

КОМПЬЮТЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОУГЛЕРОДА C₂

В.П. Дан;

Н.М. Барбин, доктор технических наук.

Уральский институт ГПС МЧС России

Посредством компьютерного термодинамического моделирования исследовано поведение углеродных наночастиц C₂ при нагреве в среде аргона при атмосферном давлении. Построены графики зависимости составов газовой и конденсированной фаз от температуры в системе C₂-Ar. Построены графики зависимости констант равновесия реакций с ростом температуры.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, константы равновесия, углеродная наночастица, углеродные нанотрубки, нагревание

A STUDY OF THE THERMAL PROPERTIES OF NANOCARBON C₂

V.P. Dan; N.M. Barbin.

Ural institute of State fire service of EMERCOM of Russia

Computer simulation of the thermodynamic behavior during heating in argon at atmospheric pressure of the carbon nanoparticles C₂ was investigated. Plots of compositions of gas and condensed phases on temperature in the system C₂-Ar were built. Curves of dependence of the equilibrium constants of the reactions with increasing temperature were made.

Keywords: thermodynamic modeling, equilibrium constant, carbon nanoparticles, carbon nanotubes, heating

В работе изучалось поведение наноуглерода C₂ при нагревании в среде аргона при атмосферном давлении. Исследования проводились методом термодинамического моделирования.

Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом (полный термодинамический анализ) [1, 2]. Одной из наиболее развитых и эффективных программ, реализующих такие термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA, представляющий собой этап дальнейшего развития пакета программ ASTRA [3].

Термодинамическое моделирование успешно применяется при изучении поведения радиоактивного графита при нагреве в различных средах [4–8], а также в физике и материаловедении [9, 10].

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ [11, 12].

Проведенный компьютерный эксперимент позволяет определить фазовое распределение углерода в системе C₂-Ar на всем рассматриваемом температурном интервале.

Зависимость состава газовой фазы от температуры в системе C₂-Ar представлена на рис. 1.

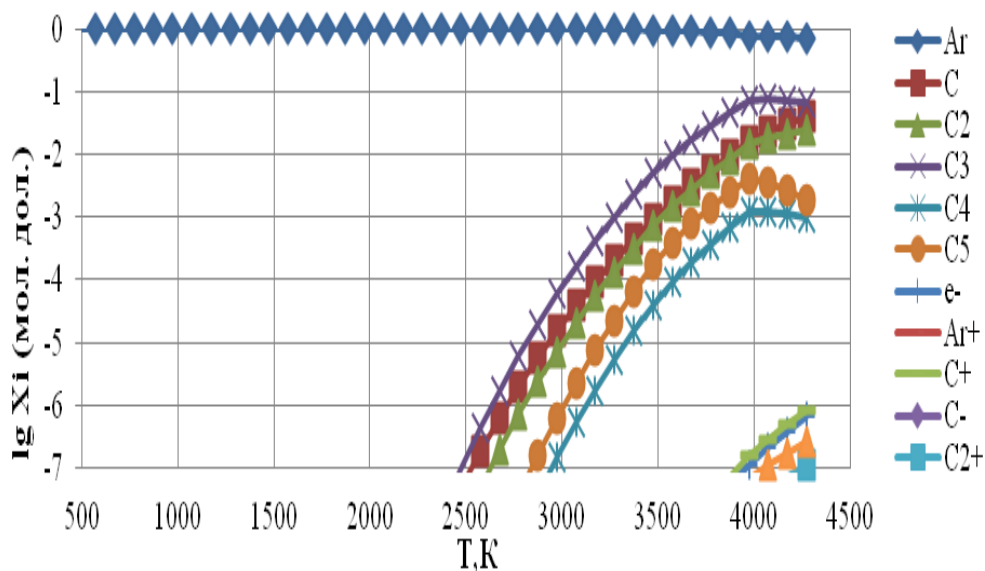


Рис. 1. Зависимость состава газовой фазы от температуры в системе при давлении 10^5 Па

В температурном диапазоне от 2 473 К до 4 073 К содержание пара C_3 возрастает и достигает $7,76 \cdot 10^{-2}$ мол. дол. При дальнейшем увеличении температуры до 4 273 К концентрация уменьшается до $6,76 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.

В температурном интервале от 2 573 К до 4 273 К концентрация пара C параболически увеличивается и достигает $3,98 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.

Содержание пара C_2 в температурном диапазоне от 2 673 К до 4 273 К равномерно возрастает и достигает $2,57 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.

В температурном интервале от 2 873 К до 3 973 К концентрация пара C_5 стремительно увеличивается до $4,07 \cdot 10^{-3}$ мол. дол., а при увеличении температуры до 4 273 К так же стремительно уменьшается до $1,90 \cdot 10^{-3}$ мол. дол..

Содержание пара C_4 в температурном интервале от 2 973 К до 4 073 К увеличивается до $1,26 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.. При увеличении температуры до 4 273 К концентрация компонента плавно уменьшается до $1 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

В температурном диапазоне от 3 973 К до 4 273 К концентрация ионов C^+ достигает $8,12 \cdot 10^{-7}$ мол. дол., а электронов e^- – $6,76 \cdot 10^{-7}$ мол. дол.

В температурном диапазоне от 4 073 К до 4 273 К концентрация ионов C^{2-} линейно возрастает до $2,63 \cdot 10^{-7}$ мол. дол.

Ионы C^{2+} при температуре 4 273 К достигают концентрации $1,12 \cdot 10^{-7}$ мол. дол.

Зависимость состава конденсированной фазы от температуры для C_2 представлена на рис. 2.

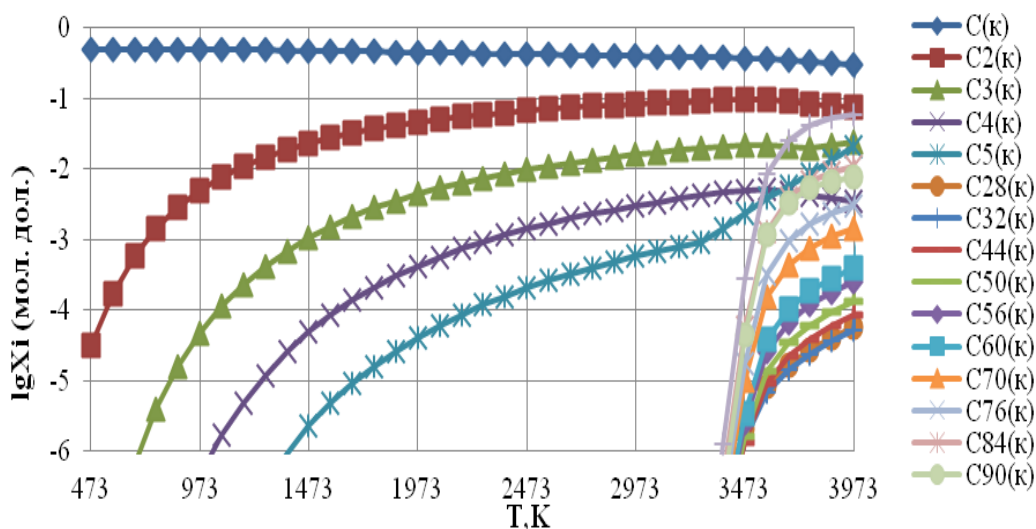


Рис. 2. Зависимость состава конденсированной фазы от температуры в системе при давлении 10^5 Па

В температурном диапазоне от 473 К до 3 973 К наблюдается линейное уменьшение концентрации конденсированного С с $0,501$ мол. дол. до $0,295$ мол. дол.

В температурном диапазоне от 473 К до 3 573 К концентрация конденсированного C_2 плавно увеличивается до $9,55 \cdot 10^{-2}$ мол. дол., а при увеличении температуры до 3 973 К линейно уменьшается до $7,41 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.

В температурном диапазоне от 773 К до 3 573 К содержание конденсированного C_3 плавно увеличивается до $2,19 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.. При увеличении температуры до 3 773 К – незначительно уменьшается до $1,94 \cdot 10^{-3}$ мол. дол., а при достижении температуры 3 973 К составляет $2,34 \cdot 10^{-2}$ мол. дол..

В температурном интервале от 1 073 К до 3 473 К концентрация конденсированного C_4 плавно увеличивается до $5,01 \cdot 10^{-3}$ мол. дол. При увеличении температуры от 3 473 К до 3 973 К – уменьшается до $3,55 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

В интервале температур от 1 373 К до 3 273 К содержание конденсированного C_5 плавно увеличивается до $9,12 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.. При увеличении температуры до 3 973 К линейно возрастает до $2,14 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.

В температурном диапазоне от 3 373 К до 3 573 К наблюдается стремительный линейный рост концентрации конденсированного C_{94} до $8,51 \cdot 10^{-3}$ мол. дол. При дальнейшем увеличении температуры до 3 973 К концентрация возрастает менее стремительно и достигает $5,89 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.

Содержание конденсированного C_{84} в температурном интервале от 3 373 К до 3 573 К линейно возрастает до $1,32 \cdot 10^{-3}$ мол. дол. При дальнейшем повышении температуры до 3 973 К интенсивность увеличения концентрации уменьшается и достигает $1,07 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.

Концентрация конденсированного C_{90} в температурном интервале от 3 373 К до 3 573 К линейно возрастает и достигает $1,15 \cdot 10^{-3}$ мол. дол., а при повышении температуры до 3 973 К достигает $7,58 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

В температурном интервале от 3 373 К до 3 573 К концентрация конденсированного C_{76} так же линейно возрастает и достигает $3,31 \cdot 10^{-4}$ мол. дол. В температурном интервале от 3 573 К до 3 973 К увеличивается до $3,02 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

Содержание конденсированного C_{70} в температурном диапазоне от 3 373 К до 3 573 К достигает $1,55 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

В температурном интервале от 3 473 К до 3 973 К наблюдается быстрое увеличение концентрации конденсированного C_{60} . Она достигает $3,89 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

Содержание конденсированного C_{56} в температурном интервале от 3 473 К до 3 973 К достигает $2,51 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

Концентрация конденсированного C_{50} в температурном диапазоне от 3 473 К до 3 973 К достигает $1,35 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

В температурном интервале от 3 473 К до 3 973 К содержание конденсированного C_{44} достигает $8,71 \cdot 10^{-5}$ мол. дол.

В температурном интервале от 3 473 К до 3 973 К концентрации конденсированных C_{32} и C_{28} достигают $5,37 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. и $5,75 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. соответственно.

Описание реакций проводилось на основе графиков распределения баланса с выделением температурных интервалов.

В системе протекают физико-химические процессы, которые можно разбить на четыре группы (табл. 1).

Таблица 1. Реакции, протекающие в системе C_2 -Ar

№	Наименование группы	Реакция	Температурный интервал протекания реакции, °К
1	2	3	4
1	Реакции молизации, протекающие в конденсированной фазе	$2C_{(к)}=C_{2(к)}$	773–3373
		$3C_{(к)}=C_{3(к)}$	1273–3373
		$4C_{(к)}=C_{4(к)}$	1973–3373
		$3C_{(к)}=C_3$	2673–3473
		$76C_{3(к)}=3C_{76(к)}$	3473–3773
		$35C_{2(к)}=C_{70(к)}$	3473–3873
		$42C_{2(к)}=C_{84(к)}$	3473–3673
	$45C_{2(к)}=C_{90(к)}$	3473–3673	
2	Реакция термической диссоциации, протекающая в конденсированной фазе	$3C_{94(к)}=94C_3(к)$	3673–3973
3	Реакция испарения с молизацией	$5C_3(к)=3C_5$	3473–3773
4	Реакции испарения с термической диссоциацией	$5C_{84(к)}=84C_5$	3673–3873
		$C_{94(к)}=94C$	3573–3973
		$C_{94(к)}=47C_2$	3373–3973

По этим уравнениям, используя найденные в модельных расчетах концентрации (в мольных долях) компонентов конденсированной и газовой фаз, были рассчитаны соответствующие константы равновесия. Они представлены аналитическими уравнениями вида:

$$\ln K_i = A_i + B_i(1/T)$$

Коэффициенты (A) и (B) реакций рассчитаны методом наименьших квадратов и приведены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты констант реакций

№	Реакция	ΔT , °К	A	B	R^2
1	2	3	4	5	6
1	$2C_{(к)}=C_{2(к)}$	773–3373	-2508,1	-1,4829	0,9983
2	$3C_{(к)}=C_{3(к)}$	1273–3373	-5256,1	-2,5559	0,998
3	$4C_{(к)}=C_{4(к)}$	1973–3373	-8540,6	-3,4368	0,9983
4	$3C_{(к)}=C_3$	2673–3473	-47064	9,2383	0,9956
5	$C_{94(к)}=47C_2$	3373–3973	-2E+06	508,71	0,9991
6	$42C_{2(к)}=C_{84(к)}$	3473–3673	-3E+06	731,42	1
7	$45C_{2(к)}=C_{90(к)}$	3473–3673	-3E+06	783,19	1
8	$5C_{3(к)}=3C_5$	3473–3773	-205403	56,186	0,9991

9	$76C_{3(k)}=3C_{76(k)}$	3473–3773	-4E+06	1283,3	0,9942
10	$35C_{2(k)}=C_{70(k)}$	3473–3873	-2E+06	531,92	0,9938
11	$C_{94(k)}=94C$	3573–3973	-4E+06	998,52	0,999
12	$5C_{84(k)}=84C_5$	3673–3873	903775	-397,88	0,9948
13	$3C_{94(k)}=94C_{3(k)}$	3673–3973	4E+06	-1125	0,994
R – точность					

Проведенное компьютерное термодинамическое моделирование поведения наноуглерода C_2 при нагревании в среде инертного газа (аргона) при атмосферном давлении позволило определить процессы и температурные диапазоны, в которых они протекают, а так же построить графики зависимостей составов фаз от температуры в рассматриваемой системе, рассчитать константы реакций.

Литература

1. Modeling of radioactive graphite oxidation in molten salts. Book of abstracts / N.M. Barbin [et al.] // Scientific basis for nuclear waste management: the 33rd international symposium. SPb., 2009. P. 133.
2. Modeling of radioactive graphite oxidation in molten salts: computer experiment / N.M. Barbin [et al.] // Material research society symposium proceeding. 2009. 1 193. P. 359–366.
3. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
4. Термодинамическое моделирование поведения америция, цезия и стронция при нагревании радиоактивного графита в среде азота / М.Р. Шавалеев [и др.] // Техносферная безопасность: интернет журн. 2014. № 2 (3). URL: <http://www.uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal/> (дата обращения: 09.04.2016).
5. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в атмосфере воздуха / Н.М. Барбин [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2014. № 3. С. 57–65.
6. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в парах воды / Н.М. Барбин [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2014. № 10. С. 38–47.
7. Расчет термодинамических свойств системы радиоактивный графит – азот при нагревании / М.Р. Шавалеев [и др.]: материалы XIV Рос. конф. (с междунар. участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14): в 2-х т. Казань: Изд-во «Отечество», 2014. С. 206–208.
8. Термодинамическое моделирование паровой фазы при испарении расплавленного сплава Вуда при различных давлениях / Н.М. Барбин [и др.] // Прикладная физика. 2014. № 3. С. 12–16.
9. Нагревание наноуглеродной частицы C_{94} при атмосферном давлении в среде аргона / В.П. Дан [и др.] // Техносферная безопасность. 2015. № 1. С. 19–22. URL: <http://uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal> (дата обращения: 09.04.2016).
10. The behavior of Eu, Pu, Am radionuclide at burning radioactive graphite in an oxygen atmosphere. Computer experiment / T.S. Kolbin [et al] // EPJ Web of Conferences 82, 01013 (2015).
11. Гуревич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд.: в 4-х т. М.: Наука, 1982. 8 540 с.
12. Алемасов В.Е., Дергалин А.Ф., Тишин А.П. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: справ.: в 5 т. М.: ВНИИТИ, 1971. 6 350 с.