

DOI:

УДК 004.94+666.9.015.7+536.78

Н.О. Солодка, к.т.н., доцент, solodka_n_o@ukr.net

О.О. Сігунов, к.т.н., доцент, alsigunov@ukr.net

Д.А. Алексєєв, студент, dimon111aa@gmail.com

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПРОЦЕСУ В ТЕХНОЛОГІЇ СИЛКАТІВ

Розроблена інформаційна підсистема моделювання термодинамічного процесу в технології силікатів. Реалізовано алгоритм розрахунку залежності зміни енергії Гіббса від показників температури. Побудовано базу даних хімічних елементів та їх термодинамічних властивостей. Запропонований програмний продукт може використовуватися для отримання чисельного та графічного результатів термодинамічного аналізу в технології силікатів.

Ключові слова: термодинаміка, силікати, математична модель.

The information subsystem of modeling of thermodynamic process in silicates technology is developed. The algorithm for calculating the dependence of the Gibbs energy change on the temperature indicator is implemented. A database of chemical elements and their thermodynamic properties was constructed. The proposed software product can be used to obtain numerical and graphical results of thermodynamic analysis in silicate technology.

Keywords: thermodynamics, silicates, mathematical model.

Постановка проблеми

Вивчення нових хіміко-технологічних процесів неможливо без попереднього термодинамічного аналізу та розрахунку. Це дозволяє не вдаючись до хімічних дослідів вирішувати важливіші науково-дослідні та виробничі завдання. Зокрема, визначення умов, за яких даний процес (хімічна реакція) стає можливим (температура, концентрація, тиск).

Будучи найбільш складним розділом неорганічної та фізичної хімії, хімія силікатів будує свій теоретичний фундамент на основі різних сучасних методів дослідження, зокрема термодинамічному, як одному з найбільш бездоганних, який дозволяє охоплювати всю сукупність складних явищ, що відбуваються при хімічних взаємодіях і фазових перетвореннях.

Цінність співвідношень хімічної термодинаміки найчастіше обмежується відсутністю достатніх термодинамічних даних. Перелік речовин, які становлять інтерес для хіміко-технологічної практики, постійно зростає.

Актуальність теми роботи полягає у тому, що експериментальне визначення термодинамічних характеристик ускладнено і накопичення довідкових даних про термодинамічні властивості речовин відстає від запитів споживачів. Становить інтерес можливість розрахунку термодинамічних функцій з використанням емпіричних методів. Рішення зазначених задач доцільно проводити з використанням обчислювальної техніки тому, що це дозволить провести термодинамічний розрахунок без великих витрат часу та ресурсів.

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Проведенню термодинамічного аналізу присвячено багато сучасних досліджень [1—6]. Але питанню автоматизації розрахунків в публікаціях не приділено уваги. Термодинамічний метод дослідження проведено або з використанням програм, реалізованих за допомогою засобів MS Office, зокрема Excel, або за допомогою специфічного програмного забезпечення, опис якого не наведено.

Формулювання мети дослідження

Метою роботи є підвищення якості та забезпечення автоматизації проведення термодинамічного дослідження, а саме розрахунку залежності енергії Гіббса від температури за раху-

нок проектування та програмної реалізації математичної моделі термодинамічного розрахунку в технології силікатів.

Для досягнення цієї мети виконано наступні завдання:

- проектування інформаційної підсистеми для моделювання термодинамічного процесу в технології силікатів [7];
- реалізація алгоритму розрахунку залежності енергії Гіббса від температурного ряду;
- розробка програмного забезпечення для розрахунку залежності енергії Гіббса від температури.
- розробка простого у використанні та інтуїтивно зрозумілого інтерфейсу для користувача;
- створення та наповнення єдиної бази хімічних речовин та їх термодинамічних властивостей.
- забезпечення виведення результату обчислення у чисельному та графічному вигляді.

Виклад основного матеріалу

Термодинамічний метод дослідження дозволяє теоретично здійснювати рішення більшості завдань шляхом використання порівняно невеликого числа термічних констант, що беруть участь в реакціях, не вдаючись до трудомістких і часом технічно неможливих експериментів з вивчення рівноваги.

У відкритих системах для реакцій, що протікають при постійному тиску і температурі про направлення процесу та рівновагу в системі судять за зміною енергії Гіббса. Термодинамічна можливість реакції визначається знаком зміни енергії Гіббса. Використовуючи довідникові дані про термодинамічні властивості речовин можна розрахувати стандартну зміну цієї функції, яка використовується для оцінки термодинамічної ймовірності реакції.

Для обчислення зміни стандартної енергії Гіббса можна скористатися ентропійним методом розрахунку. В основу обраного методу покладено термодинамічне рівняння Гіббса:

$$G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

де G_T^0 — енергія Гіббса; ΔH_T^0 — ентальпія реакції; ΔS_T^0 — ентропія реакції; T — температура, К.

Вихідними даними для розрахунку є $\Delta H_{298}^0, \Delta S_{298}^0$ та теплоємності речовин, що беруть участь в реакції. На початку визначається тепловий ефект і зміна ентропії реакції в стандартних умовах:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum \Delta H_{298}^0,$$

$$\Delta G_{298}^0 = \sum \Delta G_{298}^0.$$

Далі визначається рівняння зміни теплоємності в залежності від температури реакції:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2},$$

де ΔC_p — теплоємність реакції; $\Delta a, \Delta b, \Delta c$ — стандартні коефіцієнти; T — температура, К.

Інтегруючи отримане рівняння теплоємності та підставляючи в нього ΔH_{298}^0 , $T = 298K$, обчислюється постійна інтегрування ΔH_0 :

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298}^0 - 298\Delta a - \frac{289^2}{2}\Delta b + \frac{1}{298}\Delta c.$$

Після обчислення постійної інтегрування ΔH_0 , визначається рівняння ΔG_T^0 реакції для будь-якої температури:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - 0.5\Delta bT^2 - 0.5\Delta cT^{-1} + yT.$$

Підставляючи значення ΔH_{298}^0 та $T = 298K$ в отримане рівняння, визначається постійна інтегрування y :

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_0 - \Delta a 298 \ln 298 - 0.5 \Delta b 298^2 - 0.5 \Delta c 298^{-1} + y 298 .$$

Наприкінці алгоритму складається рівняння залежності енергії Гіббса від температури:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - 0.5 \Delta b T^2 - 0.5 \Delta c T^{-1} + y T .$$

На рис. 1 зображено алгоритм роботи інформаційної підсистеми термодинамічного розрахунку.

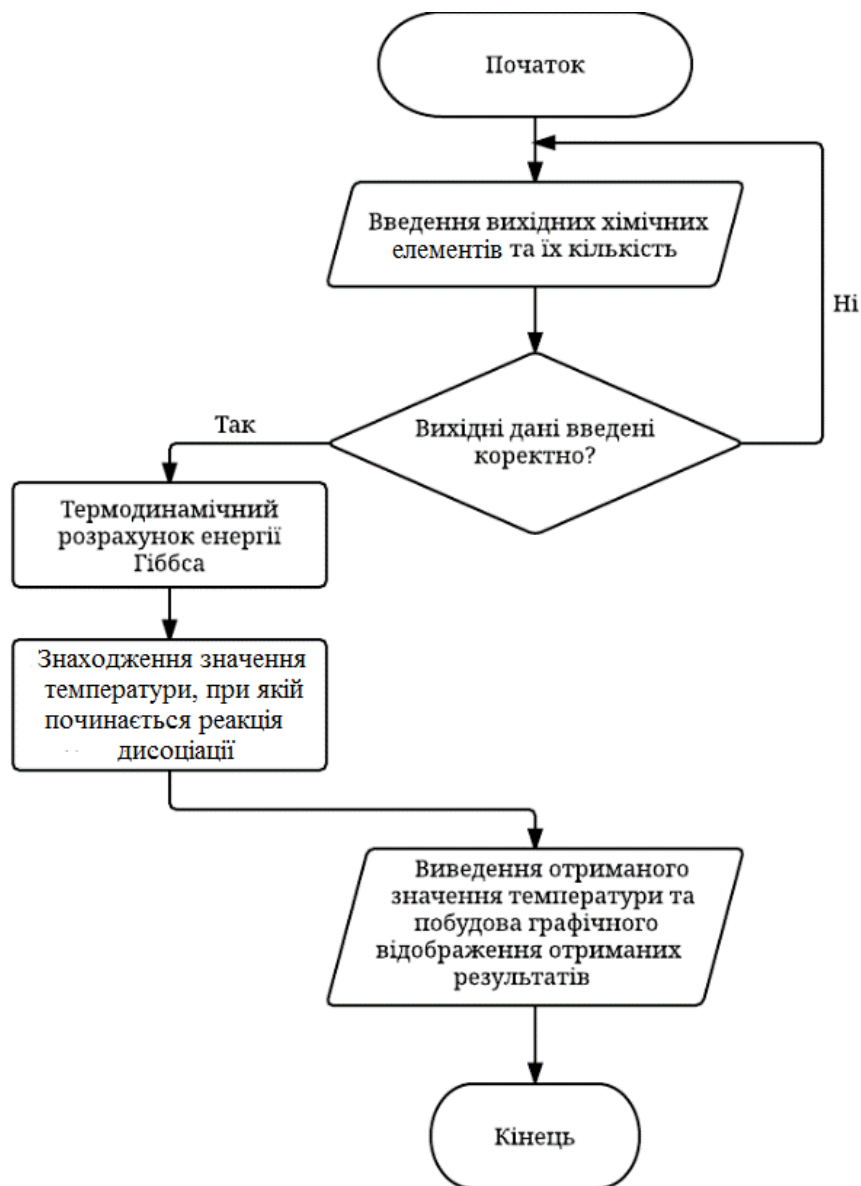


Рис. 1. Блок-схема алгоритму роботи інформаційної підсистеми термодинамічного розрахунку в технології силікатів

Розроблювана інформаційна підсистема термодинамічного розрахунку вимагає великого обсягу взаємоузгоджених величин трьох термодинамічних властивостей та коефіцієнтів рівняння залежності теплоємності від температури:

- стандартної ентальпії, H ;
- стандартної енергії Гіббса, G ;
- стандартної ентропії, S ;
- коефіцієнтів рівняння теплоємності a , b , c .

Для зручності роботи користувача з підсистемою термодинамічного розрахунку до бази даних додано два додаткових поля:

- поле ідентифікатор, ID;
- поле з назвами хімічних речовин, Name.

У таблиці 1 наведено структуру бази даних розроблюваної інформаційної підсистеми.

В полі «Ім'я поля в таблиці» наведено перелік полів таблиці у базі даних. Поле «Тип даних» відображає тип даних вихідних значень.

Таблиця 1. Структура бази даних підсистеми термодинамічного розрахунку

Ім'я поля в таблиці	Тип даних	Ключове поле
ID	INTEGER	так
Name	VARCHAR	–
H	VARCHAR	–
G	VARCHAR	–
S	VARCHAR	–
A	VARCHAR	–
B	VARCHAR	–
C	VARCHAR	–

Для створення інформаційної підсистеми обрано засоби WEB-розробки тому, що вони мають повний необхідний функціонал для реалізації поставлених задач. Головне вікно підсистеми — це вікно будь-якого браузера. Для коректної роботи розробленої підсистеми термодинамічного розрахунку в технології силікатів локально повинно бути встановлено на персональному комп'ютері додаткове програмне забезпечення, зокрема Open server версії 5+.

Елементи інтерфейсу: поля для введення та вибору вхідних даних; поля для виведення графічного та чисельного результату; поля для виведення проміжних значень ентропії, енергії Гіббса, ентальпії та коефіцієнтів рівняння теплоємності хімічної реакції.

Відображення графічних результатів термодинамічного розрахунку представлено за допомогою бібліотеки мови JavaScript – Plotly.

Інтерфейс містить два типи полів введення вхідних даних:

- список хімічних елементів: випадаючий список елементів з бази даних хімічних елементів [8];
- поле введення кількості хімічних елементів.

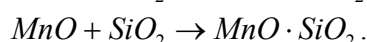
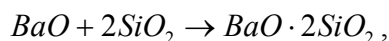
Поля для введення хімічних елементів сприймають лише англійські символи не залежно від регістра. Поля для введення кількості хімічних елементів мають початкове значення, яке дорівнює одиниці. Поля для виведення результатів мають обмеження на редагування користувачем.

В інтерфейсі інформаційної підсистеми передбачено поля виведення проміжних значень ентропії, енергії Гіббса, ентальпії, коефіцієнтів рівняння теплоємності та значення температури початку проходження реакції та поле для побудови графіка залежності енергії Гіббса від температури.

Після полів введення вхідних даних розміщено дві кнопки:

- кнопка «Розрахувати»: запуск обчислювального процесу;
- кнопка «Очистити»: очищення полів введення / виведення даних, графічного та чисельних результатів.

Для тестування розробленого програмного продукту було обрано наступні хімічні реакції:



На рис. 2—5 зображено чисельні та графічні результати тестування інформаційної підсистеми термодинамічного розрахунку в технології силікатів.

Хімічні елементи	<input type="text" value="BaO"/>	<input type="text" value="SiO2"/>	<input type="text" value="BaO*2SiO2"/>
Кількість хімічних елементів	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="2"/>	<input type="text" value="1"/>
<input type="button" value="Розрахувати"/>		<input type="button" value="Очистити"/>	
Температура початку реакції (К)	<input type="text" value="19091.66666"/>		
H =	<input type="text" value="45620"/>		
G =	<input type="text" value="45120"/>		
S =	<input type="text" value="-2400"/>		
a =	<input type="text" value="-1.7800"/>		
b =	<input type="text" value="0.00527"/>		
c =	<input type="text" value="-1960000"/>		

Рис. 2. Чисельний результат обчислень за хімічною реакцією
 $BaO + 2SiO_2 \rightarrow BaO \cdot 2SiO_2$

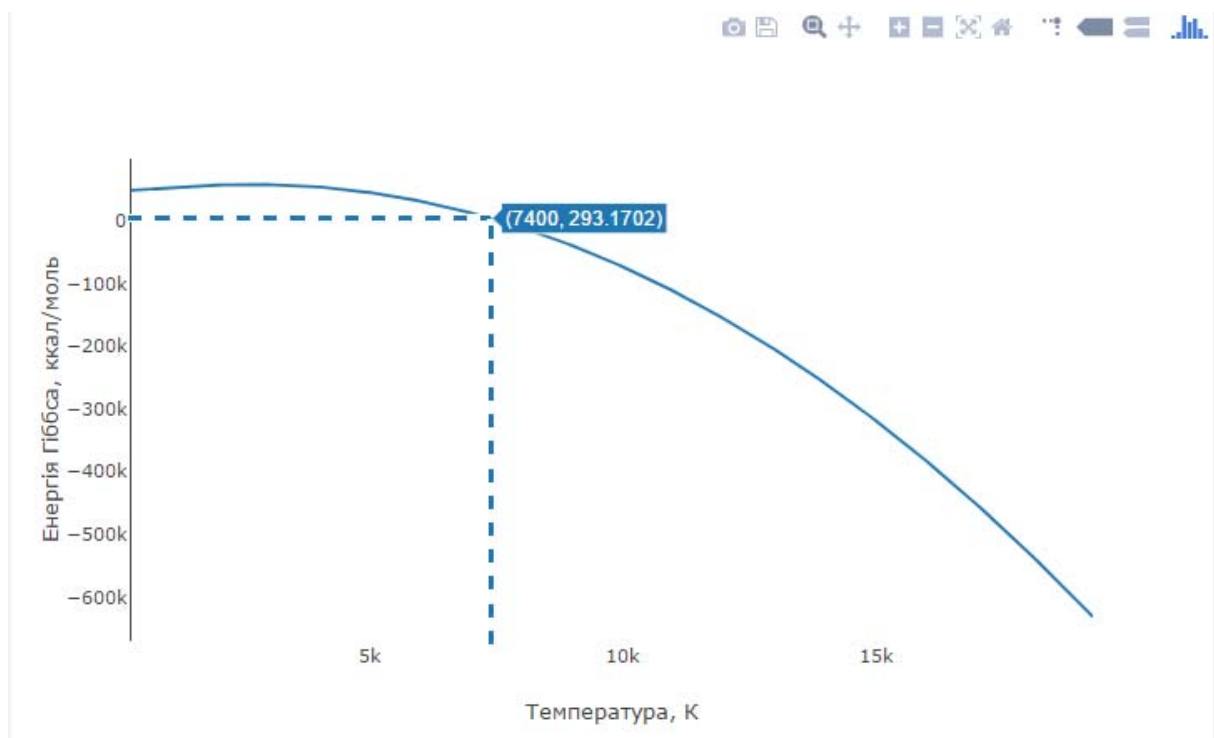


Рис. 3. Графічний результат обчислень за хімічною реакцією
 $BaO + 2SiO_2 \rightarrow BaO \cdot 2SiO_2$

Хімічні елементи	<input type="text" value="MnO"/>	<input type="text" value="SiO2"/>	<input type="text" value="MnO*SiO2"/>
Кількість хімічних елементів	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="1"/>	<input type="text" value="1"/>
<input type="button" value="Розрахувати"/>		<input type="button" value="Очистити"/>	
Температура початку реакції(К)	<input type="text" value="1900"/>		
H =	<input type="text" value="8170"/>		
G =	<input type="text" value="6920"/>		
S =	<input type="text" value="-4300"/>		
a =	<input type="text" value="-1.9299"/>		
b =	<input type="text" value="0.0017"/>		
c =	<input type="text" value="1830000"/>		

Рис. 4. Чисельний результат обчислень за хімічною реакцією
 $MnO + SiO_2 \rightarrow MnO \cdot SiO_2$

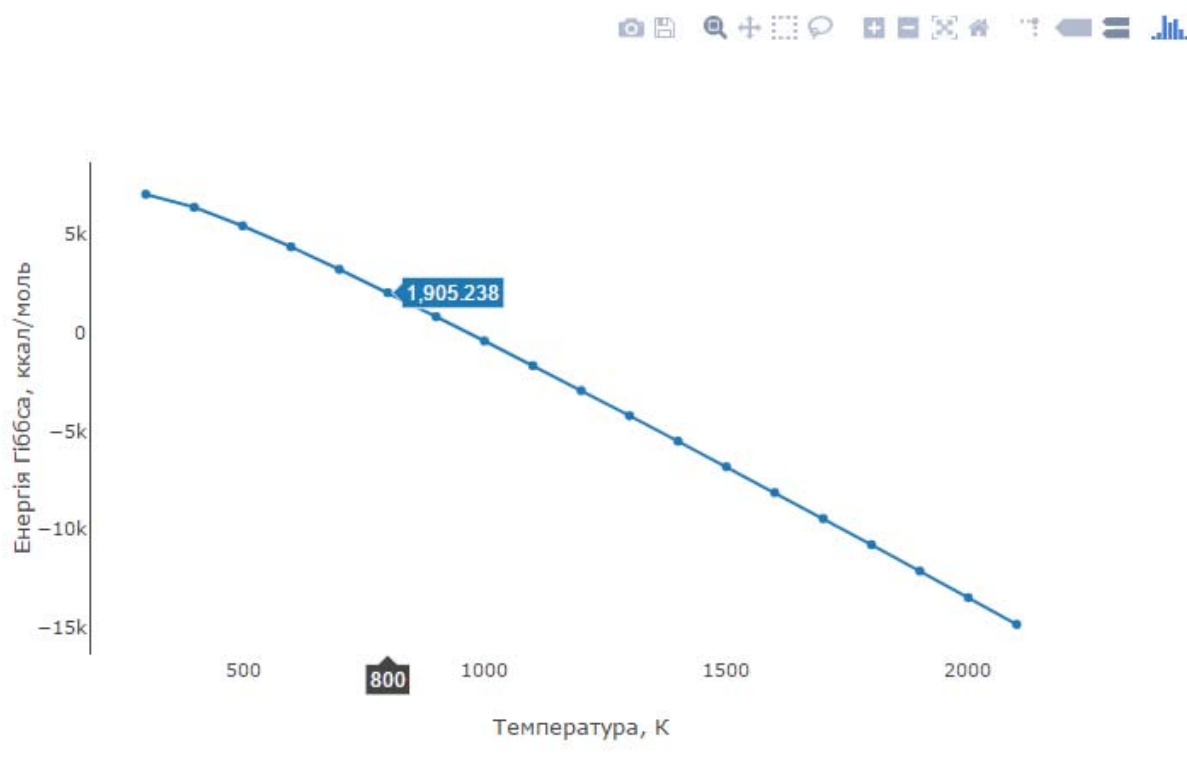


Рис. 5. Графічний результат обчислень за хімічною реакцією
 $MnO + SiO_2 \rightarrow MnO \cdot SiO_2$

Висновки та перспективи подальших досліджень

У запропонованій інформаційній підсистемі здійснено моделювання термодинамічного процесу в технології силікатів на основі алгоритму розрахунку залежності зміни енергії Гіббса від показників температури. Реалізовано базу даних хімічних елементів та їх термодинамічних властивостей на основі довідника [8].

В перспективі подальших досліджень — доопрацювання підсистеми з боку доповнення класів хімічних реакцій за рахунок збільшення кількості вхідних та вихідних речовин, що приймають участь у реакції. Необхідним є надання можливості редагування бази даних хімічних елементів та їх термодинамічних властивостей з огляду на постійний зріст кількості хімічних речовин саме у технології силікатів.

Здобуті результати можна використовувати при проведенні термодинамічних розрахунків, а також у навчальному процесі під час лабораторних занять з навчальних дисциплін, де використовуються термодинамічні дослідження.

Список використаної літератури

1. Sigunov O. Study of thermal dehydration of sodium orthophosphate monosubstituted [Text] / O. Sigunov, A. Cheremysynova, I. Sknar, Y. Kozlov, O. Sverdlikovska // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2017. – Vol. 3, № 6 (86). – P. 60–66.
2. Сигунов, А. А. Термодинамический анализ реакций в системе Si-Ca(OH)₂ [Текст] / А.А. Сигунов, А.А. Салей, Л.А. Снежко, Т.В. Кравченко, Л.А. Хмарская, М.Н. Кононович // Вестник НТУ «ХПИ». – 2015. – № 30 (1139). – С. 85–91.
3. Shabanova, G.N. Alkali-earth Element Aluminates and Chromites Cement Bonded Refractory Castables [Text] / G.N. Shabanova, A.N. Korohodska // China's Refractories. – 2016. – Vol. 25, No 1. – P. 26–31.
4. Салей А.А. Термодинамический анализ высококремнеземистой области системы Na₂O–SiO₂–H₂O, характерной для искусственного песчаника [Текст] / А.А. Салей, Г.Т. Цыганков, А.А. Сигунов, Ю.Ю. Нуштаев, Е.А. Бершадский // Вісник НТУ «ХПИ». – 2008. – № 13. – С. 112–117.
5. Салей, А.А. Термодинамическая модель синтеза минералов в системе CaO–BaO–Fe₂O₃–SiO₂–SO₃ как основы для получения цементов с применением конвертерных шлаков [Текст] / А.А. Салей, Н.П. Пескова, А.А. Сигунов, К.Г. Низяев, А.Н. Стоянов // Metallurgical and Mining Industry. – 2010. – № 7. – С. 181–183.
6. Салей, А.А. Термодинамічні дослідження процесів мінералоутворення при синтезі клінкеру [Текст] / А.А. Салей, В.О. Кулік, В.Н. Пунагін, О.О. Сігунов // Вопросы химии и химической технологии. – 2005. – № 3. – С. 62–65.
7. Алексеев, Д.А. Проектування інформаційної підсистеми термодинамічного розрахунку в технології силікатів [Текст] / Д.А. Алексеев, Н.О. Солodka // Хімія та сучасні технології: збірник тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених. – Дніпро, 2017. – Т. I. – С. 55–57.
8. Бабушкін, В.І. Термодинаміка силікатів [Текст] / В.І. Бабушкін, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян // М.: Стройиздат, 1986 – 408 с.

MODELING OF THERMODYNAMIC PROCESS IN SILICATE TECHNOLOGIES

Solodka N.O., Sigunov O.O., Aleksyeyev D.A.

Abstract

The study of new processes of chemical technology is impossible without a prior thermodynamic analysis and calculation. Timeliness is that the experimental definition of thermodynamic characteristics is complicated and the accumulate of reference data on the

thermodynamic properties of substances lags behind consumer inquiries. The possibility of calculating thermodynamic functions using empirical methods is of interest. It is advisable to carry out the above-mentioned tasks with the use of computer technology, because it will allow thermodynamic calculation without the high costs of time and resources.

The aim of the work is to improve the quality and automation of the thermodynamic study, to calculate the dependence of Gibbs energy on the temperature. It is achieved due to the program design and implementation of the mathematical model of thermodynamic calculation in silicate technology. To achieve this goal, the following tasks have been completed:

- designing an information subsystem for modeling the thermodynamic process in silicate technology;
- implementation of the algorithm for calculating the dependence of Gibbs energy on the temperature series;
- development of software for calculating the dependence of Gibbs energy on temperature;
- development of an easy-to-use and intuitive interface for the user;
- creation and filling of data base of chemical substances and their thermodynamic properties;
- enforcement of the decision in numerical and graphical form.

In the proposed information subsystem, simulation of the thermodynamic process in silicate technology was carried out by the algorithm for calculating the depend of the Gibbs energy change on the temperature indicator.

In the future, further research is a refinement of the subsystem on the side of supplementing the classes of chemical reactions by increasing the number of input and output agent that take part in the reaction. It is necessary to offer the possibility of editing the database of chemical elements and their thermodynamic properties, given the constant increase in the number of chemicals in the technology of silicates.

The obtained results can be used for carrying out thermodynamic calculations, as well as in the educational process during laboratory lessons from disciplines where thermodynamic studies are used.

References

- [1] Sigunov O., Cheremysynova A., Sknar I., Kozlov Y., Sverdlikovska O. “Study of thermal dehydration of sodium orthophosphate monosubstituted” *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, vol. 3, no. 6 (86), pp. 60–66. (*references*)
- [2] Sigunov A.A., Saley A.A., L.A. Snezhko, T.V. Kravchenko, L.A. Hmarskaya, M.N. Kononovich *Termodinamicheskiy analiz reaktsiy v sisteme Si-Ca(OH)₂* *Vestnik NTU “HPI”*, 2015, no. 30 (1139), pp. 85–91. (in Russian).
- [3] Shabanova G.N., Korohodska A.N. “Alkali-earth Element Aluminates and Chromites Cement Bonded Refractory Castables” *China’s Refractories*, 2016, vol. 25, no. 1, pp. 26–31. (*references*)
- [4] Saley A.A., Tsyigankov G.T., Sigunov A.A., Nushtaev Yu.Yu., Bershadskiy E.A. Thermodynamic analysis of the highly silicicidal region of the system Na₂O-SiO₂-H₂O characteristic of artificial sandstone. *Visnyk NTU “XPI”*, 2008, no. 13, pp. 112–117. (in Russian).
- [5] Saley A.A., Peskova N.P., Sigunov A.A., Nizyaev K.G., Stoyanov A.N. Thermodynamic model of the synthesis of minerals in the CaO-BaO-Fe₂O₃-SiO₂-SO₃ system as the basis for the production of cements using converter slags. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyishlennost*, 2010, no. 7, pp. 181–83. (in Russian).
- [6] Saley A.A., Kulik V.O., Punagin V.N., Sigunov O.O. Thermodynamic studies of mineralization processes in the synthesis of clinker. *Voprosy himii i himicheskoy tehnologii*, 2005, no. 3, pp. 62–65. (in Ukrainian).
- [7] Aleksyeyev D.A. Solodka N.O. [Designing of information subsystem of thermodynamic calculation in silicate technology] *Ximiya ta suchasni texnologiyi: zbirnyk tez dopovidej VIII Mizhnarodnoyi naukovo-texnichnoyi konferenciyi studentiv, aspirantiv ta molodyx vchenykh* [Chemistry and modern technologies: a collection of abstracts of the VIII International scientific and technical conference of students, postgraduates and young scientists]. Dnipro, 2017, pp. 55–57. (in Ukrainian).
- [8] Babushkin V.I., Matvyeyev G.M., Mchedlov-Petrosyan O.P. *Termody`namika sy`likativ* [Thermodynamics of silicates]. M.: Strojizdat, 1986. 408 p.