

УДК 541.123.7

ХИМИЯ

В. И. ПОСЫПАЙКО, Б. В. СТРАТИЛАТОВ, В. И. ПЕРВИКОВА,
В. Я. ВОЛКОВ

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ЭВТЕКТИК МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ НА ЭЦВМ

(Представлено академиком Н. В. Тананаевым 4 IV 1975)

Развитие экспресс-методов, необходимых при исследовании технологических объектов, в основе которых лежат системы из многих компонентов, в значительной мере зависит от использования ЭЦВМ. В работе предложен машинный алгоритм по определению низкотемпературных областей равновесия сосуществующих фаз. Последний рассмотрен на примере расчета параметров (температур плавления эвтектик и концентраций их компонентов) конвариантных точек ряда тройных систем.

Таблица 1

№№ п.п.	Системы	Т-ра эвтектики, °C		Концентрация компонента x_1 в эвтектической точке, %		Концентрация компонента x_2 в эвтектической точке, %	
		экспери- мент	расчет	экспери- мент	расчет	экспери- мент	расчет
1	K Cl, WO ₄ , SO ₄ $x_1=K_2WO_4$, $x_2=K_2SO_4$	600	615	44	44,7	12	13,1
2	K, Na, Li NO ₃ $x_1=LiNO_3$, $x_2=KNO_3$	119	122	—	26,9	—	61,2
3	Li, Na, Cd NO ₃ $x_1=NaNO_3$, $x_2=LiNO_3$	110	122	29,5	29,9	14,5	11,2
4	Li, Na, Rb F $x_1=NaF$, $x_2=RbF$	426	424	6,5	11,3	47	45
5	K, Tl, Li NO ₃ $x_1=KNO_3$, $x_2=LiNO_3$	94	84	34	34,4	33	31,3
6	Ag, Cd, Pb Cl $x_1=CdCl_2$, $x_2=PbCl_2$	286	287	23,7	20,6	36,6	39
7	K F, Cl, J $x_1=KF$, $x_2=KJ$	488	495	25	24,8	41	41,9
8	K, Li, Na F $x_1=KF$, $x_2=LiF$	454	506	42	45,7	46,5	47
9	Ba, Na, Ca Cl $x_1=CaCl_2$, $x_2=BaCl_2$	454	445	46,75	47	17,5	17

При этом следует учесть, что систематическая ошибка прямых измерений при выборе значений концентраций и температур ⁽¹⁾ составляла 2—3%, что, естественно, не могло не повлиять на результаты расчета.

Представим алгоритм расчета эвтектик в виде блок-схемы (табл. 2). Рассмотрим ее элементы.

1. Исходные данные для рассматриваемых тройных систем (табл. 1) температуры плавления эвтектик и концентрации компонентов брались из справочника ⁽¹⁾.

2. Используемые в работе аппроксимационные уравнения были выведены исходя из термодинамического равновесия сосуществующих фаз ⁽²⁾.

Уравнение гиперповерхности ликвидуса в приближении гиперповерхности термодинамического потенциала жидкой фазы эллиптическим гиперпараболоидом имеет вид

$$\mu T = \sum_{i=1}^{n-1} a_i x_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} b_i x_i + C,$$

x_i — концентрация i -го компонента, T — температура, μ — коэффициент для приведения значений термодинамического потенциала и температуры к одним единицам измерения.

3. Для расчета коэффициентов уравнений и параметров эвтектик были составлены алгоритм ⁽³⁾ и программы для ЭЦВМ «Наири-2» и «Мир-2». Расчет коэффициентов уравнений производился по методу наименьших квадратов при числе экспериментальных точек $K=10$. Если считать, что в число экспериментальных точек вошли значения концентраций и температур ограничивающих двойных боковых систем, то K можно ограничить до минимума, т. е. выбирать в поле кристаллизации компонента 3—4 фигуративные точки. Последнее говорит о возможности значительно сократить объем требуемой экспериментальной работы при исследовании многокомпонентных систем.

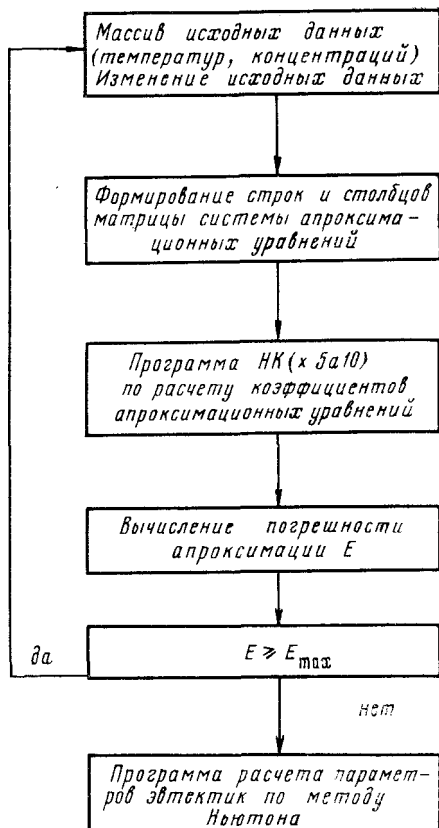
4. Машина подсчитывает погрешность аппроксимации E и выводит значения расчетов на печать, что позволяет ввести критерий оценки приемлемости аппроксимационных уравнений.

5. Условие $E \geq E_{\max}$ является необходимым критерием для оценки достоверности экспериментальных данных (недопустимости выброса отдельных точек из гиперповерхности ликвидуса более чем на 3—5%), а также математической правильности выведенных аппроксимационных уравнений. В данном условии E — процент отклонения расчетного значения в аппроксимационной точке от экспериментального значения, а $E_{\max} \leq 2\%$. Наличие в системе обратной связи позволяет, при условии $E \geq E_{\max}$, автоматически изменять исходные экспериментальные данные для уточнения уравнения гиперповерхности ликвидуса (указано стрелкой на блок-схеме табл. 2).

6. Определение параметров эвтектик выполнялось по методу Ньютона. При этом начальное приближение выбиралось произвольно: так, для концентраций — значения 30%, а температур — на 100—150° выше предполагаемых температур тройных эвтектик.

Если рассматривать систему уравнений, из которых определяются параметры эвтектик, то нетрудно заметить, что в общем случае имеем 8 различных наборов значений эвтектик. Разработанная программа позволила определять единственное значение эвтектики: значения концентраций двух

Таблица 2



компонентов* и температуры (для тройных систем), исключая неверные решения.

Приведем промежуточные результаты расчета для одной из систем, на пример K||F, Cl, J.

Уравнение поверхности ликвидуса для поля кристаллизации компонента KCl в параболическом приближении:

$$T = -316,9986x_1^2 - 361,9396x_2^2 - 318,4307x_1 - 259,8102 + 766,4666,$$

для поля кристаллизации компонента KJ:

$$T = -126,7184x_1^2 - 119,117x_2^2 - 156,7089x_1 - 394,7591x_2 + 397,1133,$$

для поля кристаллизации компонента KF:

$$T = -162,6471x_1^2 - 167,3315x_2^2 + 666,5198x_1 + 100,5519x_2 + 326,839.$$

Анализ результатов расчета (табл. 1) показывает хорошую сходимость результатов расчета и экспериментального определения эвтектик для систем №№ 1, 7, 9. Системы №№ 3, 5, 8 показали хорошую сходимость расчетных концентраций и эксперимента. Для уточнения температур эвтектик необходимо провести дополнительный эксперимент. Системы №№ 2, 4, 6 показали идеальную сходимость результатов расчета и эксперимента по температуре. Отсюда следует, что предлагаемый метод расчета эвтектик позволяет планировать последующий эксперимент при определении параметров эвтектик многокомпонентных систем, а также прогнозировать химическое взаимодействие в них. Предложенный алгоритм является универсальным, незначительные изменения в программах позволяют использовать его для расчета систем практически с любым числом компонентов, что намного уменьшает объем трудоемкой экспериментальной работы при исследовании систем в многокомпонентных системах.

Всесоюзный заочный
политехнический институт
Москва

Поступило
12 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Справочник по плавкости солевых систем под ред. Н. К. Воскресенской, М., Изд. АН СССР, т. 2, 1961. ² В. И. Посыпайко, В. Н. Первикова, В. Л. Волков, ДАН, т. 220, № 3 (1975). ³ В. И. Посыпайко, В. В. Страгилатов и др., ДАН, т. 220, № 3, 114 (1975).

* Концентрация третьего компонента вычисляется как разность суммы двух, рассчитанных от 100%.