

Ключевые слова: *многофазные системы, равновесный состав, свойства переноса.*

Аннотация

В работе приведена методика и алгоритм расчета состава и термодинамических свойств продуктов сгорания различных топлив, с учетом протекающих в них химических реакций. Рассмотрены вопросы выбора состава конденсированных фаз, а так же представлены уравнения для расчета свойств переноса газовой фазы продуктов сгорания. Приведены результаты расчета состава и термодинамических свойств, а так же свойств переноса для двух специальных композитных топлив при атмосферном давлении в диапазоне температур 500-2500 К.

Введение

Нахождение состава, термодинамических свойств и свойств переноса продуктов сгорания твердых топлив является интересной и важной задачей. Результаты её решения можно использовать для расчетов, которые могут применяться при оценке параметров различных устройств, таких как камеры сгорания воздушно-реактивных и ракетных двигателей, топки ТЭС и так далее. Так же подобные исследования могут помочь спрогнозировать ход реакций при фазовых и химических превращениях.

В сложных смесях важную роль играют протекающие в процессе горения химические реакции, поэтому их необходимо учитывать при решении задач, связанных с определением состава и свойств такой системы.

Расчет состава и термодинамических свойств твердых топлив в данной работе проводился при помощи программы ТЕТРАН, разработанной в ЭНИНе им. Г.М. Кржижановского, которая была в процессе работы неоднократно модернизирована. Отличием методики, применяющейся в программе ТЕТРАН для расчета состава и термодинамических свойств, от методов, использующихся в аналогичных программах, является использование модели идеальных растворов и модели чистых фаз для описания конденсированной фазы.

Главной особенностью уравнений для расчета свойств переноса является учет влияния неупругих столкновений на коэффициент поступательной теплопроводности и внутренней теплопроводности, с использованием данных по диффузии внутренней энергии и по временам вращательной релаксации.

Эксперементальная часть

Теоретическая часть

Состояние химически реагирующей системы определяется заданием термодинамических переменных, а также свойствами поверхностей раздела фаз и контактом системы с окружающей средой. Задание двух термодинамических переменных (например T и p), а также условий сохранения массы, определяет состояние закрытой системы. Для такой системы в состоянии термодинамического равновесия потенциал Гиббса принимает минимальное значение. Если в системе присутствуют заряженные частицы, то к условиям постоянства массы добавляется условие электронейтральности, или условие сохранения заряда.

Расчет химического состава и термодинамических функций проводится при следующих допущениях:

- граница раздела фаз – плоская;
- силы поверхностного натяжения на границах раздела фаз пренебрежимо малы;
- газовая фаза – смесь идеальных газов;
- конденсированные фазы – либо чистые вещества, либо смесь веществ, либо совокупность этих условий;
- при смешивании конденсированных веществ предполагается аддитивность объема и внутренней энергии.

Рассмотрим правомерность использования допущений, принятых при расчете состава и термодинамических свойств многофазных систем. Оценки зависимости давления пара от радиуса частицы r конденсата по формуле Гиббса-Томсона $p^{\Pi} = p^{\infty} e^{\pm \frac{2\sigma M^K}{RT \rho^K r}}$ (здесь индексом $к$ обозначаются величины, относящиеся к частице конденсата, σ – коэффициент поверхностного натяжения) при $T \simeq 1000\,K$ дают величину поправки $\Delta p / p \simeq 10 - 20\%$ для $r \simeq 10^{-6}\,см$. Для $r > 10^{-5}\,см$ погрешность, обусловленная допущениями 1 и 2 пренебрежимо мала.

Рассмотрим теперь допущение 3, связанное с неидеальностью газовой фазы. Формальный вид уравнений химической термодинамики одинаков как для систем состоящих из идеальных газов, идеальных растворов конденсированных фаз и чистых фаз, так и для систем, в которых одна фаза, несколько фаз или все фазы неидеальны.

Различие проявляется в преобразовании этих уравнений с использованием конкретных выражений для химических потенциалов конденсированных фаз или газовой фазы. В случае чистых конденсированных фаз неидеальность учитывается всегда автоматически, так как чистые фазы состоят из одного компонента и для них используются опытные данные. Идеальность газовой фазы определяется видом уравнения состояния. Если оно имеет вид $p = NRT / V$, то газовая фаза считается идеальной. Для неидеальных газов уравнение состояния принято записывать в вириальной форме $\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \ldots$, или в виде разложения по p: $\frac{pv}{RT} = 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \ldots$, где $B' = B / RT$, $C' = (C - B^2) / RT^2$, $B(T)$, $B(T)$ – вириальные коэффициенты, которые могут быть вычислены при известных потенциалах взаимодействия между молекулами газа. В случае смесей вириальные коэффициенты выражаются следующим образом: $B(T) = \sum_{i,j} B_{ij}(T) x_i x_j$, $C(T) = \sum_{i,j,k} C_{ijk}(T) x_i x_j x_k$.

Погрешность, обусловленную допущениями 4 и 5, можно оценить, сравнивая теплоты образования ΔH_A и теплоты смешения ΔH_s. Для многих веществ величина ΔH_s близка к величине теплоты плавления ΔH_m. Однако, теплоты образования ΔH_{fT} из элементов или теплоты ΔH_A атомизации оказываются по порядку величины близкими друг к другу и намного больше величин ΔH_s и ΔH_m: $\Delta H_{fT} \simeq \Delta H_A \gg \Delta H_m \simeq \Delta H_s \simeq RT$. Таким образом, при $\left|\Delta H_{fT}\right| > RT$ поправки на неидеальность твердых и жидких растворов не велики.

Перейдем теперь непосредственно к получению системы уравнений химической термодинамики. Рассматривается система, состоящая из n компонентов. Текущий индекс номера компонента из набора n обозначим через i, текущие индексы номера фазы из набора r обозначим γ, β. Из набора всех компонентов n можно выделить k линейно независимых компонентов. Текущий индекс линейно независимых компонентов из набора k обозначим через j. Состав любой из i компонент может быть выражен через линейно независимые компоненты j с помощью совокупности стехиометрических коэффициентов Φ_{ij}, из которых можно образовать прямоугольную матрицу $\left\|\Phi_{ij}\right\|$.

Рассматривается случай, когда независимыми переменными выбраны V и T. В этом случае условием химического равновесия является минимум свободной энергии $F(V, T)$. Согласно теореме Дюгема, при заданных исходных массах всех компонент, минимизация свободной энергии состоит в выборе из всех возможных состояний системы при $V, T = const$, отличающихся распределением компонент по фазам, различной степенью завершённости химических реакций, одного состояния, которое является термодинамически равновесным. Условие Дюгема можно записать в виде: $\sum_{\gamma=1}^{r} \sum_{i} \Phi_{ij} N_i^{\gamma} - C_j^{o\beta} = 0$, где $C_j^{0\beta}$ – исходное число молей независимой компоненты j в фазе β.

Минимизация $F(V,T)$ осуществляется по методу Лагранжа. Функция Лагранжа записывается в виде $L = F + \sum_j \lambda_j \left[\sum_\gamma \sum_i \Phi_{ij} N_i^\gamma - C_j^{0\beta} \right]$, где λ_j – неопределённые множители Лагранжа. Функция Лагранжа минимизируется по переменным N_i^γ, λ_j и, учитывая что свободная энергия может быть записана как $F = \sum_\alpha \sum_i F_i^\alpha$, получаются уравнения химической термодинамики

$$\mu_i^\alpha - \sum_j \mu_j^\alpha \Phi_{ij} = 0 .$$

Преобразуя их с использованием выражений для химических потенциалов газовых компонентов $\mu_i^1 = RT \ln p + RT \ln x_i^1 + \chi_i^1(T)$, химических потенциалов чистых веществ $\mu = H(T) - TS(T)$ и химических потенциалов идеальных растворов веществ $\mu_i^{id} = \mu_i^\theta(T, p) + RT \ln x_i$ получаем уравнения $N_i^\gamma = K_i^\gamma p^{(\sum_{j(1)} \Phi_{ij} - \delta_{\gamma 1})} \prod_{\beta=1}^{r} (N^\beta)^{(\delta_{\gamma\beta} - \sum_{j(\beta)} \Phi_{ij(\beta)})} \prod_{j(\beta)} N_{j(\beta)}^{\Phi_{ij}(\beta)}$, где $K_i^\gamma = \exp\left(-[\chi_i^\gamma(T) - \sum_{j(\beta)} \Phi_{ij(\beta)} \chi_{j(\beta)}(T)] \Big/ RT \right)$ – константа равновесия реакции разложения компонента γ по всем преобладающим компонентам $j(\beta)$, $\chi_i^\gamma(T) = H_i^\gamma(T) - TS_i^\gamma(T)$. Помимо этого в систему входит условие нормировки $N^\gamma = \sum_i N_i^\gamma$. Для перехода к другой паре независимых переменных, необходимо заменить в уравнениях давление в соответствии с выражением: $V = \frac{NRT}{p} + \sum_\gamma \sum_{j(\gamma)} \left(1 - \delta_{\gamma 1}\right) N_{j(\gamma)}^\gamma \upsilon_{j(\gamma)}^\gamma$. В данном случае мы перешли от изначально рассматривавшихся переменных V и T к переменным p и T.

Таким образом, для нахождения составом продуктов сгорания твёрдых топлив используется система уравнений химической термодинамики, имеющая вид:

$$\begin{cases} N_i^\gamma = K_i^\gamma p^{(\sum_{j(1)} \Phi_{ij} - \delta_{\gamma 1})} \prod_{\beta=1}^{r} (N^\beta)^{(\delta_{\gamma\beta} - \sum_{j(\beta)} \Phi_{ij(\beta)})} \prod_{j(\beta)} N_{j(\beta)}^{\Phi_{ij}(\beta)} \\ \sum_{\gamma=1}^{r} \sum_i \Phi_{ij} N_i^\gamma - C_j^{0\beta} = 0 \\ N^\gamma = \sum_i N_i^\gamma \end{cases}$$

где $K_i^\gamma = \exp\left(-[\chi_i^\gamma(T) - \sum_{j(\beta)} \Phi_{ij(\beta)} \chi_{j(\beta)}(T)] \Big/ RT \right)$, $\chi_i^\gamma(T) = H_i^\gamma(T) - TS_i^\gamma(T)$.

Данная система представляет собой сложную трансцендентную систему уравнений, которая может быть решена в общем случае только численно. Приведение системы к итерационному виду и метод её решения подробно описаны в работе [1].

Помимо определения состава продуктов сгорания топлив программой также предусмотрен расчет термодинамических свойств, как отдельных фаз, так и всей системы целиком. В число рассчитываемых свойств входят внутренняя энергия, энтропия, энтальпия, энергия Гиббса, изохорная и изобарная теплоемкости, коэффициент объемного расширения газа, коэффициент изотермической сжимаемости газа, термический коэффициент давления газа, скорость звука в газовой фазе (при постоянной массе газовой фазы). Так же возможна оценка адиабатической температуры сгорания, методика определения которой приведена в работе [2].

Программой ТЕТРАН предусмотрена возможность расчёта многофазных систем. Типы конденсированных фаз задаются предварительно, число их определяется правилом фаз Гиббса $w=2+k-r$, где w – число интенсивных переменных, k – число независимых компонентов в системе, r – число фаз.

Состав конденсированных фаз рекомендуется выбирать с учетом имеющихся экспериментальных данных по составу топлива и протекающим при его горении реакциям. Алгоритм решения системы линейных итерационных уравнений универсален относительно изменения количества или состава конденсированных фаз. Расчет ведется от высоких температур, где в качестве начальных приближений задаются концентрации атомов системы.

С целью улучшения сходимости процесса итераций сначала проводится расчет при заданных балластных концентрациях конденсированных фаз. Полученные концентрации далее при окончательном решении итерационных уравнений используются в качестве начальных приближений. При этом концентрации балластных фаз полагаются равными малым величинам.

Расчёт проводится одновременно для двух пар независимых параметров: V, T и P, T. В случае возникновения проблем со сходимостью процесса по одной из пар переменных программа автоматически продолжает считать и выдавать правильные результаты только по переменным V, T или P, T; после нескольких шагов по температуре «плохая точка» обходится и далее производится расчет снова по двум парам переменных.

Программа обеспечена базой термодинамических данных индивидуальных веществ образующихся в результате различных реакций более чем для 3000 веществ, они представлены в виде коэффициентов аппроксимации энергии Гиббса в соответствующем интервале температур для следующего полинома:

$$G=\varphi_0+\varphi_1\ln x+\varphi_2 x^{-2}+\varphi_3 x^{-1}+\varphi_4 x+\varphi_5 x^2+\varphi_6 x^3,$$

где $x = T*10^{-4}$

Выбор функции Гиббса в качестве основной обусловлен тем, что из нее легко могут быть получены любые другие термодинамические функции для вещества, например энтальпия $H = \Delta H^0_{298.15} + x^2*10^4*G'$, энтропия $S = G + G'$, теплоемкость $C_p = 2*x*G' + x^2*G''$ и так далее. Здесь G', G'' – первая и вторая производные от G по x соответственно. Помимо этого в базу данных входят диапазон температур, при котором применима данная аппроксимация, молярная масса вещества, его энтальпия образования, химическая формула и атомарный состав.

Процессы переноса в нейтральных средах хорошо описываются кинетической теорией газов, изложенной в известной книге [3]. Далее эта теория получила развитие в работах [4, 5]. Для многокомпонентной смеси выражение для коэффициента динамической вязкости может быть записано в виде [3]:

$$\eta=-1.186\cdot10^{-5}T^{1/2}\begin{vmatrix} H_{ij} & x_i \\ x_j & 0 \end{vmatrix}\times\left|H_{ij}\right|^{-1}.$$

Здесь H_{ij} – функция от молекулярного веса частиц, их мольных долей и эффективных сечений взаимодействия.

Коэффициент кинематической вязкости вычисляется по формуле [3]:

$\nu=\frac{\eta}{\rho}$, где $\rho=12.1878\frac{p}{T}\sum_i x_i M_i$ – плотность газовой смеси, p – давление в смеси при температуре T.

При вычислении теплопроводности большую роль играют внутренние степени свободы и неупругие столкновения частиц, в том числе и столкновения, приводящие к химическим превращениям. Если среднее время между столкновениями, сопровождающимися обменом энергией между внутренними и поступательными степенями свободы молекул и среднее время между столкновениями, сопровождающимися химическими реакциями, достаточно малы, так что газ находится в состоянии локального термического равновесия и, вместе с тем, достаточно велики по сравнению со средним временем между упругими столкновениями, то коэффициент теплопроводности смеси многоатомных газов можно представить в виде следующей суммы: $\lambda=\lambda_H+\lambda_e+\lambda_{\text{int}}+\lambda_R$, где λ_H – пос-

тупательная теплопроводность тяжёлых компонентов, λ_e – электронная теплопроводность, $\lambda_{\text{int}}, \lambda_R$ – определяются диффузионным переносом энергии внутренних степеней свободы и тепла химических реакций. Эти величины выражаются следующим образом:

$$\lambda_H = 0.7392T^{1/2}\begin{vmatrix} L_{ij} & x_i+y_i \\ x_j & 0 \end{vmatrix} \times \left|L_{ij}\right|^{-1} \quad [6, 7]$$

$$\lambda_{int} = 0.05914T^{1/2}\sum_i C_{i,\text{int}} x_i \beta_{ii}^{-1} + 0.7392T^{1/2}\begin{vmatrix} L_{ij} & x_i \\ x_j+y_j & 0 \end{vmatrix} \times \left|L_{ij}\right|^{-1} \quad [6, 7]$$

$$\lambda_R = -7.969\cdot 10^6 T^{-3/2}\begin{vmatrix} a_{ij} & \Delta H_i \\ \Delta H_j & 0 \end{vmatrix} \times \left|a_{ij}\right|^{-1} \quad [8, 9]$$

Здесь L_{ij} – функция от молекулярного веса частиц, их мольных долей, эффективных сечений взаимодействия. Также в выражение для L_{ij} входят теплоемкость вращательных степеней свободы и число столкновений для их релаксации. Расчет электронной теплопроводности в данной работе не проводился.

Результаты и их обсуждение

В качестве исходных данных для расчета рассматривался атомарный состав двух специальных композитных топлив, предоставленный ЦИАМ им. Баранова. Основное отличие в составе топлив заключается в отсутствии железа в топливе №3, а также в различных концентрациях алюминия. Данные топлива рассчитаны на горение в отсутствии воздуха, в качестве окислителя выступает перхлорат аммония.

Топливо	O	H	Cl	S	N	C	Al	Mg	Fe	B
2	15.148	44.940	1.745	0	9.876	24.276	0.252	1.505	0.458	14.024
3	21.441	31.962	2.000	0	5.433	16.462	0.842	2.616	0	17.919

В результате расчетов были получены данные по составу и теплофизическим свойствам рассматривавшихся топлив. На рис. 1-4 приведены зависимости адиабатической температуры сгорания обоих топлив от коэффициента избытка окислителя при различных давлениях. Коэффициент избытка окислителя изменялся в диапазоне 0-4.0 для топлива № 2 и 0-2.3 для топлива №3.

Из графиков видно, что топливо №2 имеет большую максимальную температуру сгорания, однако у топлива 3 гораздо меньшие колебания этой температуру при малых значениях α.

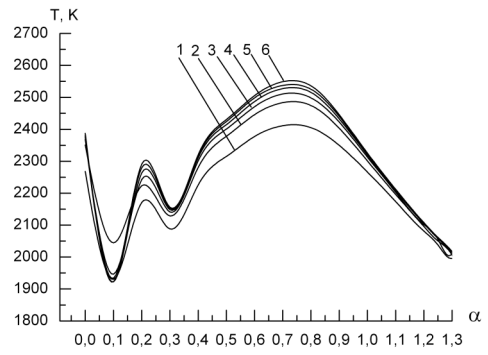

Рис. 1. Зависимость адиабатической температуры сгорания топлива 2 от коэффициента избытка окислителя при разных давлениях: 1 – p = 1 атм, 2 – p = 5 атм, 3 – p = 10 атм, 4 – p=15 атм, 5 – p = 20 атм, 6 – p = 25 атм

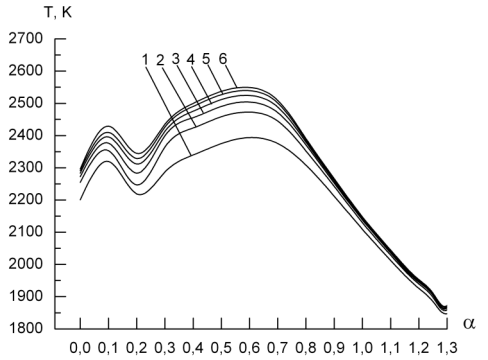

Рис. 2. Зависимость адиабатической температуры сгорания топлива 3 от коэффициента избытка окислителя при разных давлениях: 1 – p = 1 атм, 2 – p = 5 атм, 3 – p = 10 атм, 4 – p = 15 атм, 5 – p = 20 атм, 6 – p = 25

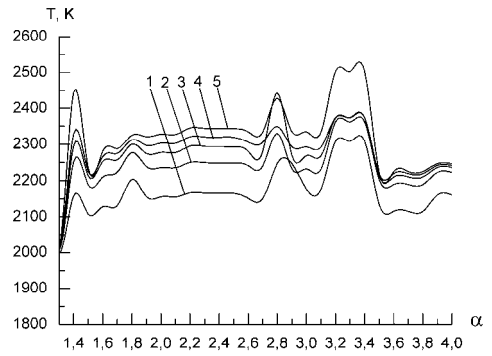

Рис. 3. Зависимость адиабатической температуры сгорания топлива 2 от коэффициента избытка окислителя при разных давлениях: 1 – p = 1 атм, 2 – p = 3 атм, 3 – p = 5 атм, 4 – p = 7 атм, 5 – p = 10 атм

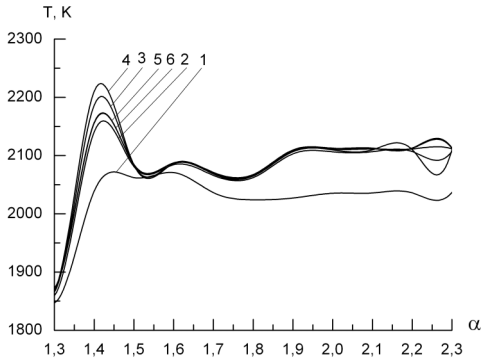

Рис. 4. Зависимость адиабатической температуры сгорания топлива 3 от коэффициента избытка окислителя при разных давлениях: 1 – p = 1 атм, 2 – p = 5 атм, 3 – p = 10 атм, 4 – p = 15 атм, 5 – p = 20 атм, 6 – p = 25 атм

Далее, на рис. 5-8 представлены результаты расчета кинематической вязкости и плотности газовой фазы продуктов сгорания топлив при α = 0 и различных давлениях. Расчет проводился в диапазоне температур 500-2700 К, что затрагивает область значений адиабатических температур сгорания топлив.

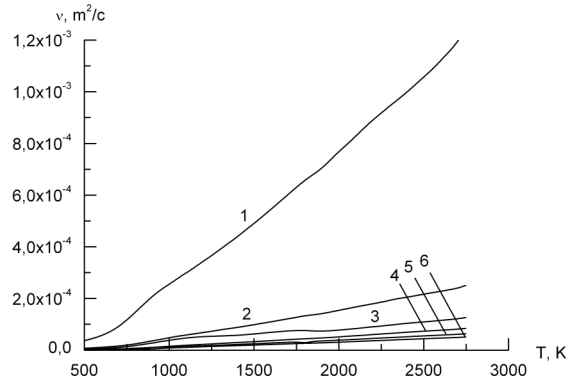

Рис. 5. Зависимость кинематической вязкости от температуры для топлива 2 при различных давлениях: 1 – p = 1 атм, 2 – p = 5 атм, 3 – p = 10 атм, 4 – p = 15 атм, 5 – p = 20 атм, 6 – p = 25 атм

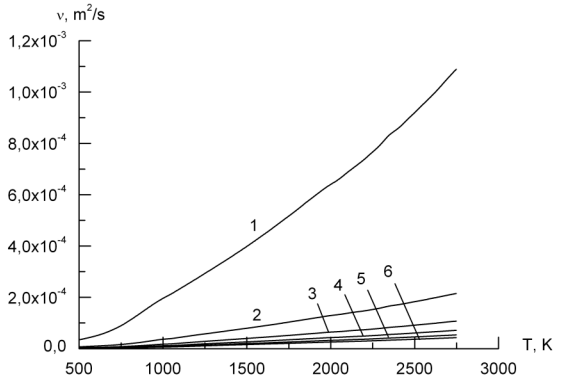

Рис. 6. Зависимость кинематической вязкости от температуры для топлива 3 при различных давлениях: 1 – p = 1 атм, 2 – p = 5 атм, 3 – p = 10 атм, 4 – p = 15 атм, 5 – p = 20 атм, 6 – p = 25 атм

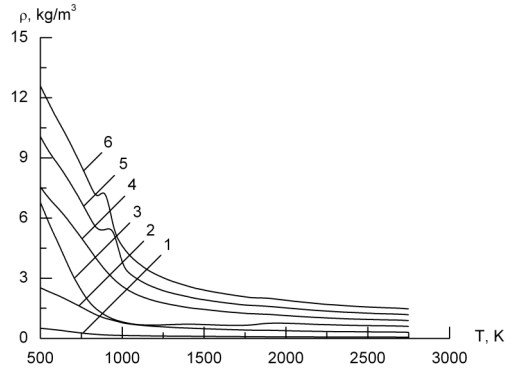

Рис. 7. Зависимость плотности газовой фазы от температуры для топлива 2 при различных давлениях: 1 – p = 1 атм, 2 – p = 5 атм, 3 – p = 10 атм, 4 – p = 15 атм, 5 – p = 20 атм, 6 – p = 25 атм

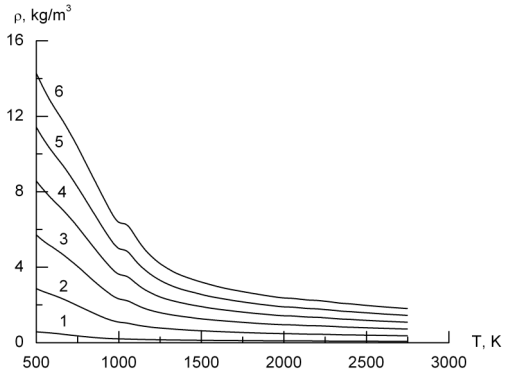

Рис. 8. Зависимость плотности газовой фазы от температуры для топлива 3 при различных давлениях: 1 – p = 1 атм, 2 – p = 5 атм, 3 – p = 10 атм, 4 – p = 15 атм, 5 – p = 20 атм, 6 – p = 25 атм.

На рис. 9-10 приведена зависимость теплопроводности газовой фазы продуктов сгорания топлив от температуры при α = 0 и различных давлениях. Как и для вязкости, диапазон температур в данном случае составляет 500-2700 К.

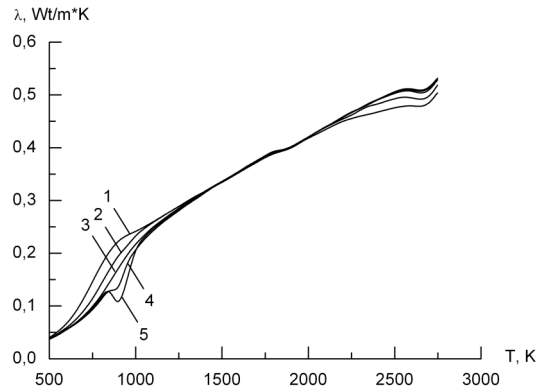

Рис. 9. Зависимость теплопроводности газовой фазы от температуры для топлива 2 при различных давлениях: 1 – p = 1 атм, 2 – p = 5 атм, 3 – p = 10 атм, 4 – p = 20 атм, 5 – p = 25 атм

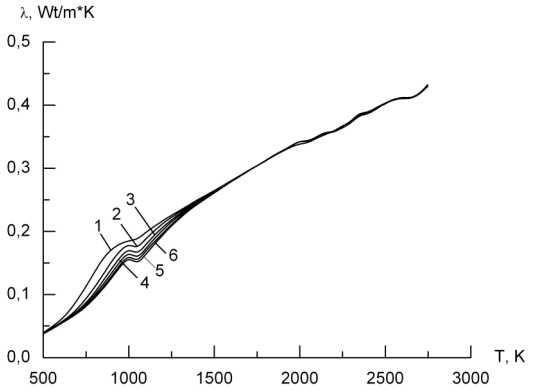

Рис. 10. Зависимость теплопроводности газовой фазы от температуры для топлива 3 при различных давлениях: 1 – p = 1 атм, 2 – p = 5 атм, 3 – p = 10 атм, 4 – p = 15 атм, 5 – p = 20 атм, 6 – p = 25 атм

Заключение

В результате работы была получена методика расчета состава и теплофизических свойств с учетом фазовых и химических превращений, основанная на приближении термодинамического равновесия. Проведено сравнение результатов расчета по этой методике с известными авторам экспериментальными и теоретическими данными, в результате максимальное расхождение для динамической вязкости составило 8%, для теплопроводности 10%. Получены результаты расчета состава, термодинамических свойств и свойств переноса для двух специальных композитных топлив.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 10-08-00468.

Литература

[1] Герасимов Г.Я., Жегульская Н.А., Рождественский И.Б. и др. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания и конверсии органических топлив. *Математическое моделирование.* **1998**. Т.10. №8. С.3-16.

[2] Самуйлов Е.В., Корценштейн Н.М., Лебедева Л.Н., Шевелева Н.А. Энтальпия образования энергетических углей из элементов в стандартных состояниях. *Химия твердого топлива.* **2003**. №1. С.42-57.

[3] Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. *М.: И.* **1961**. 929с.

[4] E.A. Mason, L. Monchick. Heat conductivity of polyatomic and polar gases. *J. Chem. Phys.* **1962**. Vol.36. No.6. P.1622-1639.

[5] L. Monchick, K.S. Yun, E.A. Mason. Formal kinetic theory of transport phenomena in polyatomic gas mixtures. *J. Chem. Phys.* **1963**. Vol.39. No.3. P.654-669.

[6] L.A. Viehland, E.A. Mason, S.I. Sandler. Effect of spin polarization on the thermal conductivity of polyatomic gases. *J. of Chem. Phys.* **1978**. Vol.68. No.11. P.5277-5282.

[7] F.J. Uribe, E.A. Mason, J.A. Kestin. Correlation scheme for the thermal conductivity of polyatomic gases at low density. *Physica A.* **1989**. Vol.156. P.467-491.

[8] R.S. Brokaw, J.N. Butler. Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium. *J. of Chem. Phys.* **1957**. Vol.26. No.6. P.1636-1643.

[9] R.S. Brokaw. Thermal conductivity of gas mixtures in chemical equilibrium II. *J. of Chem. Phys.* **1960**. Vol.32. No.4. P.1005-1006.