

ТЕПЛОВЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СТАНЦИИ, ИХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И АГРЕГАТЫ (05.14.14)

УДК 621.311.226:544.313.2

DOI: 10.24160/1993-6982-2021-6-77-81

Методы расчета термодинамических потенциалов при оценке состава оксидного слоя на поверхности металлов

Е.А. Селиванов, Т.И. Петрова

Для выбора водно-химического режима на тепловых и атомных электростанциях необходимы данные о составе оксидного слоя, образующегося на поверхности металла при его контакте с теплоносителем. Это позволит оценить процессы, протекающие на поверхности металла. Одним из способов, который может быть использован, является расчёт диаграмм Пурбэ, позволяющих установить процессы, проходящие на поверхности металла, в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала и pH. Для расчёта подобных диаграмм требуется определённый набор термодинамических данных, позволяющих оценить возможность протекания различных химических реакций в системе водный теплоноситель — металл. Однако не все термодинамические данные представлены в литературе, особенно при высоких параметрах.

Рассмотрены два новых метода расчета термодинамических потенциалов оксидов и гидроксидов металлов. Первый — метод относительного отклонения, используемый для расчётов в температурном интервале теплоносителя 25...327 °С; второй — метод относительного изменения, служащий для температур 327...827 °С и необходимый для уточнения значений по первому методу. Оба метода можно применять для оценки наиболее вероятной области образования защитных оксидных пленок на поверхности конструкционных материалов при контакте с водным теплоносителем.

Ключевые слова: термодинамические потенциалы, изменение энергии Гиббса, водно-химический режим, конструкционные материалы, тепловые и атомные электростанции.

Для цитирования: Селиванов Е.А., Петрова Т.И. Методы расчета термодинамических потенциалов при оценке состава оксидного слоя на поверхности металлов // Вестник МЭИ. 2021. № 6. С. 77—81. DOI: 10.24160/1993-6982-2021-6-77-81.

Methods for Calculating Thermodynamic Potentials in Estimating the Oxide Layer Composition on Metal Surfaces

E.A. Selivanov, T.I. Petrova

To select proper water chemistry at fossil and nuclear power plants, data on the composition of oxide film formed on the metal surface contacting with aqueous coolant are necessary. By using these data, the processes occurring on the metal surface can be estimated. Calculation of Pourbaix diagrams is one of the methods using which the processes that take place on metal surface depending on the redox potential and pH can be established. To calculate these diagrams, it is necessary to have a certain set of thermodynamic data based on which it is possible to estimate the possibility of various chemical reactions to occur in the “aqueous coolant – metal” system. However, not all thermodynamic data are available from the literature, especially at high parameters. The article discusses two new methods for calculating the thermodynamic potentials of metal oxides and hydroxides. The first one, called the relative deviation method, is used for carrying out calculations in the coolant temperature range 25...327 °C, and the second method, called the relative variation method, is used for carrying out calculations in the coolant temperature range 327...827 °C and can also be used for more exactly determining the data obtained using the first method. Both methods can be used for estimating the most probable region for forming protective oxide films on structural material surfaces contacting with aqueous coolant.

Key words: thermodynamic potentials, Gibbs energy variation, water chemistry, structural materials, fossil power plants, nuclear power plants.

For citation: Selivanov E.A., Petrova T.I. Methods for Calculating Thermodynamic Potentials in Estimating the Oxide Layer Composition on Metal Surfaces. Bulletin of MPEI. 2021;6:77—81. (in Russian). DOI: 10.24160/1993-6982-2021-6-77-81.

Введение

В тепловой энергетике термодинамические расчеты успешно применяют для решения практических задач. Условия использования на тепловых (ТЭС) и атомных (АЭС) электрических станциях соответствующих водно-химических режимов (ВХР), как правило, разрабатывают на основе экспериментальных данных и совершенствуют в процессе эксплуатации. Однако их можно обосновать и термодинамическими расчетами [1 — 4]. При повышении рабочих параметров воды и пара для оценки состава образующихся отложений на поверхности конструкционных металлов [4, 5] возникла необходимость в термодинамических расчетах [6] для прогнозирования ВХР. При работе с диаграммами Пурбэ для оценки состава соединений, образующихся на поверхности металлов, не всегда имеются соответствующие термодинамические данные, например, сведения по вариации энергии Гиббса с изменением температуры, поэтому необходимы предварительные расчеты термодинамических потенциалов. Однако существующие методы вычисления термодинамических потенциалов не всегда применимы, поэтому были созданы два новых метода расчета.

Основные принципы методов сравнительного расчёта и их модификация

Методами сравнительного расчета принято называть все методы, позволяющие определить требуемые свойства рассматриваемого вещества на основе экспериментальных данных, относящихся к другим веществам. Карапетьянц М.Х. в своей монографии [7] выделяет шесть возможных форм прямого сопоставления сходных веществ, рядов соединений и реакций. В монографии В.А. Киреева [8] описаны три расчетных метода сравнительной оценки. В одной из последних

обобщающих работ, посвященных данному вопросу, предложены еще два новых метода расчета [9].

Энергия образования (энергия Гиббса ΔG) является функцией температуры и давления [10], причем наибольшее влияние на её изменение оказывает температура. В общем виде уравнение для расчета ΔG имеет вид:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - \Delta S_T T, \quad (1)$$

где ΔH_T , ΔS_T — изменения энтальпии и энтропии при температуре T ; T — температура, при которой определяется рассматриваемая система, К.

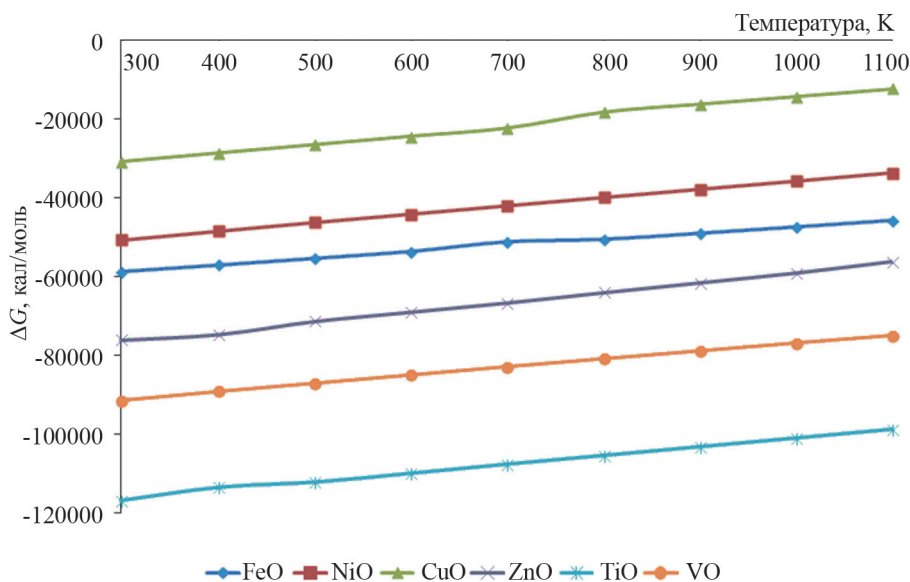
Выразим ΔH_T и ΔS_T через изобарную теплоемкость, представленную в виде степенного ряда, тогда уравнение (1) примет вид [11]:

$$\Delta G_T = aT + bT^{-1} + cT^2 + d \ln(T) + L, \quad (2)$$

где a , b , c , d , L — константы, зависящие от природы вещества, но не от состояния системы.

Значения ΔG , ΔH , ΔS для 62 соединений металлов [11] в виде Me_xO_y и $Me_l(OH)_m$ получены экспериментально, преимущественно для 25 °С и 1 атм. Температурные зависимости всех трех термодинамических потенциалов установлены только для соединений железа и меди. Для других металлов они выведены по отдельным термодинамическим потенциалам и соединениям. По этим причинам использования существующих уравнений (1) или (2) для прямого вычисления ΔG не всегда достаточно из-за нехватки данных. Отсутствие данных является основным ограничением и при использовании уже существующих методов сравнительного расчета.

Анализ зависимостей для соединений, полученных экспериментально, показал, что функции $\Delta G(T)$ в диапазоне температур до 1100 К близки к линейным (рисунок).



Функции изменения энергии Гиббса от температуры по данным [11 — 13]

Отмечено, что численное отличие между ΔG одноподобных соединений при изменении температуры близко к постоянной величине. Сделано предположение, что одноподобные соединения, в частности оксиды металлов, отличаются друг от друга значениями ΔG на некоторую постоянную величину, выраженную в процентах, которую можно считать температурной функцией:

$$\delta_G(T) = \frac{\Delta G_T^A - \Delta G_T^B}{\Delta G_T^A} 100, \quad (3)$$

где $\Delta G_T^A, \Delta G_T^B$ — изменение энергии Гиббса некоторых веществ A и B при температуре T .

Уравнение (3) записано в предположении, что для веществ A и B верно утверждение $|\Delta G_T^A| > |\Delta G_T^B|$.

Поскольку $\delta_G(T)$ — безразмерная величина, то может быть использована для расчетов каждого из членов уравнения (1) и выглядит как:

$$\delta_\Theta(T) = \frac{\Delta \Theta_T^A - \Delta \Theta_T^B}{\Delta \Theta_T^A} 100, \quad (4)$$

где $\delta_\Theta(T)$ — относительное изменение термодинамических потенциалов (в обобщенном виде); $\Delta \Theta_T^A, \Delta \Theta_T^B$ — термодинамические потенциалы $\Delta G, \Delta H, \Delta S, \Delta C_p$ и др. для веществ A и B .

Величину $\delta_\Theta(T)$ назовем относительным отклонением, а расчетный метод — методом относительного отклонения.

Анализ [11 — 16] для 55 оксидов и гидроксидов железа, меди, молибдена, вольфрама, ванадия, висмута, бериллия, хрома, никеля, титана, цезия, цинка, циркония и кальция показал, что использование расчетной формулы (4) позволяет определить значения термодинамических потенциалов для температур до 700 К с максимальной погрешностью 3%. При последующем росте температуры до 1100 К погрешность значительно возрастает и для отдельных химических соединений достигает 11%. Результаты сравнительного ана-

лиза и определения ошибки расчета ΔG для оксидов титана и ванадия методом относительного отклонения представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что для указанных соединений температурный интервал с наименьшей средней ошибкой различен. Недостаток метода заключается в использовании рядов сравнения, относительно которых выполняется расчет. Поскольку выбор нового ряда данных меняет итоговый результат, и отклонение в 11% ведет к абсолютной ошибке в десятки ккал, то указанный метод рекомендуется использовать только для температурного интервала 298...600 К, так как в этом интервале ошибка метода минимальна.

Исследование данных по термодинамическим потенциалам, представленным в виде температурных рядов, для оксидов и гидроксидов железа, меди, молибдена, вольфрама, ванадия, висмута, бериллия, хрома, никеля, титана, цезия, цинка, циркония и кальция проходило по ΔG . Общий характер изменения ΔG дан на рисунке. Для всех рассмотренных оксидов, кроме оксидов меди, характерно относительное изменение на величину, которая при изменении температуры 100 К стремится к постоянному значению. Его можно описать как функцию температуры

$$\Psi_G(T) = \frac{\Delta G_{T_2}^A - \Delta G_{T_1}^A}{\Delta G_{T_1}^A} 100$$

при условии, что $T_2 > T_1$. При допущении, что $\Psi_G(T) = \text{const}$ для некоторого соединения A и $\Psi_G(T) = \Psi_G^{\text{ср}}(T)$, индекс «ср» означает среднее значение. Величину $\Psi_G^{\text{ср}}(T)$ назовем относительным изменением, расчетный метод — методом относительного изменения.

Установлено, что полученные данным расчетным методом значения ΔG отличаются от экспериментальных данных максимум на 1%. Результаты сравнительного анализа и определения ошибки расчета приведены в табл. 2 на примере ΔG для оксидов титана и ванадия.

Таблица 1

Результаты сравнительного анализа и определения ошибки расчета ΔG для оксидов титана и ванадия (метод относительного отклонения)

| T, К | Ti ₂ O ₃ [11, 13] | Ti ₂ O ₃ | | V ₂ O ₃ [11, 13] | V ₂ O ₃ | |
|------|---|--------------------------------|----------------|--|-------------------------------|----------------|
| | ΔG_p , кал/моль | ΔG_p , кал/моль | Δ_s , % | ΔG_p , кал/моль | ΔG_p , кал/моль | Δ_s , % |
| 298 | -344000 | -353470 | -2,75 | -276970 | -276365 | -0,22 |
| 400 | -335200 | -340252 | -1,51 | -268150 | -266987 | -0,44 |
| 500 | -328250 | -333908 | -1,72 | -263850 | -258797 | -1,95 |
| 600 | -322000 | -325173 | -0,99 | -258150 | -250974 | -2,86 |
| 700 | -315550 | -320782 | -1,66 | -252150 | -246618 | -2,24 |
| 800 | -309300 | -305428 | 1,25 | -246250 | -233920 | -5,27 |
| 900 | -303050 | -294389 | 2,86 | -240250 | -224568 | -6,98 |
| 1000 | -297800 | -287180 | 3,57 | -234500 | -218154 | -7,49 |
| 1100 | -290600 | -278089 | 4,31 | -229950 | -210605 | -9,19 |

Таблица 2

Результаты сравнительного анализа и определения ошибки расчета ΔG для оксидов титана и ванадия (метод относительного изменения)

| T, К | Ti ₂ O ₃ [11, 13] | Ti ₂ O ₃ | | V ₂ O ₃ [11, 13] | V ₂ O ₃ | |
|------|---|--------------------------------|---------------------|--|-------------------------------|---------------------|
| | ΔG_T , кал/моль | ΔG_T , кал/моль | Δ_{ψ} , % | ΔG_T , кал/моль | ΔG_T , кал/моль | Δ_{ψ} , % |
| 298 | -344000 | -344000 | 0,00 | -276970 | -276970 | 0,00 |
| 400 | -335200 | -337120 | 0,57 | -268150 | -270406 | 0,83 |
| 500 | -328250 | -330378 | 0,64 | -263850 | -263997 | 0,06 |
| 600 | -322000 | -323770 | 0,55 | -258150 | -257740 | -0,16 |
| 700 | -315550 | -317295 | 0,55 | -252150 | -251632 | -0,21 |
| 800 | -309300 | -310949 | 0,53 | -246250 | -245668 | -0,24 |
| 900 | -303050 | -304730 | 0,55 | -240250 | -239846 | -0,17 |
| 1000 | -297800 | -298635 | 0,28 | -234500 | -234162 | -0,14 |
| 1100 | -290600 | -292662 | 0,70 | -229950 | -228612 | -0,59 |

Высокая сходимость между экспериментальными и расчётными данными позволяет утверждать, что предложенный метод можно использовать для определения неизвестных значений термодинамических потенциалов химических соединений. Метод относительного изменения рекомендуется для применения в интервале температур 298...1100 К при любых значениях давления, т. к. его влияние на термодинамические потенциалы оксидов незначительно.

В отличие от существующих, новые методы расчета позволяют брать минимум исходных данных. Например, в нескольких существующих методах для определения всех значений ΔG малоизученного химического соединения в некотором температурном интервале требуется знать всего два значения ΔG из этого интервала. В предложенных методах достаточно иметь значения только в одной точке температурного интервала, например при температуре 298 К и давлении 1 атм.

Еще одним важным преимуществом, подтвержденным при расчете ΔG оксидов металлов, является возможность взять в качестве соединений сравнения не аналогичные соединения. Так, в существующих методах в случае оксидов нужно использовать оксиды одинаковой валентности. В предложенных методах, если известны значения ΔG оксида, где металл имеет валентность 2 в нужном интервале температур, можно

рассчитать все значения ΔG оксида этого же металла с любой другой валентностью, при условии, что хотя бы одно значение ΔG для этого интервала известно. Все отмеченные преимущества также применимы и для расчета других термодинамических потенциалов.

Заключение

Описаны методы для расчета термодинамических потенциалов оксидов, образующихся на поверхности конструкционных материалов при контакте с теплоносителем.

Выполнен сравнительный анализ термодинамических потенциалов оксидов, определенных экспериментально и расчётными методами. Отмечена хорошая сходимость между полученными данными. Рассчитанные предложенными методами значения термодинамических потенциалов оксидов можно использовать для расчета диаграмм Пурбэ при любых значениях температуры. Также возможно применение указанных данных для построения диаграмм $pK_p(T)$ аналогично диаграмме Шодрона.

Таким образом, методы относительного отклонения и относительного изменения могут служить для оценки состава оксидного слоя на поверхности конструкционных материалов при контакте с теплоносителем во всем пароводяном тракте на ТЭС.

Литература

1. Lee J.B. Elevated Temperature Potential-pH Diagrams for the Cr-H₂O, Ti-H₂O, Mo-H₂O and Pt-H₂O Systems // Corrosion. 1981. V. 37. No. 8. Pp. 467—481.
2. Петрова Т.И. Основы методики построения диаграмм состояния железа и меди. М. Изд-во МЭИ, 1976.
3. Macdonald D.D., Shierman G., Butler P. The Thermodynamics of Metal-water Systems at Elevated Temperatures. Ontario: AECL, 1972.
4. Петрова Т.И., Рогалев А.Н., Селиванов Е.А. Выбор конструкционных материалов и водно-хими-

References

1. Lee J.B. Elevated Temperature Potential-pH Diagrams for the Cr-H₂O, Ti-H₂O, Mo-H₂O and Pt-H₂O Systems. Corrosion. 1981;37;8:467—481.
2. Petrova T.I. Osnovy Metodiki Postroyeniya Diagramm Sostoyaniya Zheleza i Medi. M. Izd-vo MEI, 1976. (in Russian).
3. Macdonald D.D., Shierman G., Butler P. The Thermodynamics of Metal-water Systems at Elevated Temperatures. Ontario: AECL, 1972.
4. Petrova T.I., Rogalev A.N., Selivanov E.A. Vybor Konstruktsionnykh Materialov i Vodno-khimiches-

ческого режима для тепловых электростанций сверхкритических параметров // Новое в российской электроэнергетике. 2016. № 7. С. 22—31.

5. **Тумановский А.Г. и др.** Пылеугольные энергоблоки на супер- и сверхкритические параметры пара // Теплоэнергетика. 2017. № 2. С. 3—19.

6. **Petrova T.I., Selivanov E.A.** Using of Pourbaix Diagram for Evaluation of Water Chemistry Recommended for Ultra-supercritical Parameter of Water Coolant // J. Physics: Conf. Series. 2017. V. 891(1). P. 012262.

7. **Карапетьянц М.Х.** Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М.: Наука, 1965.

8. **Киреев В.А.** Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций, М.: Химия, 1975.

9. **Тюрин А.Г.** Термодинамика химической и электрохимической устойчивости твердых сплавов железа, хрома и никеля. Челябинск: Изд-во Челябинского гос. ун-та, 2011.

10. **Гамбург Ю.Д.** Химическая термодинамика. М.: Лаборатория знаний, 2016.

11. **Уикс К.Е., Блок Ф.Е.** Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Metallurgiya, 1965.

12. **Kelly K.K.** High-temperature Heat-content, Heat-capacity, and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds. Washington: U.S. Government Print. Office, 1960.

13. **Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л.** Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир, 1968.

14. **Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А.** Термодинамика сплавов железа. М.: Metallurgiya, 1984.

15. **Банных О.А. и др.** Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Metallurgiya, 1986.

16. **Гаррелс Р.М.** Минеральные равновесия. М.: Мир, 1962.

kogo Rezhima dlya Teplovykh Elektrostantsiy Ul'trasverkhkriticheskikh Parametrov. Novoe v Rossiyskoy Elektroenergetike. 2016;7:22—31. (in Russian).

5. **Tumanovskiy A.G. i dr.** Pyleugol'nye Energobloki na Super- i Ul'trasverkhkriticheskie Parametry Para. Teploenergetika. 2017;2:3—19. (in Russian).

6. **Petrova T.I., Selivanov E.A.** Using of Pourbaix Diagram for Evaluation of Water Chemistry Recommended for Ultra-supercritical Parameter of Water Coolant. J. Physics: Conf. Series. 2017;891(1):012262.

7. **Karapet'yants M.Kh.** Metody Sravnitel'nogo Rascheta Fiziko-khimicheskikh Svoystv. M.: Nauka, 1965. (in Russian).

8. **Kireev V.A.** Metody Prakticheskikh Raschetov v Termodinamike Khimicheskikh Reaktsiy, M.: Khimiya, 1975. (in Russian).

9. **Tyurin A.G.** Termodinamika Khimicheskoy i Elektrokhimicheskoy Ustoychivosti Tverdykh Splavov Zheleza, Khroma i Nikelya. Chelyabinsk: Izd-vo Chelyabinskogo Gos. Un-ta, 2011. (in Russian).

10. **Gamburg Yu.D.** Khimicheskaya Termodinamika. M.: Laboratoriya Znaniy, 2016. (in Russian).

11. **Uiks K.E., Blok F.E.** Termodinamicheskie Svoystva 65 Elementov, Ikh Okislov, Galogenidov, Karbidov i Nitridov. M.: Metallurgiya, 1965. (in Russian).

12. **Kelly K.K.** High-temperature Heat-content, Heat-capacity, and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds. Washington: U.S. Government Print. Office, 1960.

13. **Garrels R.M., Krayst Ch.L.** Rastvory, Mineraly, Ravnovesiya. M.: Mir, 1968. (in Russian).

14. **Mogutnov B.M., Tomilin I.A., Shvartsman L.A.** Termodinamika Splavov Zheleza. M.: Metallurgiya, 1984. (in Russian).

15. **Bannykh O.A. i dr.** Diagrammy Sostoyaniya Dvoynykh i Mnogokomponentnykh Sistem na Osnove Zheleza. M.: Metallurgiya, 1986. (in Russian).

16. **Garrels R.M.** Mineral'nye Ravnovesiya. M.: Mir, 1962. (in Russian).

Сведения об авторах:

Селиванов Елисей Андреевич — ассистент кафедры теоретических основ теплотехники им. М.П. Вукаловича НИУ «МЭИ», e-mail: SelivanovYelA@mpei.ru

Петрова Тамара Ивановна — доктор технических наук, профессор кафедры теоретических основ теплотехники им. М.П. Вукаловича НИУ «МЭИ», e-mail: PetrovaTI@mpei.ru

Information about authors:

Selivanov Elisey A. — Assistant of Theoretical Bases of Heat Engineering named M.P. Vukalovich Dept., NRU MPEI, e-mail: SelivanovYelA@mpei.ru

Petrova Tamara I. — Dr.Sci. (Techn.), Professor of Theoretical Bases of Heat Engineering named M.P. Vukalovich Dept., NRU MPEI, e-mail: PetrovaTI@mpei.ru

Работа выполнена при поддержке: РФФИ (проект № 19-38-90213\19)

The work is executed at support: RFBR (Project No. 19-38-90213\19)

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Conflict of interests: the authors declare no conflict of interest

Статья поступила в редакцию: 02.06.2021

The article received to the editor: 02.06.2021