

用 NRTL 方程预测三元、四元液态合金体系的热力学数据*

侯怀宇 谢刚 刘国华 陈书荣

(昆明理工大学冶金系, 昆明 650093)

摘要 NRTL 方程是在化工热力学中广泛应用的方程之一. 它的显著优点是可以仅用二元系数据预测三元系热力学性质. 但该方程对于冶金过程中的液态合金及其它熔体的应用还极少见到. 本文用 NRTL 方程关联了 Cd-Bi-Sn, Cd-Bi-Pb, Cd-Sn-Pb 液态合金体系所涉及的二元系活度系数数据, 并对三元系活度数据和 Cd-Bi-Pb-Sn 四元系中 Cd 的活度进行了预测.

关键词 NRTL 方程, 合金溶液, 活度系数

中图分类号 O642, TF01

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)03-0292-95

PREDICATION OF THERMODYNAMICS DATA OF TERNARY AND QUATERNARY MOLTEN ALLOYS WITH NRTL EQUATION

HOU Huaiyu, XIE Gang, LIU Guohua, CHEN Shurong

Department of Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093

Correspondent: XIE Gang, professor, Tel: (0871)5198623, Fax: (0871)5198622

Manuscript received 1998-08-19, in revised form 1998-11-16

ABSTRACT NRTL equation is one of the equations that widely used in chemical engineering thermodynamics. The marked advantage of the NRTL equation is that it can be used for predicting the thermodynamics properties of multi-component systems only with the data of binary systems. However, the application of it to molten alloys and the other melts in metallurgy has been rarely reported. In this article, it was used to correlate thermodynamics data of binary molten alloys which are included in the systems Cd-Bi-Sn, Cd-Bi-Pb and Cd-Sn-Pb. The data of those ternary systems are predicted by NRTL equation. The activities of Cd in quaternary system Cd-Bi-Pb-Sn are also calculated.

KEY WORDS NRTL equation, molten alloy, activity coefficient

1 NRTL 方程的导出

NRTL(non-random two liquids, 非无序双液) 方程同 Wilson 方程一样, 也是基于局部浓度概念的半经验方程^[1], 它具有适用体系广、拟合精度高的优点, 尤其是它可同时用于液相互溶和不互溶的情况, 并可以只用二元参数表达多元系.

在 NRTL 方程中, 两个组元的局部摩尔分数表示为

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-a_{12}g_{21}/RT)}{x_1 \exp(-a_{12}g_{11}/RT)} \quad (1a)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-a_{12}g_{12}/RT)}{x_2 \exp(-a_{12}g_{22}/RT)} \quad (1b)$$

式中 x_i 表示组元 i 的浓度; x_{ij} 表示溶液内 j 类中心分子周围出现 i 类分子的几率, $x_{21} + x_{11} = 1$, $x_{12} + x_{22} = 1$; g_{ij} 表示分子对 $i-j$ 之间的相互作用能, $g_{12} = g_{21}$; a_{12} 是经验常数. 过剩 Gibbs 自由能函数是由 Scott 的双流体理论建立的可表达为

$$G^E = x_1x_{21}(g_{21} - g_{11}) + x_2x_{12}(g_{12} - g_{22}) \quad (2)$$

二元系过剩 Gibbs 自由能函数可由 (1a), (1b) 和 (2) 式导出, 其表达式为

$$G^E/RT = x_1x_2 \left[\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right] \quad (3)$$

式中:

$$\tau_{21} = (g_{21} - g_{11})/RT$$

$$\tau_{12} = (g_{12} - g_{22})/RT$$

$$G_{12} = \exp(-a_{12}\tau_{12})$$

* 云南省自然科学基金资助项目

收到初稿日期: 1998-08-19, 收到修改稿日期: 1998-11-16

作者简介: 侯怀宇, 男, 1974 年生, 博士生

$$G_{21} = \exp(-a_{12}\tau_{21})$$

二元 NRTL 方程中有三个可调参数： a_{12} 、 τ_{12} 和 τ_{21} 。其中 a_{12} 称为非随机性参数。 $a_{12}=0$ 时，溶液完全随机，NRTL 方程还原为对称型 Margules 方程，其形式为：

$$G^E/RT = Ax_1x_2 \quad (4)$$

冶金热力学中亦称为规则溶液模型。参数 τ_{12} 和 τ_{21} 的差值反应了 G^E 函数的对称性，当 τ_{12} 和 τ_{21} 相等时， G^E 函数关于 $x_1 = x_2 = 0.5$ 对称。

二元系活度系数可由微分求得：

$$\ln\gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21}G_{21}^2}{(x_1 + x_2G_{21})^2} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{(x_2 + x_1G_{12})^2} \right] \quad (5a)$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2 \left[\frac{\tau_{12}G_{12}^2}{(x_2 + x_1G_{12})^2} + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1 + x_2G_{21})^2} \right] \quad (5b)$$

确定了各子二元系的参数后，多元系的活度系数方程为

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji}G_{ji}x_j}{\sum_{l=1}^m G_{li}x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj}x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{n=1}^m x_n G_{nj}\tau_{nj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj}x_l} \right) \quad (6)$$

其中， m 为组分数，且

$$G_{ji} = \exp(-a_{ji}\tau_{ji})$$

$$\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0, \quad a_{ij} = a_{ji}$$

2 二元系 NRTL 方程参数的拟合方法

NRTL 方程中有三个独立变量，这是它的不利之处，对二元系的数据拟合，需求解一个三元非线性方程组，由于方程的复杂性，这是相当不便的。但在一般的数据关联工作中，常把 a_{12} 预先取定为某些数值，从而使得方程变为两参数形式。一般情况下，NRTL 方程对 a_{12} 值的变动并不敏感。Renon 和 Prausnitz^[1] 对化工过程中常见的各种流体进行了分类，对不同类体系推荐了 a_{12} 值，其值从 0.2 到 0.47。但高温熔体不在其列。

本文对二元 NRTL 方程采取了先确定 a_{12} 值，后用两参数拟合确定 τ_{12} 和 τ_{21} 的方法。拟合步骤为

(1) 确定不同的 a_{12} 值，如 -1, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, …，使用无限稀活度系数，NRTL 方程可化为 (7) 式

$$\ln\gamma_1^\infty = \tau_{21} + \tau_{12}\exp(-a_{12}\tau_{12}) \quad (7a)$$

$$\ln\gamma_2^\infty = \tau_{12} + \tau_{21}\exp(-a_{12}\tau_{21}) \quad (7b)$$

从中可解出相应的 τ_{12} 和 τ_{21} 。(7) 式可化为一个非线性方程，根据所取 a_{12} 值的不同，该方程可能有一个根或三个根。

(2) 在活度系数数据较多时，将 (7a)、(7b) 式确定的 τ_{12} 和 τ_{21} 作为进一步拟合所有数据的初值，以调整精度。拟合方法是将得到的各组参数按不同的 a_{12} 值进行两参数最小二乘拟合，目标函数可取为

$$Q = \sum_{i=1}^n (G_{\text{obs}}^E - G_{\text{cal}}^E)^2 = Q_{\text{min}} \quad (8)$$

用 Newton-Raphson 方法求解。

实际上由于文献数据选择的差别、实验误差的存在，和数值解的近似性，并不可能确定真正的唯一最佳的参数。我们希望活度的计算值和观测值之间的平均误差小于实验数据平均偏差，借此验证方程与实验数据的一致性，从而可以用该方程求取文献中未给出的成分点数据。这是用由 (9) 式计算的活度平均偏差 S 值来评价的

$$S_i = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (a_{i,\text{exp.}} - a_{i,\text{cal.}})^2 \right]^{1/2} \quad (9)$$

用 NRTL 方程，一般的数据关联都能得到 $S_i < 0.01$ 的精度。

3 对二元合金体系的拟合及对三元合金体系的预测结果

Mellgren^[4] 对于 Cd-Bi-Sn (773 K) 体系以及 Elliott 和 Chipman^[5] 对于 Cd-Bi-Pb 和 Cd-Sn-Pb (773 K) 等体系活度的研究，由于其可信程度高，常被后来的研究者用来检验热力学模型的适用性。本文对这三个三元系中所涉及的六个子二元系的文献数据进行了数据关联，对所有二元系 a_{12} 值均取为 0.3。结果如表 1 所示。使用表 1 中数据及方程 (6)，对文献中各三元系活度数据进行了预测，结果如表 2—4 所示，其中 $a_{i,\text{pre}}$ 表示预测值， $a_{i,\text{lit.}}$ 表示文献

表 1 二元系计算参数

Table 1 Calculated parameters of the binary systems ($T=773$ K $a_{ij}=0.3$)

$i-j$	τ_{ij}	τ_{ji}	S_i	S_j
Cd-Bi ¹⁾	0.6094	-0.6769	0.010	0.015
Cd-Sn ¹⁾	0.6329	0.0046	0.00076	0.00094
Sn-Pb ³⁾	0.3456	0.5878		
Bi-Sn ¹⁾	-0.5974	0.9962	0.0019	0.0025
Cd-Pb ¹⁾	1.2419	0.3178	0.0041	0.0049
Bi-Pb ²⁾	-0.2220	-0.4801		

1) The parameters were obtained by fitting the activity coefficients data listed in Ref.[2].

2) The parameters were calculated from the infinity activity coefficients listed in Ref. [3]

3) The initial values of τ_{12} and τ_{21} were from the infinity activity coefficients listed in Ref.[3]. Then correlated the data of excess Gibbs energy listed in Ref. [2] to get the parameters

表 2 对 Cd(1)-Bi(2)-Sn(3) 三元系中各组元活度系数的预测值与文献值^[4]的比较

Table 2 The predicted component activities and literature data^[4] for Cd(1)-Bi(2)-Sn(3) system at 773 K

$S_1=0.0063$				
x_1	x_2	x_3	$a_{1,pre.}$	$a_{1,lit.}$
0.8710	0.0968	0.0322	0.8708	0.8797
	0.0323	0.0968	0.8780	0.8815
0.7795	0.1654	0.0551	0.7787	0.7943
	0.0551	0.1654	0.7787	0.8002
0.6923	0.2308	0.0769	0.6904	0.7008
	0.0769	0.02308	0.7207	0.7270
0.5821	0.3135	0.1045	0.5784	0.5760
	0.1045	0.3135	0.6234	0.6298
0.4286	0.4286	0.1428	0.4224	0.4144
	0.1428	0.4286	0.4809	0.4864
0.3333	0.5000	0.1667	0.3261	0.3284
	0.1667	0.5000	0.3859	0.3916
0.2000	0.6000	0.2000	0.1933	0.1934
	0.2000	0.6000	0.2424	0.2507
0.0769	0.6923	0.2308	0.0733	0.0764
	0.2308	0.6923	0.0973	0.1010
$S_2=0.0026$				
x_2	x_3	x_1	$a_{2,pre.}$	$a_{2,lit.}$
0.6923	0.2308	0.0769	0.6890	0.6921
0.6000	0.2000	0.2000	0.5859	0.5915
0.4286	0.4285	0.1429	0.4231	0.4245
	0.1429	0.4285	0.4003	0.4026
0.3333	0.3333	0.3334	0.3091	0.3097
0.2000	0.6000	0.2000	0.1968	0.1968
	0.2000	0.6000	0.1709	0.1671
0.0769	0.2308	0.6923	0.0611	0.0606
$S_3=0.0042$				
x_3	x_1	x_2	$a_{3,pre.}$	$a_{3,lit.}$
0.6923	0.0769	0.2308	0.7208	0.7211
0.6000	0.2000	0.2000	0.6460	0.6488
0.4285	0.4286	0.1429	0.5049	0.5076
	0.1429	0.4286	0.4800	0.4792
0.3333	0.3334	0.3333	0.4014	0.4079
0.2000	0.6000	0.2000	0.2747	0.2806
0.1429	0.4286	0.4285	0.1899	0.1968
0.0769	0.6923	0.2308	0.1172	0.1217

值. 从表中所列来看, 使用 NRTL 方程对三元合金体系的计算结果是相当好的.

4 对 Cd-Bi-Pb-Sn 四元系中 Cd 活度的预测

对三元以上体系的热力学性质的预测, 是比较困难的, 一般都要在方程中加入一些多元系的实验信息. 然而 NRTL 方程能在不使用任何多元系数据和不增添任何假设的情况下, 仅用从二元系数据中得到的参数计算多元体系活度. 下面仍用表 1 中的二元参数对 Cd-Bi-Pb-Sn 四元系 (773 K) 中 Cd 活度进行预测, 预测值和文献值^[6] 列于表 5. 预测的结果是令人满意的.

表 3 Cd(1)-Bi(2)-Pb(3) 系中 Cd 活度的预测值与文献值^[5]的比较

Table 3 The predicted activities and literature data^[5] of Cd for Cd(1)-Bi(2)-Pb(3) system at 773 K

$S_1=0.0084$				
x_1	x_2	x_3	$a_{1,pre.}$	$a_{1,lit.}$
0.9376	0.0210	0.0414	0.9432	0.9477
0.8775	0.0412	0.0813	0.8969	0.9029
0.8119	0.0632	0.1249	0.8525	0.8583
0.6914	0.1038	0.2048	0.7783	0.7893
0.6555	0.1158	0.2287	0.7565	0.7602
0.5631	0.1469	0.2900	0.6974	0.7031
0.4199	0.1951	0.3850	0.5885	0.5950
0.3143	0.2306	0.4551	0.4860	0.4898
0.2462	0.2535	0.5003	0.4065	0.4107
0.1995	0.2692	0.5313	0.3447	0.3567
0.1095	0.2994	0.5911	0.2067	0.2176

表 4 Cd(1)-Sn(2)-Pb(3) 三元系中 Cd 活度的预测值与文献值^[5]的比较

Table 4 The predicted activities and literature data^[5] of Cd for Cd(1)-Sn(2)-Pb(3) system at 773 K

$S_1=0.0071$				
x_1	x_2	x_3	$a_{1,pre.}$	$a_{1,lit.}$
0.9546	0.0151	0.0303	0.9572	0.9571
0.8930	0.0341	0.0729	0.9062	0.9059
0.7967	0.0678	0.1355	0.8367	0.8424
0.6986	0.1005	0.2009	0.7737	0.7771
0.6078	0.1307	0.2615	0.7168	0.7174
0.5160	0.1613	0.3227	0.6560	0.6503
0.4890	0.1703	0.3407	0.6369	0.6277
0.4012	0.2000	0.3988	0.5683	0.5602
0.2491	0.2503	0.5006	0.4162	0.3955
0.1067	0.2978	0.5955	0.2120	0.2013

5 讨论

NRTL 方程中参数 a_{12} 的选择, 实际上带有很大的任意性. 在计算时选用的 a_{12} 值从 1.0 至 -1.0 不等, 结果没有发现拟合精度对 a_{12} 值的明显依赖性, 考虑到文献数据的偏差, 也没有理由对各二元系选择一个唯一可靠的 a_{12} 值. 我们在拟合过程中也使用过三参数求解法, 发现使用三参数形式的拟合往往并不能使目标函数收敛于唯一的解, 并且拟合的精度也并不高于两参数拟合. (以上二元系中, 仅 Cd-Pb 系数数据在 a_{12} 初值为正值时参数可收敛到 $a_{12}=0.56$, $\tau_{12}=1.1629$, $\tau_{21}=0.6128$. 用这组数据参加对 Cd-Sn-Pb 系中 Cd 活度的预测, $S_1=0.0059$.) 但从对三元系的预测结果来看, 当 $a_{12}=0.3$ 时, 对二元系的数据关联和对三元系的预测情况已可满足精度要求, 同时为了尽量统一 a_{12} 值使计算简便, 对本文涉及的所有二元系均只使用 $a_{ij}=0.3$ 时的参数 τ_{ij} 值. 在计算中, 方程 (7) 多根的情况下, 一般都满足 Tassios^[7] 规则, 即 τ_{12} 和 τ_{21} 绝对值之和

表 5 Cd(1)-Bi(2)-Pb(3)-Sn(4) 系中 Cd 活度的预测值与文献值^[6]

Table 5 The predicted activities and literature data^[6] of Cd for Cd(1)-Bi(2)-Pb(3)-Sn(4) system at 773 K

$S_1=0.0084$					
x_1	x_2	x_3	x_4	$a_{1,pre.}$	$a_{1,lit.}$
0.9139	0.0485	0.0161	0.0161	0.9223	0.9277
0.9001	0.0332	0.0333	0.0334	0.9076	0.9041
	0.0200	0.0199	0.0600	0.9064	0.8964
0.8500	0.0900	0.0300	0.0300	0.8591	0.8887
0.8000	0.0668	0.0666	0.0666	0.8251	0.8310
	0.0400	0.0399	0.1201	0.8213	0.8243
0.7000	0.0600	0.1800	0.0600	0.7732	0.7802
	0.0600	0.0600	0.1800	0.7402	0.7448
0.6000	0.081	0.0801	0.2398	0.6591	0.6648
0.4999	0.3001	0.1000	0.1000	0.5444	0.5464
	0.1001	0.2999	0.1001	0.6320	0.6374
	0.1001	0.0990	0.3001	0.5745	0.5771
0.4000	0.2000	0.2001	0.1999	0.4944	0.4950
	0.1200	0.1200	0.3600	0.4837	0.4838
0.3002	0.2332	0.2333	0.2333	0.3935	0.3881
0.2002	0.2667	0.2665	0.2666	0.2790	0.2748
	0.1600	0.4798	0.1599	0.3363	0.3304
0.1000	0.1800	0.1800	0.5400	0.1445	0.1465

最小时拟合最好, 本文对所涉及的所有体系都使用了这一规则.

6 结论

NRTL 方程可以只用二元系数数据表达多元液态合金体系的热力学数据, 预测的精度较高. NRTL 方程是可以模型化的方程, 该类方程可以用较少的参数统一地表达各种体系, 这是此类方程优于其它展开成级数类型方程的地方.

参考文献

- [1] Renon H, Prausnitz J M. *AIChE J*, 1968; 14: 135
- [2] Hultgren R, Orr R L, Anderson P D, Kelley K K. *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1963: 518, 552, 617, 629, 899
- [3] John M. D, Robert D. P. *Trans Metall Soc AIME*, 1963; 227, 1030
- [4] Mellgren S. *J Am Chem Soc*, 1952; 74, 5037
- [5] Elliott J F, Chipman J. *J Am Chem Soc*, 1951; 73: 2682
- [6] Thompson W T, Leung A, Hurkot D G. *Can Metall Q*, 1973; 12: 421
- [7] Tassios D. *Ind Eng Chem Process Des Dev*. 1979; 18: 182