

УДК 533.924:533.932

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЫ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕЙ С КОМПОНЕНТАМИ ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

В.А. Власов, И.А. Тихомиров, А.В. Астапенко

Томский политехнический университет

E-mail: chair23@phtd.tpu.edi.ru

Математическое моделирование процессов и явлений часто заменяет с высокой степенью достоверности дорогостоящие экспериментальные исследования, особенно в такой области как физика плазмы и плазмохимия. Экспериментальные исследования физико-химических процессов, протекающих в многокомпонентных плазменных потоках, например, при взаимодействии воздушной низкотемпературной плазмы с теплозащитными материалами и пиротехническими составами, требуют предварительной информации о характеристиках таких плазменных систем. Например, при масс-спектрометрических исследованиях состава многокомпонентной плазмы важно предварительно знать, какие компоненты могут образовываться в результате протекающих в плазме процессов. С этой целью для оценки состава многокомпонентной плазмы были использованы методы термодинамического анализа.

Известно, что в пиротехнических изделиях, применяемых с целью излучения в инфракрасной области спектра, используются в качестве окислителей нитрат натрия в сочетании с нитратом цезия (или нитратом калия), а в качестве горючего – порошок магния. Каждый из компонентов пиротехнических составов (ПТС) вносит определенный вклад в протекающие процессы при их взаимодействии с воздушной плазмой.

В связи с этим возникает необходимость исследования процессов взаимодействия индивидуальных составляющих пиротехнических составов с плазмой, что позволяет с большей достоверностью оценивать механизмы процессов взаимодействия плазмы с ПТС. Кроме того, знание механизмов процессов взаимодействия плазмы с нитратами щелочных металлов (НЩМ) позволяет повысить эффективность пиротехнических изделий.

Учитывая многообразие компонентов, образующихся в результате физико-химических процессов при взаимодействии плазмы с веществом, необходима предварительная информация о возможном выходе продуктов реакций и зависимости их концентрации от температуры и давления в плазме. С учетом этого, перед проведением экспериментальных исследований проводился термодинамический анализ исследуемых сложных многокомпонентных плазменных систем.

Известно, что определение равновесного состава сводится в большинстве методов к совместному решению системы уравнений закона действующих масс, уравнений материального баланса и уравнения нормировки (уравнения Дальгона).

Однако большинство созданных программ для решения системы уравнений носит частный характер, что ограничивает их применение для расчета равновесия при произвольном наборе химических элементов.

В связи с этим рассмотрим наиболее совершенный метод расчета равновесного состояния сложных многокомпонентных систем, применяемом в плазмохимии и плазменной металлургии [1–6].

Метод расчета основан на использовании принципа максимума энтропии изолированной термодинамической системы. Это связано с тем, что наиболее общим параметром, по которому можно судить, находится ли термодинамическая система в состоянии равновесия или нет, является величина энтропии системы, поскольку энтропия связана со степенью упорядоченности энергетического состояния микрочастиц, из которых состоит рабочее тело (или исследуемый объект).

Данный метод позволяет проводить расчет равновесного состояния сложных многокомпонентных систем, включающих не только индивидуальные газообразные химические вещества в электронейтральном и ионизированном состояниях, но и конденсированные вещества и их растворы.

Расчет параметров равновесного состояния сложных многокомпонентных плазменных сред по принципу максимума энтропии проводится по следующей системе уравнений [2]:

$$S_i^0 - \frac{I_{\cdot i}}{T} - R_0 \ln M_i - R_0 \ln \frac{R_0 T}{\nu} + \sum_{j=1}^m n_{ji} \lambda_j + n_{ei} \lambda_e = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, k); \quad (1)$$

$$S_r^0 - \frac{U_{\cdot r}}{T} + \sum_{j=1}^m n_{ji} \lambda_j = 0, \quad (r = 1, 2, \dots, R); \quad (2)$$

$$S_{n_1}^0 - \frac{U_{\cdot n_1}}{T} - R_0 \ln \frac{M_{n_1}}{M_{x_1}} + \sum_{j=1}^m n_{jn_1} \lambda_j = 0, \quad (n_1 = 1, 2, \dots, N_1); \quad (3)$$

$$S_{n_2}^0 - \frac{U_{\cdot n_2}}{T} - R_0 \ln \frac{M_{n_2}}{M_{x_2}} + \sum_{j=1}^m n_{jn_2} \lambda_j = 0, \quad (n_2 = 1, 2, \dots, N_2); \quad (4)$$

$$\begin{aligned}
 & -[\Delta \Lambda_j] + \sum_{i=1}^k n_{ji} M_i + \sum_{r=1}^R n_{jr} M_r + \\
 & + \sum_{n_1=1}^{N_1} n_{jn_1} M_{n_1} + \sum_{n_2=1}^{N_2} n_{jn_2} M_{n_2} = 0, \quad (5) \\
 & (j = 1, 2, \dots, m);
 \end{aligned}$$

$$p\nu - R_0 T \sum_{i=1}^k M_i = 0; \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^k n_{ei} M_i = 0; \quad (7)$$

$$M_{x_1} - \sum_{n_1=1}^{N_1} M_{n_1} = 0; \quad (8)$$

$$M_{x_2} - \sum_{n_2=1}^{N_2} M_{n_2} = 0; \quad (9)$$

$$\begin{aligned}
 & -S + \sum_{i=1}^k (S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T M_i}{\nu}) M_i + \\
 & + \sum_{r=1}^R S_r^0 M_r + \sum_{n_1=1}^{N_1} (S_{n_1}^0 - R_0 \ln \frac{M_{n_1}}{M_{x_1}}) M_{n_1} + \\
 & + \sum_{n_2=1}^{N_2} (S_{n_2}^0 - R_0 \ln \frac{M_{n_2}}{M_{x_2}}) M_{n_2} = 0; \quad (10)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -I + \sum_{i=1}^k I_i M_i + \sum_{r=1}^R I_r M_r + \\
 & \sum_{n_1=1}^{N_1} I_{n_1} M_{n_1} + \sum_{n_2=1}^{N_2} I_{n_2} M_{n_2} = 0; \quad (11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & -U + \sum_{i=1}^k U_{\cdot i} M_i + \sum_{r=1}^R U_{\cdot r} M_r + \\
 & \sum_{n_1=1}^{N_1} M_{n_1} U_{\cdot n_1} + \sum_{n_2=1}^{N_2} U_{\cdot n_2} M_{n_2} = 0. \quad (12)
 \end{aligned}$$

(1) – уравнение, определяющее энтропию газовой фазы системы, где S_i^0 – стандартная энтропия i -го компонента при температуре T и давлении P равном 1 атм; I_i – энтальпия i -го компонента; R_0 – универсальная газовая постоянная; ν – удельный объем всей системы; n_{ji} – число атомов j -го газообразного элемента; n_{ei} – знак и кратность ионизации компонента; λ_j, λ_e – неопределенные множители Лагранжа; M_i – содержание компонентов газовой фазы, моль/кг.

(2) – уравнение, определяющее энтропию компонентов, находящихся в конденсированном (твер-

дом и жидком) состоянии и образующих отдельные фазы, где $U_{\cdot r}$ – внутренняя энергия конденсированной системы.

(3) и (4) – уравнения для определения энтропии раствора X_1 и X_2 , где M_{n_1} и M_{n_2} – число молей конденсированных веществ, входящих в растворы X_1 и X_2 , N_1 и N_2 – число компонентов, образующих растворы X_1 и X_2 .

(5) – закон сохранения массы всех химических элементов $[\Delta \Lambda_j]$, где M_r – число молей элементов, приходящихся на 1 кг рабочего тела; $n_{ji}, n_{jr}, n_{jn_1}, n_{jn_2}$ – стехиометрические коэффициенты, то есть числа атомов j -го элемента в соответствующем индивидуальном веществе-компоненте системы.

(6) – уравнение состояния смеси идеальных газов, где P – давление в системе.

(7) – закон сохранения электрического заряда.

(8) и (9) – условия нормировки для компонентов, вошедших в растворы X_1 и X_2 .

(10) – уравнение для определения энтропии S всей термодинамической системы.

(11) – уравнение для определения полной энтальпии I всей термодинамической системы.

(12) – уравнение, характеризующее величину полной внутренней энергии U_n равновесной системы.

Система уравнений (1–12) является трансцендентной, поэтому для определения искомым неизвестных приходится ориентироваться не на получение аналитического решения, а на какой-либо из приближенных методов вычислений, например, метод Ньютона.

В МГТУ им. Н.Э. Баумана разработана программа "Астра 3" [2], позволяющая решать данную систему уравнений. Эта программа внедрена нами и модифицирована для расчетов равновесного состава плазменных процессов.

В данной работе проводились термодинамические расчеты равновесного состава: воздушной плазмы с добавками НЩМ – LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3 в диапазоне температур 1000...6000 К с шагом 1000 К для давлений 0,1 и 0,001 МПа. Задавались следующие соотношения исходных веществ в смеси воздух: НЩМ (90 % : 10 % и 70 % : 30 %). Наиболее характерные результаты термодинамических расчетов для давления 0,1 МПа приведены на рис. 1–4. Анализ результатов показал, что при добавке в воздушную плазму НЩМ в равновесном составе появляются продукты его термического разложения. Так, при добавке в плазму нитрата лития в равновесном составе присутствуют – Li , Li_2 , LiO , Li_2O , Li^+ , Li^{2+} , Li_2O^+ , LiN ; при добавке нитрата калия – K , K^+ , KO , K_2 , K_2^+ , KN ; при добавке нитрата цезия – Cs , Cs^+ , CsO , CsN ; при добавке нитрата рубидия – Rb , Rb^+ , RbO , RbN , Rb_2 ; при добавке нитрата натрия – Na , Na^+ , NaO , NaN , Na_2 .

Увеличение концентрации вводимой в воздушную плазму добавки НЩМ в исходной смеси с 10 % до 30 % приводит в расчетном равновесном составе

к увеличению концентрации компонентов, характерных для процессов взаимодействия воздушной плазмы с НЩМ, в том числе к увеличению концентрации электронов.

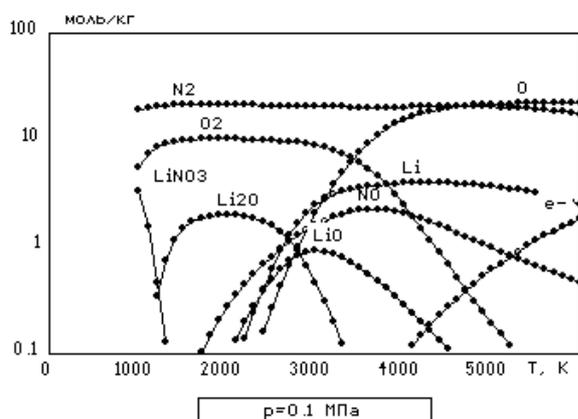


Рис. 1. Равновесный состав системы воздух:LiNO₃ (70:30)

С увеличением давления в смеси с 0,001 до 0,1 МПа в равновесном составе отмечается увеличение концентраций компонентов NO, O₂, CO₂, NO₂, N₂, O, O⁻, O₂⁻, в том числе компонентов, соответствующих конкретному типу исследуемого НЩМ: нитрату лития – Li, Li₂, LiO, Li₂O, Li₂⁺; нитрату калия – K, KO, K₂, K⁺; нитрату цезия – Cs, CsN, CsO; нитрату рубидия – Rb, RbO, RbN, Rb⁺; нитрату натрия – Na, Na₂, NaO, NaN. Наряду с этим, при повышении давления в смеси в равновесном составе в целом отмечено уменьшение концентрации электронов, N, O, C, CO, и ионов – Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, для соответствующей добавки НЩМ, обусловленное рекомбинацией заряженных частиц, а также химическими реакциями в условиях избытка окислителя.

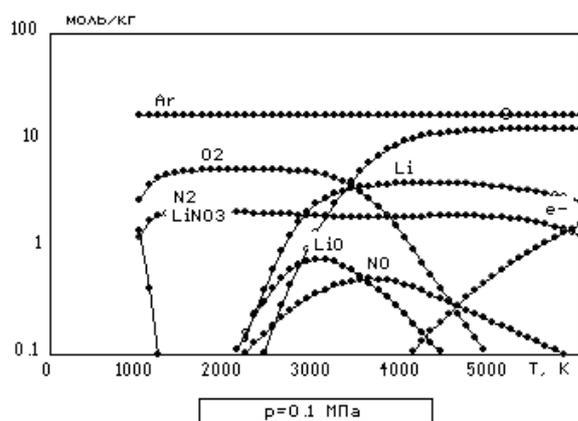


Рис. 2. Равновесный состав системы Ar:LiNO₃ (70:30)

Зависимость концентрации компонентов равновесного состава от температуры неоднозначна. Из анализа зависимости концентрации компонентов равновесного состава от температуры следует, что концентрация молекулярного кислорода с повышением температуры уменьшается, хотя ход кривой существенно зависит от типа добавки НЩМ и давления в смеси. С увеличением температуры отмечается увеличение в равновесном составе

концентраций электронов, атомарного азота, кислорода, углерода. Максимумы концентраций диоксида азота соответствуют температуре 3000 К, оксидов металлов – 2500 К, N₂O – 3600 К (при давлении 0,001 МПа N₂O на графиках отсутствует). Максимальное значение концентрации оксида углерода достигается при 3500 К и остается постоянным при дальнейшем повышении температуры при давлении 0,1 МПа, а для 0,001 МПа заметна убыль CO начиная с температуры 5000 К. Максимум концентрации CO₂ достигается при T=2400 К. При повышении давления замечен сдвиг максимума концентрации оксида азота с 2800 К до 4000 К и концентрации O с 3500 К до 4000...5000 К (в зависимости от типа вводимой добавки НЩМ). При анализе концентрационных зависимостей от температуры для Me и MeO характерно достижение максимума концентрации при 2300 К, за исключением Li и LiO.

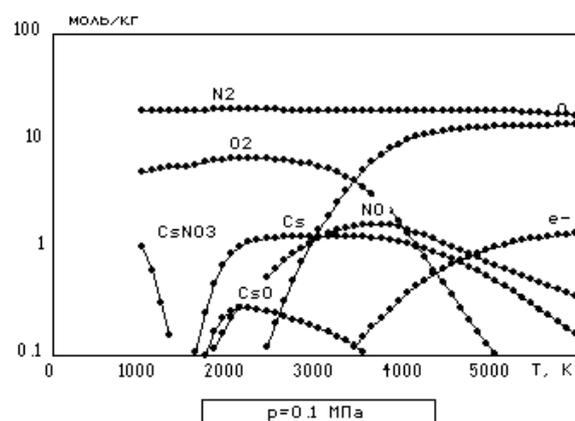


Рис. 3. Равновесный состав системы воздух:CsNO₃ (70:30)

Характер температурной зависимости концентраций Me⁺ практически для всех графиков совпадает с характером зависимости для концентрации электронов и увеличивается с повышением температуры.

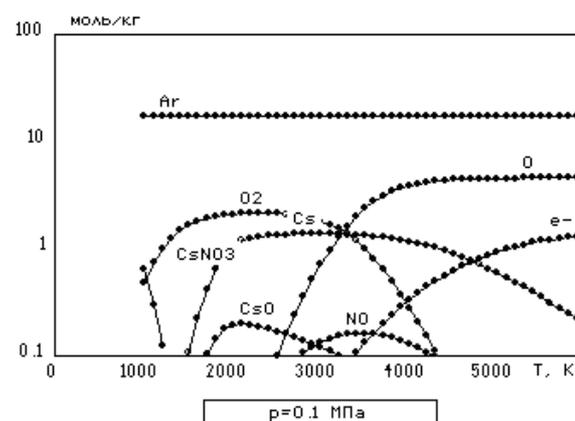


Рис. 4. Равновесный состав системы Ar:CsNO₃ (70:30)

Учитывая то, что НЩМ используются в качестве окислителей в ПТС, был проанализирован равновесный состав по выходу молекулярного кислорода в зависимости от типа добавки НЩМ. Из анализа следует, что наибольшая концентрация моле-

кулярного кислорода соответствует вводу LiNO_3 , и отмечена закономерность уменьшения концентрации молекулярного кислорода по группе щелочных металлов от лития к цезию; концентрация же электронов имеет тенденцию к увеличению от нитрата лития к нитрату цезия. Закономерности в изменении концентрации молекулярного кислорода и электронов от температуры для разных типов нитратов щелочных металлов сохраняются при изменении исходных данных – давления и концентрации НЩМ в смеси.

С целью выяснения роли компонентов воздуха в процессах взаимодействия воздушной плазмы с НЩМ был рассчитан равновесный состав аргоновой плазмы с добавками НЩМ. Как следует из зависимостей концентрации компонентов равновесного состава от температуры (рис. 2, 4), концентрации O_2 , N_2 , NO имеют меньшее значение по сравнению с концентрациями этих компонентов в воздушной плазме для аналогичных исходных данных

(рис. 1, 3). Концентрация электронов практически не изменяется, а концентрационные зависимости для CO , CO_2 и N_2O в диапазоне концентраций $>10^{-5}$ моль/кг отсутствуют. Из анализа данных следует, что молекулярный азот, кислород и оксид азота выделяются также и при термическом разложении НЩМ.

Термодинамический анализ равновесного состава воздушной плазмы, взаимодействующей с нитратами щелочных металлов, показал, что нитраты металлов щелочной группы обладают хорошей окислитель-генерирующей способностью. Причем, в качестве окислителей для ПТС, применяемых с целью излучения в инфракрасной области спектра, целесообразно использовать нитраты Li , Na и K , имеющих высокий выход молекулярного кислорода, а в случае использования ПТС для МГД-генераторов с целью повышения электропроводности плазмы горения – нитратов Cs и Rb , имеющих более низкий потенциал ионизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сиярев Г.Б., Слынько Л.Е., Трусов Б.Г. Метод, универсальный алгоритм и программа термодинамического расчета гетерогенных систем // Труды МВТУ им. Н.Э. Баумана, № 268. – М.: 1978. – 56 с.
2. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Сиярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев. – М.: Наука, 1982. – 264 с.
3. Vlasov V.A., Tichomirov I.A., Ott A.J., Eremina V.V. Thermodynamic simulation of processes of plasma interaction with pyrotechnical compositions // 5th European conference on thermal plasma processes. – St. Petersburg, 1998. – P. 235.
4. Тихомиров И.А., Власов В.А., Отт А.Я. Моделирование взаимодействия воздушной плазмы с пиротехническим составом //
5. Власов В.А., Отт А.Я. Термодинамическое моделирование взаимодействия аргоновой плазмы с компонентами пиротехнических составов // 6-я Всерос. научн. конф. студентов-физиков и молодых ученых. – 2-8 апреля 2000 г. – Екатеринбург-Томск, 2000 г. – С. 252–254.
6. Манойлов К.В., Астапенко А.В., Астапенко П.А. Термодинамическое моделирование взаимодействия плазмы ВЧ-разряда с компонентами пиротехнических составов // Современные техника и технологии: Труды VII Международн. конф. – апрель 2002 г. – Томск: ТПУ, 2002. – С. 215.

УДК 547.539.4

ВЗАИМНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ N-ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛА

А.Ю. Яговкин, Е.Л. Быстрицкий, А.А. Бакибаев

Томский политехнический университет
Тел.: (382-2) 415-236

Рассмотрены вопросы синтеза тетра-N-галогензамещенных гликолурила (2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диона) в различных средах. Исследованы реакции их перегалогенирования различными галогенсодержащими реагентами в зависимости от условий протекания процесса и по результатам исследования оценена сравнительная галогенирующая и окислительная активность полигалогенгликолурилов.

Тетра-N-хлор- и N-бромпроизводные гликолурила (2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диона, "1") известны достаточно давно. Однако попытки синтезировать тетра-N-иодгликолурил, предпринятые многими исследователями, долгое время не приводили к успеху. Сравнительно недав-

но нами найден простой и удобный метод синтеза тетраиодгликолурила [1].

С другой стороны, известно, что галогенпроизводные гликолурила обладают высокой галогенирующей и окислительной активностью, которая зависит от типа галогена. Данная работа посвящена