Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

А. С. Трунин, Е. Ю. Мощенская, Моделирование и расчёт характеристик четырёхкомпонентных систем, *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2004, выпуск 30, 202–205

DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu327>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 54.172.240.79

26 апреля 2023 г., 16:10:21

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Разработаны алгоритм и компьютерная программа расчёта характеристик (состава и температуры) четырёхкомпонентных эвтектик, что является развитием идеологии моделирования элементов фазового комплекса по данным об элементах ограничения физико-химических систем. Проведена апробация разработанной методологии на примере ряда исследованных ранее модельных четырёхкомпонентных эвтектических систем.

Экспериментальное исследование фазовых диаграмм чрезвычайно трудоемко, материало- и энергоемко. Традиционный подход к построению фазовых диаграмм многокомпонентных систем по большому количеству экспериментальных точек не имеет перспектив. Использование расчетных методов в исследовании многокомпонентных систем значительно упрощает работу химикам-исследователям. Сусаревым М.П. и Мартыновой Н.С. были предложены методы расчета составов трех- и четырехкомпонентных систем [1, 2], основанные на термодинамических соотношениях [3, 4].

Существующие методы позволяют рассчитывать только состав. После определения состава температура тройной системы рассчитывается по эмпирическим формулам В.М. Воздвиженского [5], причем предполагается, что можно ограничиться одной двойной системой с меньшей температурой эвтектики. Рассчитывались три варианта температур; разница между ними оказалась достаточно большой, поэтому авторы [6] разделили системы на 4 типа, определяемые взаимным расположением следующих характеристик: тугоплавкий компонент, легкоплавкая эвтектика, наиболее устойчивая секущая.

Метод расчета состава четверной эвтектики [2,7] основан на принципах, аналогичных применяемым при расчете состава тройной [8,9]. По данной теории хотя бы одна из трех складок поверхности ликвидуса тройной эвтектической системы практически совпадает с отрезком секущей треугольника составов, начинающейся в точке бинарной эвтектики, порождающей складку [8]. Близость хода складки к секущей обусловлена большей выраженностью бинарной эвтектики и меньшим разделяющим действием третьего компонента по отношению к паре, образующей эвтектику, что может быть оценено с помощью величин $A_i^{ik} = \frac{2.3}{x_k^{xi-k}} \cdot \lg \frac{T_i^0 \cdot x_i^{xi-k}}{T^{xi-k}}$, где

x_k^{xi-k} , x_i^{xi-k} , T^{xi-k} - молярные доли компонентов i и k и абсолютная температура, относящаяся к бинарной эвтектике системы $i-k$; T_i^0 - абсолютная температура плавления компонента i . Индексы $i, k = \overline{1,4}$, $i \neq k$. Из трех бинарных эвтектик наиболее выраженной является та, для которой сумма $A_i^{ik} + A_k^{ik}$ имеет наименьшую абсолютную величину. Наименьшее разделяющее действие третьего компонента определяется наименьшей разностью $A_i^{ij} - A_j^{ij}$. Чтобы учесть оба фактора, рассматривается абсолютная величина произведения $\Pi = \left| (A_i^{ik} + A_k^{ik}) \cdot (A_i^{ij} - A_j^{ij}) \right|$. Предполагается, что меньшему отклонению складки от секущей соответствует наименьшее значение Π . Выбирается одна из шести пар сопряженных складок, для которой сумма двух произведений Π является наименьшей. Когда две сопряженные, т.е. выходящие из одной бинарной эвтектики, складки близки в своем ходе к соответствующим секущим, то не только тройные, но и четверная эвтектика располагается вблизи плоскости, образуемой этими секущими и бинарной эвтектикой. Это можно объяснить тем, что введение в бинарную эвтектику смесей компонентов также не оказывает заметного разделяющего действия, как и введение их порознь. Далее задача сводится к нахождению точки пересечения секущих концентрационного тетраэдра, выходящих из сопряженных тройных эвтектик и лежащих в одной плоскости, по аналогии с определением состава тройной эвтектики. Для этого получены некоторые соотношения.

На плоскости $e_{12} - 3 - 4$ (рис.1) выполняется $x_1/x_2 = (x_1/x_2)^{12} \equiv b'$ или $x_1 - b'x_2 = 0$, где верхние индексы отвечают бинарной эвтектике e_{12} , x_i - молярные доли компонентов в бинарных или тройной эвтектиках. На секущей $e_{123} - 4$ выполняются соотношения $x_3/x_1 = (x_3/x_1)^{123} \equiv a''$, $x_3/x_2 = (x_3/x_2)^{123} \equiv b''$, откуда $x_3/a''x_1 = 1$, $2x_3/(a''x_1 + b''x_2) = 1$ или $a''x_1 + b''x_2 - 2x_3 = 0$. Для секущей $e_{124} - 3$ справедливо $x_4/x_1 = (x_4/x_1)^{124} \equiv a'''$, $x_4/x_2 = (x_4/x_2)^{124} \equiv b'''$ или $a'''x_1 + b'''x_2 - 2x_4 = 0$.

Решение системы линейных уравнений

$$\begin{cases} x_1 - b'x_2 = 0, \\ a''x_1 + b''x_2 - 2x_3 = 0, \\ a'''x_1 + b'''x_2 - 2x_4 = 0, \\ x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1 \end{cases}$$

имеет вид: $x_i^{1234} = D_i/D$, где

$$D = 2[(a'' + a''' + 2)b' + (b'' + b''' + 2)], \quad D_1 = 4b', \quad D_2 = 4, \\ D_3 = 2(b'' + a''b'), \quad D_4 = 2(b''' + a'''b'). \quad (1)$$

Р и с. 1. Взаимное расположение эвтектик четверной системы

На основе этого метода расчета состава четверной эвтектики по данным для тройных и бинарных авторами данной статьи разработан следующий алгоритм [10].

Шаг 1. Вычисляются $A_i^{ik} = \frac{2.3}{x_k^{i-k}} \lg \frac{T_i^0 \cdot x_i^{i-k}}{T^{i-k}}$, $\forall i, k = \overline{1,4}, i \neq k$.

Шаг 2. Находим 6 сумм величин $|II|$ для каждой сопряженной пары складок: $II = |(A_i^{ik} + A_k^{ik})(A_i^{ij} - A_k^{kj})| + |(A_i^{ik} + A_k^{ik})(A_i^{il} - A_k^{kl})|$.

Шаг 3. Находим $II_{\min}$, получаем две сопряженные системы с общей бинарной эвтектикой (обозначим $e_{il|2}$) и две вершины, обозначенные $i3$ и $i4$.

Шаг 4. Вычисляются коэффициенты: $b' = \frac{x_{i1}^{i1-2}}{x_{i2}^{i1-2}}$, $a'' = \frac{x_{i3}^{i1-2-i3}}{x_{i1}^{i1-2-i3}}$, $b'' = \frac{x_{i3}^{i1-2-i3}}{x_{i2}^{i1-2-i3}}$, $a''' = \frac{x_{i4}^{i1-2-i4}}{x_{i1}^{i1-2-i4}}$, $b''' = \frac{x_{i4}^{i1-2-i4}}{x_{i2}^{i1-2-i4}}$.

Шаг 5. Вычисляются x_1, x_2, x_3, x_4 по формулам (1).

Шаг 6. Нами предлагается рассчитывать температуру по аналогии с тройными системами. Находится минимальная температура тройной эвтектики $T_{E\min}^{i-j-k}$, затем в этой тройной эвтектике находим минимальную двойную $T_{E\min}^{i-k}$, обозначаем $a := x_i^{i-j-k}$, $b := x_k^{i-j-k}$, $c := x_i^{i-k-j-l}$, $d := x_k^{i-k-j-l}$ и вычисляем четверную: $T_E^{i-j-k-l} = T_{E\min}^{i-j-k} - (T_{E\min}^{i-k} - T_{E\min}^{i-j-k}) \cdot \frac{(1-a-b)}{(1-c-d)}$.

В качестве тестового примера была взята система K, Li, Na, Sr/F [12,14,16]. Были получены следующие результаты (рис. 2).

Form1 - [Система K, Li, Na, Sr//F]

Файл

Компоненты T плав. Содержание компонентов двойных систем

1	KF	1129	0,505	0,78	0,6	A(1)1-3	-0,653	Pmin	0,290	X1	0,433	
2	LiF	1117	0,495	0,795	0,61	A(2)2-3	-0,741			X2	0,425	
3	SrF2	1750		0,205	0,22	0,266	A(2)1-2	-0,642			X3	0,03
4	NaF	1263			0,39	0,734	0,4	A(3)1-3	-1,243		X4	0,112
								A(3)2-3	-1,330		Te	718,0

Содержание компонентов тройных систем

x1_123	0,4651	x1_124	0,42	x2_234	0,5543	x1_134	0,4678	A(1)1-2	-0,593
x2_123	0,5013	x2_124	0,465	x3_234	0,087	x3_134	0,1696	A(2)2-4	-0,782
x3_123	0,0336	x4_124	0,115	x4_234	0,3587	x4_134	0,3626	A(3)3-4	-1,209

Температуры бинарных и тройных эвтектик

Tэ12	765	Tэ123	753	A(4)2-4	-1,031
Tэ13	1017	Tэ124	727	A(4)3-4	-0,750
Tэ23	1034	Tэ134	937	A(4)1-4	-1,108
Tэ14	983	Tэ234	897	A(1)1-4	-0,929
Tэ24	925				
Tэ34	1132				

Сопряженные тройные системы

1	1
2	2
3	4

Расчет

Р и с. 2. Вычисление характеристик четырехкомпонентной системы по данным для бинарных и тройных эвтектик

Данный алгоритм реализован в среде визуального программирования Delphi. При помощи данной программы были рассчитаны системы[11-17]. Данные расчетов приведены в таблице

Составы четверных эвтектик

№ сист	Компонент				Содержание компонентов в четверной эвтектике и температура, мол.доли										Погрешность		Лит. источник
					вычислено					данные литературы					макс по сост	относ по темп %	
	1	2	3	4	1	2	3	4	T	1	2	3	4	T			
1	KF	LiF	NaF	SrF ₂	0,433	0,425	0,112	0,03	718	0,41	0,45	0,11	0,02	719	0,025	0,139	14
2	NaCl	KCl	KI	NaF	0,35	0,157	0,446	0,046	742,4	0,43	0,11	0,44	0,02	772	0,07	3,83	16
3	KF	KCl	KI	NaF	0,242	0,295	0,376	0,087	754	0,20	0,41	0,38	0,02	762	0,105	1,05	16
4	NaCl	KCl	NaF	Na ₂ CO ₃	0,315	0,302	0,143	0,24	802,3	0,31	0,25	0,15	0,28	803	0,05	0,09	16
5	KF	KCl	NaF	BaF ₂	0,367	0,448	0,133	0,052	831,4	0,30	0,48	0,14	0,08	835	0,067	0,43	17
6	KCl	NaF	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	0,211	0,285	0,207	0,296	764,1	0,26	0,33	0,02	0,39	787	0,173	2,9	16

Данные таблицы свидетельствуют об удовлетворительности результатов, получаемых при использовании вышеописанной модели.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Мартынова Н.С., Василькова И.В., Сусарев М.П. Оценка концентрационной области расположения тройной эвтектики в простых эвтектических системах по данным о бинарных эвтектиках и компонентах //Вестник ЛГУ. 1965. Т22. №4. С.96-100.
- Сусарев М.П., Мартынова Н.С., Расчет состава четверной эвтектики по данным для тройных и бинарных //Журн. прикл. химии. 1974. №3. С.497-500

3. *Сусарев М.П.* Вопросы термодинамики тройных азеотропных и эвтектических систем: Дис. ... д-ра хим. наук. Л.: ЛГУ, 1965
4. *Мартынова Н.С., Сусарев М.П., Василькова И.В.* Выявление концентрационной области расположения тройной эвтектики в простых эвтектических системах по данным о бинарных эвтектиках и компонентах // Журн. прикл. химии. 1968. №9. С. 2039-2047.
5. *Воздвиженский В.М.* Расчет концентрации невариантных точек в тройных солевых системах // Журн. физ. химии, 1966. т.40, с. 912-917
6. *Мартынова Н.С., Сусарев М.П.* Расчет температуры плавления тройной эвтектики простой эвтектической системы по данным о бинарных эвтектиках и компонентах // Журн. прикл. химии. 1971. Т.44. С. 2643-2646.
7. *Иванов В.С., Иванова Т.Н., Мартынова Н.С., Сусарев М.П.* Расчетное и экспериментальное определение состава четверной эвтектики системы $\text{NaF-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-KCl}$ // Журн. прикл. химии. 1980. №4. С. 936-937.
8. *Мартынова Н.С.* Дис. ... канд. хим. наук, Ленинград. ЛГУ. 1968.
9. *Сусарев М.П., Мартынова Н.С., Сусарева Т.М.* Единый способ расчета состава тройных эвтектик и азеотропа по бинарным данным. // Журн. прикл. химии. 1979. №3. С. 556-561.
10. *Мощенская Е.Ю., Трунин А.С.* Идеология расчета составов эвтектик четырехкомпонентных систем. // Актуальные проблемы современной науки. Труды пятой международной конференции молодых ученых. Ч.12. Самара: СамГТУ. 2004. С. 176-179.
11. *Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник. Ч.1. Двойные системы с общим анионом / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977.*
12. *Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник. Ч.II Двойные системы с общим анионом / Под ред. Посыпайко В.И. М.: Металлургия, 1977.*
13. *Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник. Ч.III. Двойные системы с общим катионом / Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. М.: Металлургия, 1979.*
14. *Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (многокомпонентные системы) / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977.*
15. *Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные системы) / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977.*
16. *Справочник по плавкости солевых систем. Т.2 / Под ред. Воскресенской Н.К. М.- Л.: 1961.*
17. *Семенцова Д.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Ростов-на-Дону: РДГУ. 1968.

Поступила 6.07.2004 г.