

Для качественного моделирования массообменных процессов необходимы знания коэффициентов диффузии. От точности воспроизведения транспортных свойств веществ во многом зависят итоговые результаты моделирования. Теория описания диффузии в жидких смесях хорошо изучена и базируется на нескольких уравнениях. Коэффициенты диффузии в среднеобъемной системе отсчета, определяются [1] по уравнению: (1) - коэффициент активности компонента i бинарной смеси, в данной работе определяется по модели NRTL. Эйнштейновские коэффициенты диффузии рассчитываются по приближенной формуле [2, 3]: (2) где D_{ij} - коэффициент бинарной диффузии при бесконечном разбавлении, и определяются из полуэмперического соотношения Уилки-Ченга [4, 5]: (3) где V_i - коэффициент, учитывающий ассоциацию молекул растворителя, V_i^0 - мольный объем при нормальной температуре кипения чистого компонента. В уравнении (3) присутствует параметр, учитывающий ассоциацию молекул растворителя, который из литературных источников [4, 5], для различных растворителей равен: для воды 2.6, для этилового спирта 1.5, для метилового спирта 1.9. Проведенные расчеты, с указанными значениями параметра для набора экспериментальных данных [6-9], показали значительные отклонения: для воды максимальная погрешность 34%, средняя 23%; для этилового спирта максимальная погрешность 149%, средняя 130%; для метилового спирта максимальная погрешность 281%, средняя 148%. Путем минимизации средней погрешности, для каждого растворителя были получены параметры α , которые равны: для воды 1.817, для этилового спирта 0.2559, для метилового спирта 0.3212. В результате погрешность коэффициентов бинарной диффузии при бесконечном разбавлении: в воде максимальная 37%, средняя 8.7%; в этиловом спирте максимальная 29%, средняя 7%; в метиловом спирте максимальная 77%, средняя 29%. Как видно, максимальная погрешность в случае этилового спирта стала больше, чем была, а средняя погрешность для метилового спирта все ещё значительная, конечно указанные особенности можно уменьшить, сузив набор экспериментальных данных и выделив в нем, например, наиболее интересующий интервал температур. Однако целью переопределения коэффициентов, учитывающих ассоциацию молекул растворителя, отличных от литературных, было более точное описание бинарной диффузии жидких смесей этанол - вода, метанол - вода, вследствие чего, определенные параметры уравнения (3) по более широким интервалам не являются избыточным решением задачи оптимизации. С полученными параметрами уравнения (3) проведены расчеты коэффициентов бинарной диффузии (1), для различных температур. На рисунке 1 показано сравнение расчетных данных с экспериментальными для смеси метанол - вода. Геометрические фигуры - экспериментальные данные, сплошные линии с соответствующими фигурами - расчетные данные. На рисунке 2, сравнение для смеси этанол - вода. Как видно из иллюстраций, полученные параметры позволяют хорошо описывать диффузию жидких смесей метанол -

вода, этанол - вода. При этом так же видно, что для смеси этанол - вода, которая является неидеальной (имеет значительное отклонение от закона Рауля), в области средних концентраций расхождение с экспериментальными данными больше чем у смеси метанол - вода, которая близка к идеальной. Рис. 1 - Коэффициенты бинарной диффузии смеси метанол - вода Рис. 2 - Коэффициенты бинарной диффузии смеси этанол - вода В работах [10, 11] при моделировании процесса ректификации в насадочных колоннах для смеси этанол вода были определены значения параметров , но определения проводились при небольшом количестве экспериментальных данных, ввиду чего значения полученные ранее параметры отличаются.