

Використання методу UNIQUAC для обчислення коефіцієнтів активності спиртової суміші при побудові імітаційної моделі брагоректифікаційної установки

Д.О. Стеценко, Я.В.Смітюх

Національний університет харчових технологій

Спиртові суміші є складними, неідеальними системами, тому головною проблемою при розрахунках рівноважних складів пари і рідини, в таких сумішах, є визначення коефіцієнта активності, що входить в рівняння рівноваги.

В даний час для обчислення коефіцієнтів активності використовуються дві групи методів: Рівняння Вільсона, NRLT, UNIQUAC та інші [1] - це методи "локальних" складів. Дані методи володіють достатньою надійністю і можуть точно описувати навіть сильно неідеальні суміші. Для їх використання необхідно знання експериментальних даних по параметрам бінарної взаємодії компонентів, що складають багатокомпонентну суміш. Для спиртових сумішей такі данні часто відсутні. В цьому випадку використовуються данні прогнозування, отримані за допомогою методу UNIFAC [3]. Метод UNIFAC і ASOG відносяться до другої групи методів - методів групових складових.

Модель UNIQUAC математично більш складна, ніж NRLT, проте вона має низку переваг: 1) включає тільки два параметра настройки; 2) параметри UNIQUAC менш залежні від температури, оскільки модель має більш глибоке теоретичне обґрунтування; 3) модель використовується для розчинів, які можуть містити як малі, так і великі молекули, оскільки первинною складовою змінною в цій моделі служить поверхнева частка (а не молярна). Рівняння UNIQUAC може застосовуватися для широкого діапазону сумішей, що містять воду, спирти, нітрили, аміни, складні ефіри, кетони, альдегіди, галогенозаміщені вуглеводні і просто вуглеводні складові.

У зв'язку з тим, що метод UNIQUAC дозволяє досить точно описувати парорідинну рівновагу в спиртових сумішах, він прийнятий в даній роботі для моделювання процесів поділу спиртових сумішей(1).

Для багатокомпонентної суміші справедливі наступні рівняння UNIQUAC(2).

$$\ln \gamma_{i_comb} = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j, \quad (1)$$

$$\ln \gamma_{i_res} = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_{j=1}^n \theta_j \tau_{j,i} \right) - \sum_{j=1}^n \frac{Q_j i_j}{\sum_{k=1}^n Q_k \tau_{k,j}} \right] \quad (2)$$

де:

$l_i = \frac{z}{2} r_i - q_i - r_i - 1$ - фактор об'ємності молекули,

$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j}$ - об'ємна доля молекули i ,

$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$ - поверхнева частка молекули i ,

$r_i = \sum_k V_k^i R_k$ - вандерваальсовий об'єм молекули i ,

$q_i = \sum_k V_k^i Q_k$ - вандерваальсова поверхня молекули i ,

де R_k і Q_k - групові параметри об'єму.

При розрахунку рівноваги необхідно мати рівняння залежності тиску чистих компонентів від температури. Широко відомі рівняння Антуана і Міллера [1]. Нині набуло застосування рівняння залежності тиску насиченої пари від температури з великою кількістю параметрів:

$$\ln P_i^s = a + \frac{b}{c+T} + d \times \ln(T) + e \times T^f ; \quad (3)$$

де a, b, c, d, e, f - емпіричні константи, T - температура, К.

Розроблена модель (3) має дві зони дослідження, в основу цієї моделі закладено припущення про те, що молекула компонента володіє двома різними за енергетичної активності зонами: зоною більш сильної взаємодії і зоною слабкої енергетичної взаємодії [2]. Опис фазової рівноваги проводиться адекватно, проте модель на даному етапі розробки має складні розрахунки.

Для отримання результатів числового експерименту використовується інструментальний засіб моделювання Matlab, що дозволяє залучити необхідні алгоритми та методи які є вбудовані в систему.

Таким чином вирішення даної задачі дозволить отримати коректні результати при дослідженні функціонування браго ректифікаційних установок спиртових виробництв.

Література

1. Устюжанинова Т.А. Моделирование равновесия спиртовых смесей с использованием двухзонной модели UNIQUAC // Т.А. Устюжанинова, Т.Г. Короткова, Е.Н. Константинов // Известия вузов. Пищевая технология, 2004.- № 5-6.-С. 126-127.

2. Стабников В.Н. Ректификация в пищевой промышленности / В.Н.Стабников, А.П.Николаев, М.Л.Мандельштейн.: Лег. и пищ. пром-сть, 1982.- 232 с.

3. Пупена О.М. Використання модифікованого методу UNIFAC для розрахунку паро-рідинної рівноваги при моделюванні процесів ректифікації у виробництві харчового етилового спирту / О.М. Пупена // Наукові праці Національного університету харчових технологій. – 2007, – №22. – С.61–63.