

УДК 53.02

В. В. Никешин, А. В. Клинов, А. И. Разинов,
Ю. М. Никешина

ОПИСАНИЕ ДИФФУЗИИ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ ЭТАНОЛ ВОДА, МЕТАНОЛ ВОДА

Ключевые слова: коэффициенты диффузии, этанол, метанол, вода.

Определены параметры ассоциации молекул растворителя при бесконечном разбавлении бинарных жидких смесей этанол – вода, метанол – вода. С определенными параметрами проведены расчеты и сравнение с экспериментальными данными коэффициентов бинарной диффузии жидких смесей этанол – вода, метанол – вода.

Key words: diffusion coefficients, ethanol, methanol, water.

The parameters of the association of the solvent molecules at infinite dilution of binary liquid mixtures of ethanol – water, methanol – water. With certain parameters were calculated and compared with experimental data of binary diffusion coefficients of liquid mixtures ethanol – water, methanol – water.

Для качественного моделирования массо-обменных 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:

$$D_{ij} = \left(D_i - x_i (D_i - D_j) \right) (1 + \gamma_i) \quad (1)$$

γ_i – коэффициент активности компонента i бинарной смеси, в данной работе определяется по модели NRTL. Эйнштейновские коэффициенты диффузии рассчитываются по приближенной формуле [2, 3]:

$$D_i = \frac{1}{\sum_{j=1}^n \frac{x_j}{D_{ij}^0}} \quad (2)$$

где D_{ij}^0 – коэффициент бинарной диффузии при бесконечном разбавлении $x_j \rightarrow 1$, и определяются из полуэмпирического соотношения Уилки-Ченга [4, 5]:

$$D_{ij}^0 = \frac{7,4 \cdot 10^{-12} \sqrt{\beta_j m_j T}}{\mu_j v_i^{0.6}} \quad (3)$$

где β_j – коэффициент, учитывающий ассоциацию молекул растворителя, v_i – 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 β_j 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 β_j , 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.

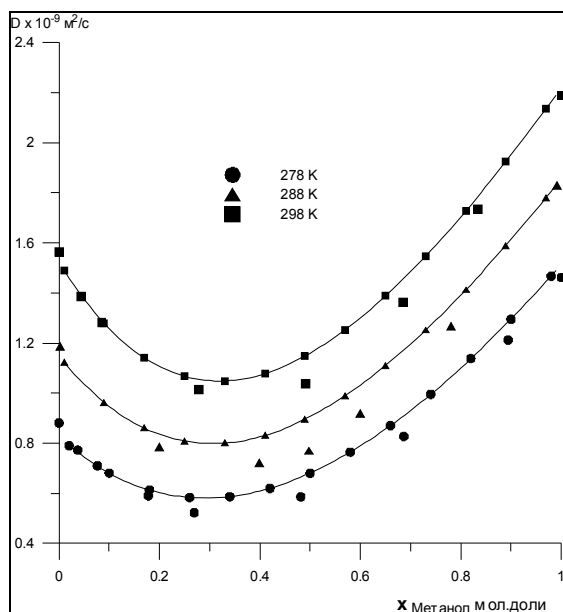


Рис. 1 – Коэффициенты бинарной диффузии смеси метанол – вода

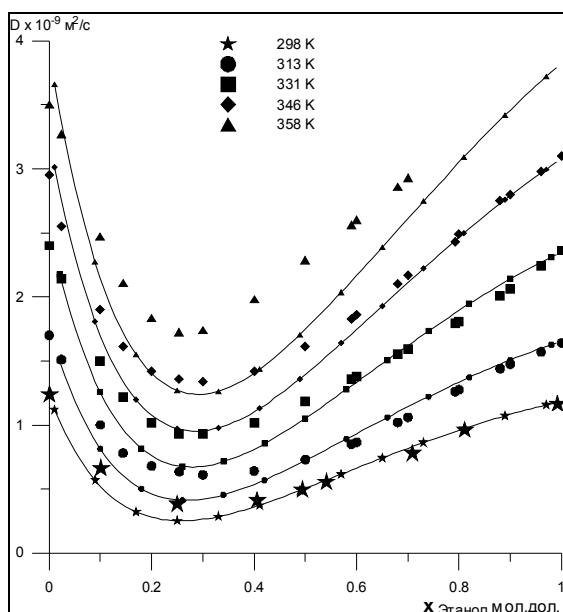


Рис. 2 – Коэффициенты бинарной диффузии смеси этанол – вода

В работах [10, 11] при моделировании процесса ректификации в насадочных колоннах для смеси этанол вода были определены значения параметров β_j , но определения проводились при небольшом количестве экспериментальных данных, ввиду чего значения полученные ранее параметры отличаются.

Литература

1. А.И. Разинов, Г.С. Дьяконов *Явление переноса*. Казан. гос. технол. ун-т. Казань. 2002, 136 с.
2. С.Г. Дьяконов, А.И. Разинов, *ЖТФ* **50**, 9, 1948-1954, (1980)
3. С.Г. Дьяконов, А.И. Разинов, *ТОХТ* **16**, 1, 105-109, (1982)
4. Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд *Свойства газов и жидкостей*: Пер с англ. Химия. Ленинград, 1982, 592 с.
5. К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков *Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии*. Химия. Ленинград, 1987, 574 с.
6. M.T. Tynl, W.F. Calus, *J. Chem. Eng. Data* **20**, 3, 310-316 (1975)
7. Sam F.Y. Li, H.M. Ong *J. Chem. Eng. Data* **35**, 2, 136-137 (1990)
8. Z.J. Derlacki, A.J. Easteal, A.V.J. Edge, L.A. Woolf *J. Phys. Chem.* **89**, 24, 5318-5322 (1985)
9. S. Perez, G. Guevara-Carrion, H. Hasse, J. Vrabec *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 11, 3985-4001 (2013)
10. В.В. Никешин, Д.А. Бурмистров, А.В. Клинов *Вестник Казан. технол. ун-та*, 24, 34-38 (2011)
11. В.В. Никешин, Д.А. Бурмистров, А.В. Клинов *Вестник Казан. технол. ун-та*, **15**, 14, 93-95 (2012).

© В. В. Никешин – канд. техн. наук, вед. прог. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, vitaly@kstu.ru; А. В. Клинов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, alklin@kstu.ru; А. И. Разинов – канд. техн. наук, доц. каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ; Ю. М. Никешина – магистр каф. процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ.

© V.V. Nikeshin – cand. tech. sci., processes and devices of chemical technology KNITU, vitaly@kstu.ru; A. V. Klinov – doc. tech. sci., prof., head of dep. processes and devices of chemical technology KNITU, alklin@kstu.ru; A. I. Razinov – cand. tech. sci., ass. prof. dep. processes and devices of chemical technology KNITU; U. M. Nikeshina – master dep. processes and devices of chemical technology KNITU.