

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС TeDu ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

И.В. Пешкичев¹, И.Р. Макеева^{1,2}, О.В. Шульц¹, В.Ю. Пугачев¹, В.Г. Дубосарский¹, А.Е. Паукова¹, О.В. Кузнецова¹, Л.Н. Дарина¹, А.А. Бочкарева¹

¹Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск, Российская Федерация

²Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация

Для решения задач термодинамического моделирования РФЯЦ–ВНИИТФ им. академ. Е.И. Забабахина разрабатывает программный комплекс, обеспечивающий расчет химически равновесного состава в многокомпонентных многофазных системах, изменения термодинамических функций отдельных химических реакций, диаграмм состояния многофазных систем и доступ к базе термодинамических данных. В основе функции расчета равновесия лежит стехиометрический метод расчета суммарной энергии Гиббса системы в зависимости от координат реакций. Координаты минимума рассчитываются одним из численных методов оптимизации. На основе значений координат реакций, соответствующих минимуму энергии Гиббса, определяется равновесный вещественный состав. Расчет термодинамических функций отдельных реакций производится согласно закону Гесса. База данных программного комплекса обеспечивает хранение, просмотр и извлечение данных о термодинамических свойствах веществ и других данных, необходимых для расчетов. ПК TeDu нацелен на применение при проектировании и оптимизации широкого спектра технологических процессов, для проведения исследований и оценки поведения различных физико-химических систем. Программный комплекс успешно применялся при выполнении работ по моделированию ключевых технологических процессов замкнутого ядерного топливного цикла.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование; химическое равновесие; энергия Гиббса; программный комплекс; многофазные системы.

Введение

Термодинамическое моделирование многокомпонентных многофазных систем используется для исследования и оценки поведения физико-химических систем на основе данных о химически равновесных составах.

Для решения задач термодинамического моделирования РФЯЦ–ВНИИТФ разрабатывает программный комплекс TeDu (ПК TeDu) [1]. Существующие зарубежные и отечественные программные комплексы во многом построены по схожим принципам и имеют близкий интерфейс пользователя и функционал. При этом зарубежные программные комплексы являются коммерческими, а их базы данных не всегда удовлетворяют потребностям. Поэтому при разработке ПК TeDu решается задача обеспечения исследователей и разработчиков отечественным программным средством термодинамического моделирования.

Программный комплекс разрабатывается с использованием современных программных технологий и средств разработки. ПК TeDu использует быструю автономную систему управления базой данных.

На данный момент ПК TeDu позволяет решать следующие задачи:

- 1) работа с базой данных термодинамических свойств индивидуальных веществ (просмотр, редактирование, импорт и экспорт данных);
- 2) расчет изменения термодинамических функций по отдельным реакциям (при заданной температуре или диапазоне ее изменения);
- 3) расчет химически равновесных составов для заданных начальных условий (элементный или начальный вещественный состав, рассматриваемые фазы, автоматически формируемые химические реакции, температура и давление в системе или пределы их изменения).

ПК TeDu обеспечивает визуализацию результатов расчетов и данных из базы в графическом виде; экспорт результатов расчетов и данных из базы в таблицы, текстовые документы и в виде графических файлов.

1. Расчет химического равновесия в многокомпонентных многофазных системах

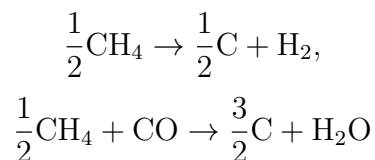
1.1. Алгоритм термодинамического моделирования

В основе функции расчета равновесия лежит стехиометрический метод расчета суммарной энергии Гиббса системы в зависимости от координат реакций. Область поиска подходящих координат ограничена условием неотрицательности количества вещества каждого компонента. Для найденных координат минимума рассчитывается равновесный вещественный состав.

Вначале расчета формируется матрица компонентов (веществ) S , строки которой соответствуют химическим элементам, а столбцы – компонентам. На пересечениях строк и столбцов стоят числа, соответствующие количеству атомов элемента в частице компонента. Например, для системы, в которой учитываются компоненты C , CH_4 , CO , H_2 , H_2O , состоящие из элементов C , H и O , матрица S будет выглядеть следующим образом:

$$S = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Далее формируется матрица химических реакций v . Строки в матрице реакций соответствуют компонентам, а столбцы – каждой отдельной реакции. На пересечении строк и столбцов стоят соответствующие стехиометрические коэффициенты. Например, для следующего набора реакций



матрица реакций v будет выглядеть следующим образом:

$$v = \begin{bmatrix} 0,5 & 1,5 \\ -0,5 & -0,5 \\ 0 & -1 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

В соответствии с законом сохранения массы и с требованием сохранения количества вещества каждого элемента матрицы v и S должны удовлетворять условию

$$[S] \cdot [v] = 0.$$

Это условие аналогично равенству количеств каждого элемента в левой и правой частях уравнений каждой реакции. В случае, если количество столбцов в матрице компонентов S больше количества линейно независимых строк, что соответствует количеству веществ, большему, чем количество элементов, уравнение будет иметь множество решений. В таком случае в качестве решения уравнения относительно матрицы реакций v удобно выбрать ортогональный базис пространства таких решений, что соответствует минимальному набору независимых химических реакций. В случае, если количество столбцов в матрице S равно количеству линейно независимых строк, количество компонентов совпадает с количеством элементов, их составляющих. В таком случае нельзя записать ни одной химической реакции, удовлетворяющей условию сохранения количества вещества каждого элемента, это означает, что список веществ задан недостаточно.

Если привести матрицу S к виду

$$[S] = [I \ Z],$$

где I – единичная матрица диагонального или ступенчатого вида, Z – некоторая ненулевая матрица, матрицу v можно найти как

$$[v] = \begin{bmatrix} -Z \\ I \end{bmatrix}.$$

Таким образом, матрица реакций v вычисляется программно, что соответствует минимально необходимому набору независимых реакций. Также набор реакций пользователь может задавать вручную. Далее формируется вектор-столбец элементного состава E на основе заданного пользователем элементного или вещественного состава. Каждая строка вектора E содержит значение количества вещества соответствующего элемента. Например, для системы, в которой компоненты C, CH₄, CO, H₂, H₂O присутствуют в количестве соответственно 0,5; 0,5; 0; 1; 1 моль вектор E (элементы идут в порядке C, H, O) представит собой

$$[E] = \begin{bmatrix} 1 \\ 6 \\ 1 \end{bmatrix}.$$

Далее выбирается вектор начального состава n^* , удовлетворяющий условию

$$[S] \cdot [n^*] = [E].$$

Множество составов n_i , которые могут сформироваться по реакциям v из начального состава n^* , можно найти по формуле

$$[n_i] = [n^*] + [v] \cdot [\varepsilon],$$

где ε – вектор-столбец с координатами реакций v . Для каждого компонента каждого состава, полученного таким образом, можно определить химический потенциал μ_i по формуле

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_i),$$

где μ_i^0 – химический потенциал чистого i -го компонента в стандартном состоянии, a_i – активность i -го компонента в данных условиях при температуре T , R – универсальная газовая постоянная.

Активность каждого компонента определяется по формуле:

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i,$$

где γ_i – коэффициент активности i -го компонента, x_i – мольная доля i -го компонента в его фазе. На основе данных о количественном составе всех фаз и химических потенциалах каждого компонента в каждой фазе рассчитывается полная энергия Гиббса системы G

$$G = \sum \mu_i \cdot n_i.$$

Используя численный метод минимизации, находятся такие координаты реакций ε , которым соответствуют минимальные значения G . Поиск минимума осуществляется одним из двух методов:

- с помощью математической библиотеки AlgLib, содержащей пакет minbleic-оптимизатор, поддерживающий простые ограничения и линейные ограничения в виде равенств/неравенств [2];
- методом деформируемого многогранника с учетом ограничений методом скользящего допуска, адаптированными для минимизации энергии Гиббса [3].

Состав n_i , соответствующий найденным координатам ε , является химически равновесным [4] по реакциям v при заданных значениях температуры, давления и элементного состава в системе.

1.2. Применение ПК TeDu

Программный комплекс успешно применялся при выполнении работ по моделированию ключевых технологических процессов замкнутого ядерного топливного цикла. Комплекс применялся при разработке термодинамической модели карботермического синтеза монокризида урана, и расчете химически равновесных составов системы при различных температурах, давлении и количестве CO и N₂ в системе.

Для демонстрации интерфейса пользователя и возможностей ПК TeDu ниже описана последовательность действий при проведении данных расчетов.

Вначале пользователь формирует список рассматриваемых веществ, выбирая химические элементы из таблицы Менделеева, из которых далее должен быть сформирован список веществ, либо непосредственно указывая их названия или формулы. Для процесса карботермического синтеза, с учетом наличия информации о термодинамических свойствах в базе данных, определен следующий список веществ, характерных для рассматриваемой системы:

- исходные вещества: UO₂, C, N₂;

- основные продукты синтеза: UN, CO;
- возможные промежуточные соединения: CCN, CN, CN₂, C₂N₂, CNC, CNN, U.

Затем пользователь выбирает, какие параметры варьируются в расчете (температура, давление или элементный состав) и задает граничные условия. Для веществ, не существующих в заданном пользователем температурном диапазоне или существующих не во всем диапазоне, пользователю может предлагаться экстраполяция свойств таких веществ на необходимый температурный диапазон. Элементный состав системы пользователь задает через начальные количества или массы компонентов. Для расчета химически равновесного состава системы, характерной для процесса карбо-термического синтеза, формируются варианты расчетов в следующих постановках: стехиометрическое соотношение исходных веществ, интервал температур от 1500 до 2500 К, давление от 0,1 до 10 атм, варьирование количества CO и N₂.

Для подготовленного списка компонентов программа формирует списки возможных химических реакций с учетом возможного разбиения диапазона температур по границам существования веществ. В таблице 1 приведен список реакций, сформированный для данной задачи. Списки реакций доступны пользователю для просмотра и редактирования.

Таблица 1

Сформированный список химических реакций

Температурный диапазон	Список химических реакций
1500 ÷ 2000К	$2CCN_{GAS} = 2C_{GRAPHITE} + C_2N_2_{GAS}$
1500 ÷ 2500К	$CCN_{GAS} = C_{GRAPHITE} + CN_2_{GAS}$ $2CCN_{GAS} = 3C_{GRAPHITE} + CN_2_{GAS}$ $CCN_{GAS} = CNC_{GAS}$ $2CCN_{GAS} = 3C_{GRAPHITE} + CNN_{GAS}$ $2CO_{GAS} = C_{GRAPHITE} + CO_2_{GAS}$ $2CCN_{GAS} = 4C_{GRAPHITE} + N_2_{GAS}$ $2CO_{GAS} + UN_{SOL} = CCN_{GAS} + UO_2_{SOL}$ $2C_{GRAPHITE} + UN_{SOL} = CCN_{GAS} + U_{LIQ}$

Пользователь выбирает численный метод минимизации и его параметры. С помощью выбранного численного метода для каждой комбинации давления, температуры и элементного состава выполняется поиск вещественного состава, обладающего минимальной энергией Гиббса.

Полученные данные представляются в виде графиков зависимостей рассчитанных параметров от значения выбранного пользователем аргумента. В качестве аргумента может быть выбран любой параметр, значение которого изменяется (температура, давление, количество или масса какого-либо компонента, полная или удельная энергия Гиббса системы). Также полученные в результате расчета данные представляются в виде таблицы. Для графиков реализована функция сохранения в графический файл, а для таблицы – соответственно в Microsoft Excel. На рис. 1 представлен результат расчета термодинамически равновесного состава системы для следующей постановки: количество вещества – UO₂ – 1 моль, C – 2 моля, N₂ – 1 моль; интервал температур от 1500 до 2500 К; давление 1 атм.

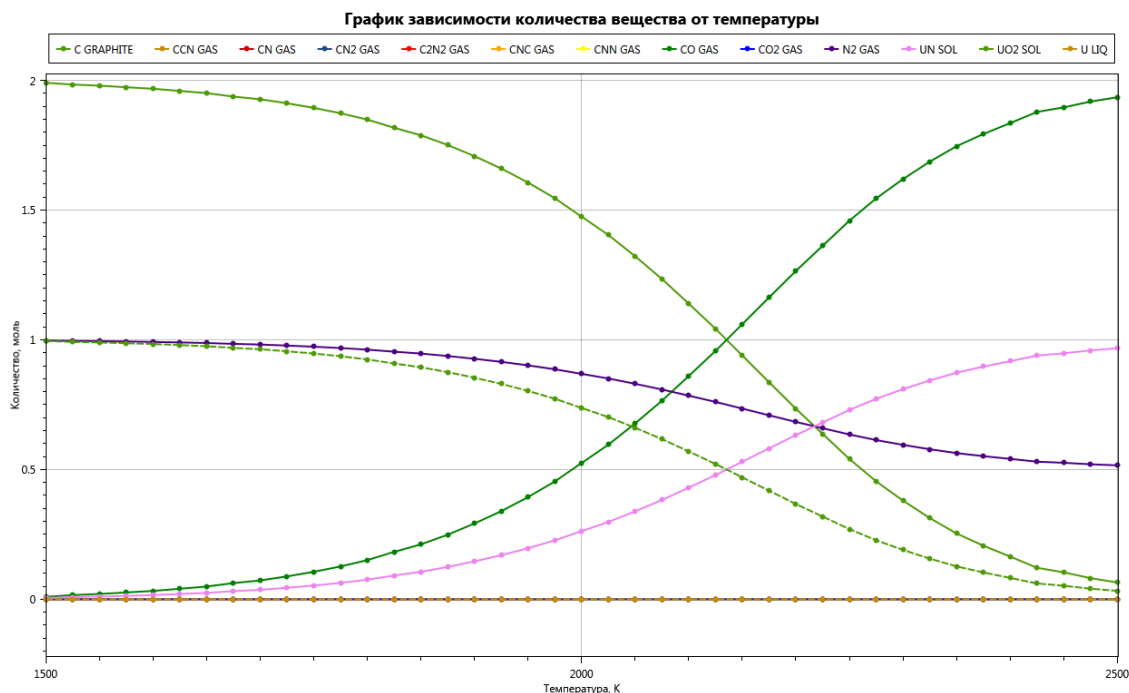


Рис. 1. Результаты расчета термодинамически равновесного состава

В программном комплексе реализована возможность сохранения и загрузки варианта расчета равновесия. Таким образом, с применением ПК TeDu были получены зависимости химически равновесных составов системы от температуры (от 1500 до 2500 K), от давления (от 0,01 до 10 атм) и от количества CO и N₂ в системе. На основе анализа результатов термодинамического моделирования были выданы рекомендации по режимам для экспериментальной отработки разрабатываемой технологии карботермического синтеза нитридного ядерного топлива.

2. Расчет изменения термодинамических функций отдельных химических реакций

2.1. Алгоритм расчета

ПК TeDu обеспечивает формирование уравнений химических реакций (запись и уравнивание левой и правой частей) и расчет изменения термодинамических функций по реакциям (при заданной температуре или диапазоне ее изменения).

Расчет термодинамических функций отдельной реакции производится согласно закону Гесса

$$\Delta F_r = \sum_i v_i F_i - \sum_j v_j F_j,$$

где ΔF_r – выбранная термодинамическая функция реакции (изменение энтальпии, энтропии или энергии Гиббса), v_i – стехиометрические коэффициенты продуктов в уравнении химической реакции, F_i – соответствующие термодинамические функции продуктов, v_j – стехиометрические коэффициенты реагентов в уравнении химической реакции, F_j – термодинамические функции реагентов. Или аналогично в матричном

виде

$$\Delta F_r = [F] \cdot [v],$$

где F – вектор-строка со значениями выбранной термодинамической функции по каждому компоненту, v – вектор-столбец со стехиометрическими коэффициентами химической реакции (положительными для продуктов и отрицательными для реагентов).

Уравнивание химических реакций производится аналогично формированию матрицы реакций v . Для компонентов, записанных пользователем, находится матрица реакций v , и далее по каждой строке находится сумма. В результате находится вектор-столбец с коэффициентами для суммарной химической реакции.

2.2. Описание пользовательского интерфейса

При постановке задачи пользователь записывает уравнение реакции в виде текстовой строки. При вводе формул программа ищет соответствия в базе данных и предлагает пользователю варианты окончания вводимой формулы, а также предлагает пользователю автоматически расставить коэффициенты. Затем пользователь задает диапазон температур, в котором требуется рассчитать термодинамические функции реакции. Для веществ, информация о которых есть в базе данных, но не покрывает всего заданного пользователем температурного диапазона, предлагается возможность экстраполяции данных в этот диапазон.

Расчет изменения термодинамических функций по реакции выполняется по закону Гесса. Результаты расчета представляются в виде графиков зависимостей энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры. Результаты расчета представляются в виде таблицы Microsoft Excel. Для графиков реализована функция сохранения в графический файл.

На рис. 2 представлен результат расчета изменения термодинамических функций по реакции $\text{CH}_4_{GAS} + 1.5 \text{O}_2_{GAS} = 2\text{H}_2\text{O}_{GAS} + \text{CO}_{GAS}$ для интервала температур от 298,15 до 1000 К.

В программном комплексе есть возможность сохранения и загрузки варианта расчета изменения термодинамических функций по реакции.

3. База данных о термодинамических свойствах веществ

Для проведения термодинамического моделирования необходимы данные о термодинамических свойствах веществ. База данных является составной частью программного комплекса и предназначена для хранения и описания данных по веществам. База данных призвана решить следующие задачи:

- упорядочить и структурировать имеющиеся данные по веществам;
- обеспечить возможность хранения, просмотра и извлечения справочной и экспериментальной информации, отражающей различные свойства и характеристики веществ;
- обеспечить возможность пополнения базы новыми данными;
- обеспечить безопасность хранимых данных.

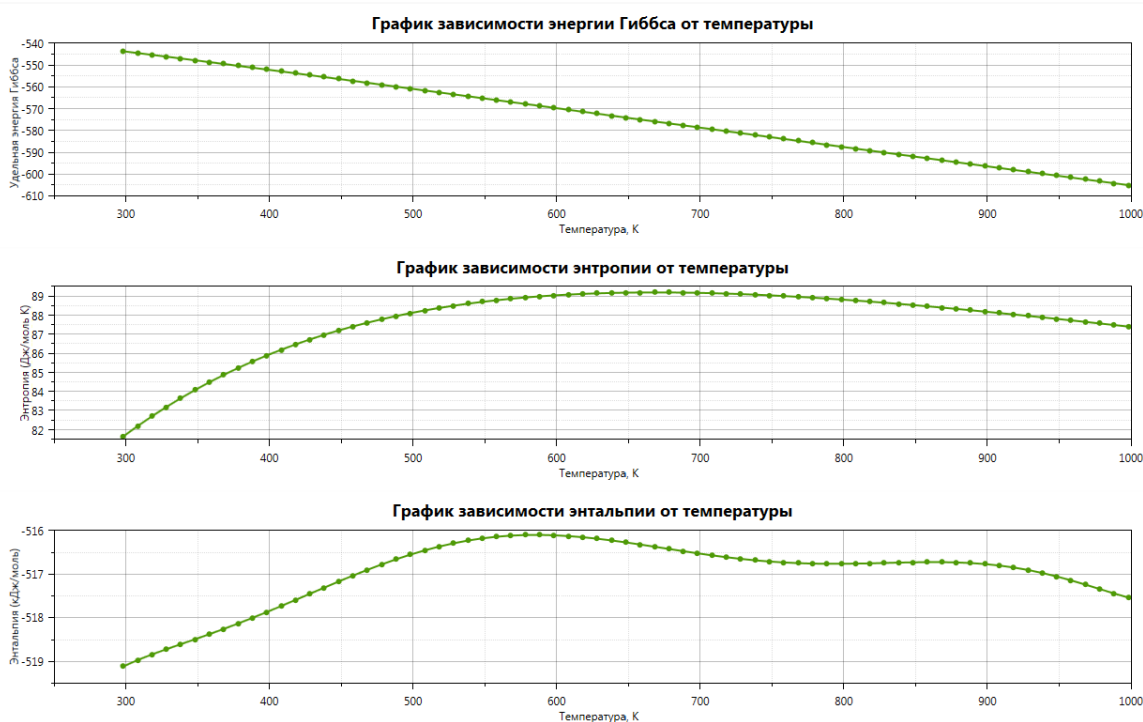


Рис. 2. Результаты расчета изменения термодинамических функций по реакции

На данный момент в базу данных внесены термодинамические свойства веществ, представленные в справочнике [5] в табличном виде (около 2000 веществ), а также коэффициенты аппроксимирующего выражения для теплоемкости $C_p(T)$ (около 25000 записей, учитывая записи для разных фазовых состояний).

Заключение

ПК TeDu является современным и универсальным инструментом, обладающим интуитивно понятным интерфейсом и упрощенным способом задания расчетов. Программный комплекс термодинамического моделирования химически реагирующих систем нацелен на применение при проектировании и оптимизации широкого спектра технологических процессов. ПК может успешно применяться для:

- разработки новых высокотемпературных процессов;
- анализа пожаро- и взрывобезопасности технологических процессов;
- оценки риска выхода в окружающую среду радиоактивных и токсичных веществ;
- исследования химических процессов, протекающих в энергетических установках;
- анализа стабильности материалов в области высоких температур и в агрессивных средах;

- оптимизации химических процессов получения жаростойких материалов и материалов для микроэлектроники;
- оптимизации использования сырья и переработки отходов;
- разработки процессов, предотвращающих загрязнение окружающей среды;
- анализа процессов образования минералов, условий формирования атмосфер планет и звезд и т.д.

Результаты термодинамического анализа позволяют рационально проектировать и вести технологический процесс, оптимизировать выход целевого продукта.

Основными направлениями развития ПК TeDu предполагается интеграция модуля расчета диаграмм состояния многофазных систем, определение корреляций между свойствами веществ и расчет на их основе недостающих данных, пополнение базы данных термодинамических свойств индивидуальных веществ.

Авторы выражают признательность руководителю проекта по математическому моделированию термодинамически равновесных многокомпонентных химически реагирующих систем профессору В.Ф. Куропатенко за постоянное внимание к работе и полезные обсуждения. Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ Грант № 17-01-00873.

Литература

1. Бочкарева, А.А. Программный модуль термодинамического моделирования / А.А. Бочкарева, О.В. Шульц, И.В. Пешкичев и др. // 5 Междунар. конф.-школа по хим. технологии ХТ'16: сб. тезисов докл. сателлитной конф. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – 2016. – Т. 2. – С. 370–372.
2. Гилл, Ф. Практическая оптимизация / Ф. Гилл, У. Мюррей, М. Райт. – М.: Мир, 1985.
3. Химмельблау, Д. Прикладное нелинейное программирование / Д. Химмельблау. – М.: Мир, 1975.
4. Kress, V.C. On the Mathematics of Associated Solutions / V.C. Kress // American Journal of Science. – 2003. – V. 303, № 8. – С. 708–722.
5. Barin, I. Thermochemical Data of Pure Substances / I. Barin. – Weinheim: VCH, 1995.

Игорь Валерьевич Пешкичев, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск, Российская Федерация), i.v.peshkichev@vniitf.ru.

Инга Равильевна Макеева, кандидат физико-математических наук, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск, Российская Федерация); кафедра «Вычислительная механика», Южно-Уральский государственный университет (г. Челябинск, Российская Федерация), i.g.makeyeva@vniitf.ru.

Олег Викторович Шульц, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск, Российская Федерация), o.v.shults@vniitf.ru.

Василий Юрьевич Пугачев, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск, Российская Федерация), v.yu.pugachov@vniitf.ru.

Виктор Германович Дубосарский, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск, Российская Федерация), v.g.dubosarskiy@vniitf.ru.

Анастасия Евгеньевна Паукова, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск, Российская Федерация), a.e.paukova@vniitf.ru.

Ольга Владимировна Кузнецова, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск, Российская Федерация), o.v.kuznetsova@vniitf.ru.

Лилия Николаевна Дарина, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск, Российская Федерация), l.n.darina@vniitf.ru.

Александра Андреевна Бочкарева, Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина (г. Снежинск, Российская Федерация), a.a.bochkareva@vniitf.ru.

Поступила в редакцию 24 апреля 2017 г.

MSC 80–04

DOI: 10.14529/mmp180108

SOFTWARE TEDY FOR THERMODYNAMICAL MODELLING

I.V. Peshkichev¹, I.R. Makeyeva^{1,2}, O.V. Shults¹, V.Yu. Pugachev¹, V.G. Dubosarskiy¹, A.E. Paukova¹, O.V. Kuznetsova¹, L.N. Darina¹, A.A. Bochkareva¹

¹Russian Federal Nuclear Center – Zababakhin All Russia Research Institute of Technical Physics, Snezhinsk, Russian Federation

²South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

E-mail: i.r.makeyeva@vniitf.ru, o.v.shults@vniitf.ru, v.yu.pugachov@vniitf.ru, v.g.dubosarskiy@vniitf.ru, a.e.paukova@vniitf.ru, o.v.kuznetsova@vniitf.ru, l.n.darina@vniitf.ru, a.a.bochkareva@vniitf.ru

To complete the tasks of thermodynamic modelling, Russian Federal Nuclear Center – Zababakhin All Russia Research Institute of Technical Physics develops a software package to compute the chemical-equilibrium composition in multicomponent multiphase systems, the changes in thermodynamic

functions of specific chemical reactions, the phase diagrams of multiphase systems, and to provide access to the thermodynamics database. The function of the equilibrium computation is based on the stoichiometric method used for computation of the system total Gibbs energy as a function of the reaction coordinates. Coordinates of the minimum are computed by one of numerical optimization techniques. The values of the reaction coordinates corresponding to the minimum Gibbs energy are used to determine the equilibrium material composition. The thermodynamic functions of specific reactions are calculated from Hess law. The software database allows one to store, view, and extract the data on thermodynamic properties of substances and other data required for computations. The software package TeDy is aimed at application in the design and optimization of a wide range of chemical engineering processes, investigation and evaluation of various physical and chemical systems behaviour. The software package was successfully used to model the key production processes of the closed nuclear fuel cycle.

Keywords: thermodynamical modeling; chemical equilibrium; Gibbs energy; software package; polyphase system.

References

1. Bochkareva A.A., Shults O.V., Peshkichev I.V. et al [Software Package for Thermodynamical Modelling]. *Trudy 5 Mezhdunarodnoy konferentsii po himicheskoy tehnologii* [5-th International Conference on Applied Chemistry]. Volgograd: VolgSTU, vol. 3, 2016, pp. 370–372. (in Russian)
2. Gill F., Murray U., Right M. *Practical Optimization*. Bingley, Emerald Group Publishing Limited, 1985.
3. Himmelblau D. *Application Nonlinear Programming*. N.Y., McGraw-Hill, 1975.
4. Kress V.C. On the Mathematics of Associated Solutions. *American Journal of Science*, 2003, vol. 303, no. 8, pp. 708–722. DOI: 10.2475/ajs.303.8.708
5. Barin I. *Thermochemical Data of Pure Substances*. Weinheim, VCH, 1995. DOI: 10.1002/9783527619825

Received April 24, 2017