AspenTech HYSYS показали, что использование, в качестве контактного массообменного устройства, насадки Koch-Sulzer позволит увеличить производительность установки до 2,27 млн. т в год, а также снизить содержание углеводородов C_7 во фракции н.к – 75 °C до 0,43 % и содержание бензолобразующих соединений во фракции 100 °C – к.к до 0,0006 %. Расчеты показывают, что реконструкция технологической схемы действующего производства не требуются.

Таким образом, анализ процесса четкой ректификации бензиновой фракции позволил выбрать путь совершенствования рассматриваемого производства. Замена в ректификационных колонных клапанных тарелок на регулярную насадку Koch-Sulzer позволит увеличить производительность установки на 10 %.

Физико-математические науки

О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ СИСТЕМЫ $Cu_{1-X}Ni_XCr_2O_4$

Муковнин А.А., Таланов В.М.

Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасский политехнический институт, Новочеркасск, e-mail: valtalanov@mail.ru

Фазовые диаграммы, на которых в плоскости двух управляющих параметров в окрестности особой – мультикритической – точки соприкасаются более чем три фазы, впервые были приведены Л.Д. Ландау [1, 2]. Эти результаты впоследствии были воспроизведены во многих фундаментальных теоретических расчетах при анализе различных типов термодинамических потенциалов [3–6].

Мы будем рассматривать модельный термодинамический потенциал Ландау с симметрией $3m$. Этим потенциалом описывается широкий круг систем, среди них – некоторые металлы и сплавы, простые и сложные оксиды. В данном сообщении мы кратко опишем методику оценки параметров модельного потенциала по экспериментально полученным фазовым диаграммам на примере системы $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$, диаграмма для которой приведена в [7].

Ограничимся разложением термодинамического потенциала шестой степени по компонентам параметра порядка:

$$\Phi = \alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_1^2 + \alpha_3 I_1^3 + \beta_1 I_2 + I_2^2 + \delta_1 I_1 I_2, \quad (1)$$

где I_1 и I_2 – инварианты, составленные из двух компонент η_1 и η_2 параметра порядка:

$$I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2; \quad I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2.$$

Рассмотрение системы необходимых условий минимума модельного термодинамического потенциала (1) даёт следующие симметрично неэквивалентные типы её решений и соответствующие типы фаз [6]:

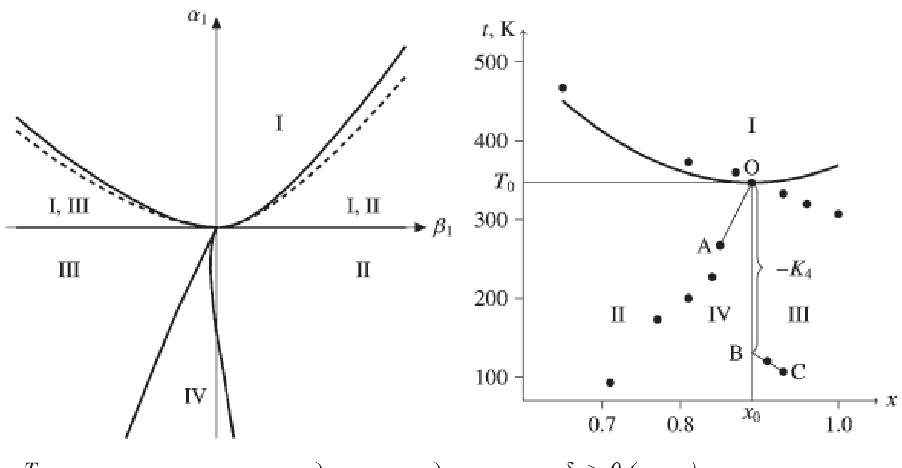
1) $\eta_1 = \eta_2 = 0$ – высокосимметричная фаза I,

2) $\eta_1 \neq 0, \quad \eta_2 = 0$ – однопараметрические фазы: II ($\eta_1 < 0$) и III ($\eta_1 > 0$),

3) $\eta_1 \neq 0, \quad \eta_2 \neq 0$ – двухпараметрическая фаза IV.

Относительное расположение областей термодинамической устойчивости указанных фаз показано на теоретически рассчитанной фазовой диаграмме с мультикритической точкой для случая $\delta_1 > 0$ и $\gamma = 4\alpha_2 - \delta_1^2 > 0$ (рисунок, слева). Отрицательность γ приводит к распаду мультикритической точки. На диаграмме сплошными линиями показаны границы устойчивости фаз (и линии фазовых переходов второго рода), линии равновесия первого рода обозначены пунктиром.

В случае $\gamma > 0$, $\delta_1 < 0$ область устойчивости двухпараметрической фазы оказывается смещённой в другую сторону, а при $\delta_1 = 0$ получается симметричная диаграмма.



Теоретически построенная диаграмма для случая γ, $\delta_1 > 0$ (слева) и экспериментальные точки фазовой диаграммы $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ (справа)

В системе $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ решётки нуль-, одно- и двухпараметрической фаз обладают соответственно кубической, тетрагональной и ромбической симметрией. Экспериментальные точки фазовой диаграммы для этой системы взяты из [7] и показаны на рис. 1 справа. Координаты мультикритической точки: $x_0 = 0{,}89$, $t_0 = 347$ K.

Коэффициенты α_1 и β_1 модельного потенциала неособым образом зависят от управляющих параметров – в данном случае, температуры и концентрации. Мы будем считать, что

$$\alpha_1 = A\cdot\left(t - t_0\right),\qquad \beta_1 = B\cdot\left(x - x_0\right). \tag{2}$$

Здесь A и B – некоторые коэффициенты, а t и x – температура и состав, причём под t_0 и x_0 понимаются их значения в мультикритической точке.

Можно показать, что при малых значениях параметра порядка (т.е. в окрестности мультикритической точки) зависимость между α_1 и β_1 на линии фазового перехода первого рода между высокосимметричной и какой-либо из однопараметрических фаз выражается формулой

$$\alpha_1 \approx \frac{1}{4\alpha_2}\beta_1^2,$$

или, с учётом (2),

$$t - t_0 \approx K_1\left(x - x_0\right)^2, \tag{3}$$

где $K_1 = \dfrac{B^2}{4A\alpha_2}$.

Набор экспериментальных точек, относящихся к равновесию между кубической и тетрагональными фазами и находящихся вблизи мультикритической точки, для рассматриваемой системы приведён в табл. 1.

Таблица 1

Данные о равновесии между кубической и тетрагональными фазами

x	0,65	0,81	0,87	0,93	0,96	1,00
t, K	467	373	360	333	320	300

Применяя метод наименьших квадратов, по этим данным находим: $K_1 = 1800$ На экспериментальной диаграмме (рис. 1) проведена соответствующая аппроксимирующая парабола.

Данные о равновесии между ромбической и тетрагональными фазами приведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные о равновесии между ромбической и тетрагональными фазами

x	0,71	0,77	0,81	0,84	0,85	0,91	0,93
t, K	93	173	200	227	267	120	107

Можно строго показать, что в мультикритической точке две сходящиеся ветви кривой, ограничивающей область устойчивости наиболее низкосимметричной фазы, должны иметь одинаковый наклон $\dfrac{dt}{dx}$, равный

$$K_2 = \frac{2B\alpha_2}{A\delta_1},$$

а касательная к ветви, пересекающей ось $x = x_0$, в точке пересечения должна иметь наклон

$$K_3 = \frac{B}{2A\delta_1}\cdot\left(3\delta_1^2 - 8\alpha_2 - 6\alpha_3\delta_1^2\right),$$

причём ордината $(t - t_0)$ этой точки пересечения должна быть равна

$$K_4 = \frac{\delta_1^2}{16A}\cdot\left(2\delta_1^2 - 8\alpha_2 - 3\alpha_3\delta_1^2\right).$$

Нетрудно показать также, что

$$\alpha_3 = -\frac{2}{3}\cdot\left(\frac{K_3}{K_2} + 2\right)\cdot\frac{\alpha_2}{\delta_1^2} + \frac{1}{2};$$
$$-128\cdot\frac{K_1K_4}{K_2^2}\cdot\left(\frac{\alpha_2}{\delta_1^2}\right)^3 + \left(\frac{K_3}{K_2} - 2\right)\cdot\frac{\alpha_2}{\delta_1^2} + \frac{1}{4} = 0. \tag{4}$$

Эти уравнения можно использовать для нахождения величин α_3 и α_2/δ_1^2.

Учитывая (2), по виду экспериментальной диаграммы (рис. 1) можно сделать вывод, что $A > 0$, т.к. кубическая фаза в целом более устойчива при более высоких температурах, чем ромбическая, и $B < 0$, т.к. области фаз II ($\eta_1 < 0$, $c/a < 1$) и III ($\eta_1 > 0$, $c/a > 1$) расположены соответственно слева и справа от мультикритической точки (ср. с диаграммой в координатах «$\alpha_1 - \beta_1$»). Соединив мультикритическую точку О с ближайшей к ней точкой, относящейся к левой границе устойчивости ромбической фазы, получим отрезок ОА, наклон которого приближённо можно считать равным наклону касательной к этой границе в точке О. Отсюда определяем:

$$K_2 = \frac{347 - 267}{0{,}89 - 0{,}85} = 2000.$$

Т.к. для диаграмм с мультикритической точкой $\alpha_2 > 0$ (поскольку $\gamma > 0$), то, имея знаки A и B, по знаку K_2 можно судить о знаке δ_1. В данном случае $\delta_1 < 0$. Соединяя две точки, относящиеся к правой границе ромбической фазы, и продлевая линию до пересечения с осью $x = x_0$, получим отрезок ВС, наклон которого приближённо равен наклону касательной к этой линии-границе в данной точке пересечения. Следовательно,

$$K_3 = \frac{120 - 107}{0{,}91 - 0{,}93} = -650.$$

Наконец, по длине отрезка ОВ, отсекаемого этой линией на оси $x = x_0$, определим:

$$K_4 = 133 - 347 = -214.$$

Второе уравнение в (4) имеет здесь три вещественных корня, однако только один из них удовлетворяет условию $\frac{\alpha_2}{\delta_1^2} \geq \frac{1}{4}$, т.е. $\gamma > 0$. Окончательно находим, что для данной системы

$$A > 0, \quad B < 0, \quad \delta_1 < 0,$$

$$\frac{\alpha_2}{\delta_1^2} = 0{,}365,$$

$$\alpha_3 = 9{,}242 \cdot 10^{-2}.$$

Таким образом, нами показан пример оценки коэффициентов модельного термодинамического потенциала Ландау по экспериментальным фазовым диаграммам (с мультикритическими точками), описывающимся этим потенциалом.

Список литературы

1. Ландау Л.Д. Собрание трудов. – М.: Наука, 1969. – Т. 1. – С. 234–252.

2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – М.: Наука, 1976. – 584 с.

3. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. – М.: Наука, 1982. – 304 с.

4. Toledano J.-C., Toledano P. The Landau Theory of Phase Transitions. – World Scientific, 1987. – 451 p.

5. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. – М.: Наука, 1984. – 248 с.

6. Сахненко В.П., Таланов В.М. // Физ. тв. тела. – 1979. – Т. 21, В. 8. – С. 2435–2444.

7. Kataoka M., Kanamori J. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1972. – Vol. 32, №1. – P. 113–134.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ С СИММЕТРИЕЙ C_{3v}

Муковнин А.А., Таланов В.М.

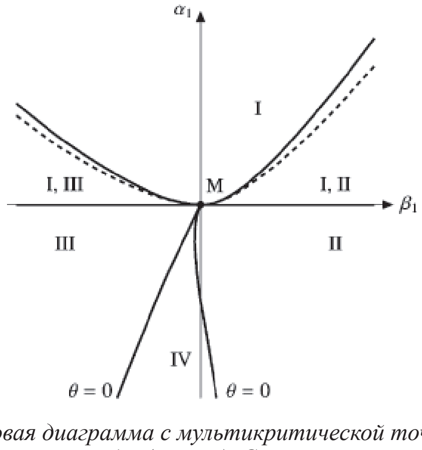
Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасский политехнический институт, Новочеркасск, e-mail: valtalanov@mail.ru

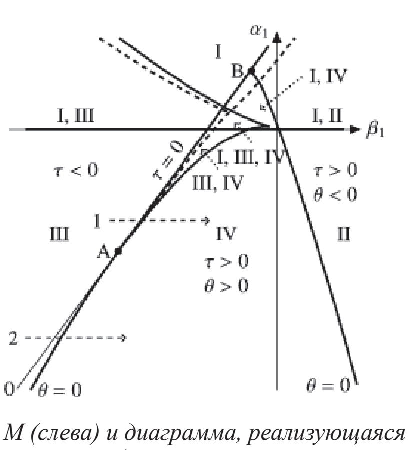
В рамках теории фазовых превращений второго рода прогнозируется существование на фазовых диаграммах особых «*N*-фазных точек» (в терминах классической термодинамики являющихся мультикритическими), в которых соприкасаются $N > 3$ фаз. Впервые двумерные фазовые диаграммы с такими точками были приведены Ландау [1, 2]. Эти результаты были позже воспроизведены при анализе различных типов термодинамических потенциалов [3–6].

Фазовые переходы второго рода выделяют в пределах одной фазы области, отличающиеся своими симметрийно-структурными характеристиками, но описываемые одним фундаментальным уравнением фазы. Для различения областей одной и той же фазы с различной симметрией вводится параметр порядка (в общем случае многокомпонентный), обладающий определёнными трансформационными (симметрийными) свойствами. Моделирование фазовых состояний, различающихся своими симметрийными свойствами, проводят с помощью феноменологического потенциала Ландау.

При нарушении строго определённых соотношений между коэффициентами модельного термодинамического потенциала Ландау мультикритические точки распадаются с образованием обычных, изучаемых классической термодинамикой, фазовых диаграмм. Поэтому мы полагаем, что диаграммы Ландау являются своеобразными метадиаграммами – «материнскими» диаграммами, – из которых проистекает все многообразие фазовых, «дочерних», диаграмм. Впервые явление распада мультикритической точки было отмечено при изучении термодинамического потенциала, инвариантного относительно группы преобразований $3m$ (C_{3v}) [6]. В [7] был разработан и применён, в том числе для потенциала с данной симметрией, метод построения фазовых диаграмм, позволяющий разделять симметрийно-обусловленные особенности и свойства, обусловленные модельными предположениями. Позже были предприняты и другие попытки развития и конкретизации полученных результатов [8].

В данном сообщении мы кратко опишем новые результаты полного анализа распада мультикритической точки для термодинамического потенциала Ф с указанной симметрией, описывающего фазовые превращения в интерметаллидах, пероксидах, шпинелях, гранатах и других классах веществ.





Фазовая диаграмма с мультикритической точкой M (слева) и диаграмма, реализующаяся в случае одного из типов распада (справа). Сплошными жирными линиями обозначены границы устойчивости фаз, пунктиром – линии фазовых переходов первого рода