

П16 428/-  
МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

им. А. М. ГОРЬКОГО

На правах рукописи

М. С. П А Н Ч Е Н К О

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ  
СОРЕБЦИОННЫХ И КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К РЕШЕНИЮ НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧ  
ВНУТРЕННЕГО МАССОПЕРЕНОСА В ДИСПЕРСНЫХ ТЕЛАХ  
/специальность 054 - молекулярная физика/

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

К И Е В - 1969

НБ НПУ  
імені М.П. Драгоманова



100313625

Работа выполнена на кафедре физики Киевского государственного педагогического института им. А. М. Горького

Научный руководитель - кандидат физико-математических наук, доцент В. П. Дуценко

Официальные оппоненты:

1. Доктор технических наук, профессор Н.В. Чураев

2. Кандидат физико-математических наук, доцент

В.Н. Олейников

Внешняя рецензия -

Институт технической теплофизики АН УССР.

Автореферат разослан "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1969 г.

Защита диссертации состоится "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 1969 г.

на Ученом Совете физико-математического факультета  
в Киевском государственном педагогическом институте  
им. А. М. Горького /Киев, Бульвар Шевченко 22/24/

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института

## ВВЕДЕНИЕ

В различных отраслях народного хозяйства широко используются процессы гидро- и гигротермической обработки дисперсных тел, как составные, а иногда и основные части в технологических циклах при производстве различных продуктов и промышленных изделий. Происходящие при этом процессы фазовых превращений влаги и изменения структурно-механических и др. свойств дисперсных тел сопровождаются энергетическими эффектами — выделением или поглощением различных количеств тепла.

Наиболее глубокие изменения структурно-механических, технологических, биохимических и др. свойств дисперсных тел, а также состояния влаги удерживаемой ими, наблюдаются в области гигроскопического состояния. Последнее обстоятельство является очень важным, например, при глубокой сушке, длительном хранении, выборе способов дальней транспортировки изделий, в подавляющем большинстве представляющих собой влажные дисперсные системы, удерживающие значительные количества влаги различных форм связи с твердым скелетом их.

Современный уровень науки и техники выдвигает вопрос об управлении свойствами дисперсных тел с целью получения продукции с заранее заданными качествами, а поэтому первоочередными задачами научно-исследовательских работ в области тепло- и массопереноса являются разработка и внедрение в народное хозяйство новых эффективных методов обработки дисперсных тел.

Процессы переноса влаги внутри дисперсных тел обуславливают качество их при термовлажностной обработке. В свете этого факта, исследование величин коэффициентов внутреннего массопереноса

во влажных дисперсных телах является важной и актуальной задачей теории и практики массо- и теплопереноса. Знание этих зависимостей позволяет разрешить вопросы интенсификации процессов термовлажностной обработки различных материалов и является основой для расчета, регулирования и автоматизации этих процессов.

Несмотря на все увеличивающееся число исследований внутреннего массопереноса в дисперсных телах, влияние на эти процессы таких характеристик влажных систем как физико-химическая природа, пористая структура твердой фазы, энергетическая неоднородность ее поверхности, формы и величины энергии связи влаги, а также влияние температуры освещено еще недостаточно. Имеющиеся в литературе сведения на этот счет носят отрывочный, несистематический, зачастую противоречивый характер. Они не всегда подлежат проверке из-за отсутствия описания необходимого комплекса условий опытов, а поэтому нуждаются в уточнении и систематизации.

Исследование этого комплекса вопросов и получаемые при этом результаты представляют также и значительный теоретический интерес, поскольку они могут быть использованы для дальнейшего развития молекулярной физики и термодинамики дисперсных систем.

Практика последних лет показала, что для этих целей с успехом можно использовать совместное применение сорбционного и калориметрического методов исследования.

Вышесказанное со всей очевидностью свидетельствует о важности, практической и теоретической ценности проведения исследований по энергетике гигротермических процессов, происходящих при контакте дисперсных тел с влагой, по получению зависимостей термодинамических параметров внутреннего массопереноса

от влагосодержания, температуры, пористой структуры, форм и энергии связи влаги с твердой фазой типичных дисперсных тел на основе сорбционных и калориметрических опытных данных.

Учитывая большое разнообразие имеющихся дисперсных тел, особенности их структурных характеристик и в связи с многообразием возможных сил, определяющих состояние влаги и механизм переноса ее в дисперсных телах, нам кажется целесообразным провести исследование выше перечисленных физических характеристик и их зависимостей на модельных, наиболее типичных образцах для данного вида дисперсных тел.

Исходя из этого, перед данной диссертационной работой были поставлены следующие задачи:

1. Выбор наиболее эффективных и простых в экспериментальном выполнении методов определения величин энергетических эффектов при фазовых превращениях воды в процессах увлажнения или обезвоживания дисперсных тел при различных температурах.

2. Выбор необходимых объектов исследования и определение водоудерживающих свойств и пористой структуры их как модельных дисперсных тел, а также получение дифференциальных термодинамических функций влаги, по-разному связанной с твердой фазой тел, в различных температурных условиях.

3. Осуществить расчет зависимостей коэффициентов внутреннего массопереноса модельных дисперсных тел от влагосодержания и температуры их на основе сорбционных и калориметрических исследований.

4. Используя экспериментальные данные, выяснить влияние физико-химической природы и пористой структуры выбранных тел.

формы связи влаги, а также температуры на дифференциальные термодинамические функции влаги, удерживаемой ими.

5. Определить влияние тех же факторов, а также вида переноса влаги /в виде пара или жидкости/ на характер изменения коэффициентов внутреннего массопереноса выбранных образцов дисперсных тел в области гигроскопического состояния их.

Диссертация состоит из введения, пяти глав и общих выводов, изложенных на 163 страницах машинописного текста.

Кроме того, работа содержит список цитированной литературы, 48 рисунков и приложения таблиц экспериментальных данных.

Экспериментальная часть работы выполнена в лаборатории теплофизики дисперсных и полимерных материалов кафедры физики Киевского государственного педагогического института им. А.М. Горького.

## I.

В первой главе работы по литературным данным рассмотрены основные свойства влажных дисперсных тел, методы исследования их пористой структуры, межмолекулярные взаимодействия при адсорбции молекул воды на поверхности дисперсных тел, основные формы и величины энергии связи влаги, методы определения этих величин, а также обосновывается использование метода термодинамических функций для описания состояния удерживаемой влаги и внутреннего массопереноса в дисперсных телах.

При выборе образцов исследования использовалось деление дисперсных тел по их коллоидно-физическим свойствам согласно общепринятой в теплофизике классификации А.В. Лыкова на три группы: капиллярнопористые, коллоидные и коллоидные капиллярнопористые.



Пористая структура влажных дисперсных тел определяется степенью дисперсности и взаимным расположением отдельных частиц тела.

Характеристики пористой структуры и большое число методов их определения обусловлены сложностью формы и размерами пор, а отсюда и трудностями, возникающими при их изучении. В качестве параметров пористой структуры мы использовали понятия общей пористости, эффективных размеров пор, дифференциальных и интегральных кривых распределения пор по эффективным размерам, удельной поверхности и др. В реферируемой работе указанные величины определялись с помощью структурно-сорбционного метода, предложенного М. М. Дубининым, А. В. Киселевым и их сотрудниками.

Силы, вызывающие физическую адсорбцию молекул воды на поверхности гидрофильных дисперсных тел, различаются, согласно представлений А. В. Думанского, А. В. Киселева и др., как неспецифические молекулярные силы Ван-дер-Ваальса при взаимодействии отдельной молекулы воды с поверхностью и специфические водородные силы связи при взаимодействии молекул воды с отдельными гидроксильными группами дисперсных тел. По литературным данным проведено оценку величины соответствующих энергетических эффектов и их температурной зависимости.

Как следует из работ советских ученых А. В. Лыкова, А. В. Думанского, Б. В. Дерягина, Ю. А. Кавказова, Н. В. Чураева, М. Ф. Казанского и других исследователей физико-химические, физико-механические, теплофизические, а также технологические свойства влажных дисперсных тел существенно зависят от формы связи и состояния удерживаемой телом влаги. В основу классификации форм связи влаги с дисперсными телами, согласно П. А. Робиндеру, был

положен термодинамический критерий оценки водоудерживающих свойств тела по величине энергии связи влаги с твердой фазой тела. При этом различали следующие категории поглощенной влаги: химически связанную влагу, адсорбционно-связанную влагу, капиллярно- и осмотически удерживаемую влагу. Здесь также приводится обзор литературы относительно измененных свойств поглощенной влаги различных форм связи по сравнению со свойствами свободной воды в объеме.

Для определения дифференциальных водоудерживающих свойств дисперсных тел по отношению к влаге разных форм связи из большого числа методов, предложенных в литературе, нами были выбраны тензметрический метод, методы теплот смачивания и индикатора по А. В. Думанскому, а также метод термограмм изотермической сушки по М. Ф. Казанскому. Наиболее надежным является тензметрический метод с использованием вакуумной сорбционной установки. Метод термограмм изотермической сушки тонких образцов дисперсных тел выгодно отличается от других известных методов тем, что этот метод является единственным кинетическим методом, позволяющим с достаточной точностью из одного опыта определить все формы связи и ее состояния в телах.

Примененный комплекс методов позволил осуществить надежное определение дифференциальных водоудерживающих свойств различных по своей пористой структуре и степени гидрофильности дисперсных тел в сравнительно широком температурном интервале.

Пользуясь методом термодинамических функций, можно установить общие закономерности механизма поглощения влаги дисперсными телами, а также получить сведения о состоянии удерживаемой ими влаги. Чтобы термодинамически описать состояние влаги при различных влагосодержаниях и температурах дисперсных тел были



использованы дифференциальные термодинамические функции: внутренняя и свободная энергии, энтропия удерживаемой влаги.

Показано, что отличие величин внутренней и свободной энергии, энтропии влаги в граничном слое от соответствующих величин внутри объемной фазы воды связано с существованием градиента поля молекулярных сил как в самой граничной фазе, так и при переходе от нее к объемной фазе. Нахождение разности этих величин применительно к характеристике удерживаемой влаги должно выполняться в условиях равновесия поверхностного слоя влаги с объемными фазами /водяной пар или свободная вода - дисперсное тело/. Эти условия являются обобщением условий гетерогенного равновесия системы, состоящей из однородных объемных фаз с наличием промежуточного неоднородного слоя между ними. Здесь не приведена система уравнений, определяющая изменение полной внутренней, свободной энергии и энтропии влаги при переходе определенного количества ее из свободного состояния в связанное. Найдена связь между дифференциальными термодинамическими функциями в условиях, когда дифференциальная внутренняя энергия представлена дифференциальной теплотой смачивания /адсорбции/ или приростом удельных теплот изотермического испарения влаги из дисперсных тел.

В процессе сушки влажных дисперсных тел одновременно реализуется несколько видов переноса. Молекулярная картина очень осложнена влиянием многих факторов. В силу этого, непосредственное изучение закономерностей внутреннего массопереноса с позиций молекулярно-кинетической теории связано с значительными трудностями.

Введение А. В. Дикова понятия экспериментального потенциала массопереноса, как определенной функции влагосодержания и температуры явилось первым и значительным шагом вперед в деле изучения термодинамики переноса влаги в дисперсных телах. По замечанию А. В. Дикова, эта попытка не лишена некоторых недостатков, на которые указано в этой главе.

Нами в качестве потенциала переноса в области гигроскопического состояния дисперсных тел было принято величину химического потенциала, равную по абсолютной величине дифференциальной свободной энергии влаги, удерживаемой дисперсными телами.

## II

Вторая глава посвящена описанию установок для исследования энергетических эффектов при увлажнении и обезвоживании дисперсных тел и определения дифференциальных водоудерживающих свойств их в различных температурных условиях.

В настоящее время в практике теплофизических измерений наиболее широко используют различных конструкций изотермические и адиабатические калориметры.

В соответствии с вышесказанным, в качестве экспериментальных средств были использованы вакуумные сорбционные весы типа Мак-Бена-Бакра, адиабатическая калориметрическая установка для определения теплот смачивания, которая принципиально не отличается от описанных в работах А. В. Думанского и Ф. Д. Овчаренко, изотермическая калориметрическая установка для определения удельных теплот испарения влаги из дисперсных тел, предложенная В. М. Казанским. Для исследования дифференциальных водоудерживающих свойств образцов использовались как данные по

изотермам сорбции и теплотам смачивания, так и данные, полученные с помощью установки для получения термограмм изотермической сушки и интерферометра ИТР-І.

Конструктивно усовершенствованные нами, для проведения опытов при температурах, превышающих комнатные, названные установки обеспечили получение достаточной степени точности и надежности, необходимые результаты для решения поставленных в диссертационной работе задач.

Примененный способ термостатирования вакуумных сорбционных весов дал возможность получить изотермы сорбции в температурном интервале 293-333°K. Точность взвешивания в этих условиях на каждой из девяти пружин при наблюдения за изменением длины их с помощью микрокатетометра КМ-6 оказалась в пределах  $0,7-1 \cdot 10^{-6}$  н.

Определение интегральных и парциальных теплот смачивания всех исследованных объектов для каждой температуры проводилось минимум при пятикратном повторении опытов. Погрешность их получения при обработке экспериментальных данных по методу наименьших квадратов оказалась не больше 2-4 % для разных образцов.

Относительная ошибка в определении удельных теплот изотермического испарения влаги из дисперсных тел находилась в пределах 2-3 % в зависимости от объекта исследования и температурных условий опыта.

### III

В третьей главе диссертации дано описание выбранных для исследования образцов дисперсных тел, приведены их физико-хи-

мические, структурно-геометрические и структурно-сорбционные характеристики, а также дифференциальные водоудерживающие свойства, обсуждены и способы приготовления образцов к опытам.

Среди большого разнообразия дисперсных тел необходимо было отобрать небольшое количество образцов, которые по их пористой структуре, коллоидно-физическим и водоудерживающим свойствам были бы наиболее типичными /модельными/ для основных групп дисперсных тел.

В качестве модельных капиллярнопористых тел с жесткой пористой структурой были выбраны четыре типа силикагелей, которые достаточно полно представляют эталонный ряд сорбентов состава

$\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  : КСК-2 /однороднокрупнопористый/, КСС-4 /однородно-посреднанпористый/, КСМ-5 /однородно-мелкопористый/ и 5-А /одно-родноультрапористый/.

Группу коллоидных капиллярнопористых тел представляли два образца глин - Пыжевский бентонит и Глуховецкий каолин и природные полимеры - целлюлоза /обеззоленная белая сульфитная целлюлоза, взятая в виде фильтрованной бумаги ГОСТ 7246-54 ТУ МП РСФСР № 304-64 размолотой до  $37^\circ\text{P}$ / и нативный картофельный крахмал. Последний по ряду признаков можно отнести и к коллоидным телам.

Для некоторых образцов пористая структура и водоудерживающие свойства хорошо изучены различными взаимонезависимыми методами и представлены в литературе. Для остальных тел аналогичные характеристики определены впервые.

При выборе объектов исследования учитывалось как научное, так и народнохозяйственное значение их изучения.

По данным электронно-микроскопических, рентгеновских и сорбционных исследований ряда авторов скелет силикагелей образован сферическими частицами - глобулами, сросшимися между собой в местах контакта.

Зазоры между глобулами образуют поры. Мелкопористые силикагели состоят из небольших частиц с плотной упаковкой, а крупнопористые - из частиц большего размера с более рыхлой упаковкой.

Работами А. В. Киселева, С. П. Еданова и др. установлена зависимость объема, а также формы пор от координационного числа /плотности упаковки/ и размеров образующих частиц.

По изотермам сорбции и вычисленным значениям координационных чисел для каждого силикагеля мы сделали вывод, что для силикагеля 5-А наиболее характерны представления о бутылкообразных формах пор, а КСК-2 имеет близкие к цилиндрическим поры. Силикагели КСМ-5 и КСС-4 имеют поры, форма которых имеет переходной характер.

Для всех силикагелей связывание влаги в основном происходит по механизму водородных связей гидроксильными группами, расположенными на поверхности глобул и <sup>при</sup> капиллярной конденсации влаги. Указанная пористая структура силикагелей при достаточной толщине пленки адсорбционно-связанной влаги с необходимостью вызывает капиллярно-конденсационный гистерезис.

Приводятся полученные интегральные и дифференциальные кривые распределения пор по эффективным размерам. Из них следует, что все образцы силикагелей являются однороднопористыми с преимущественными значениями наиболее вероятных размеров пор -

12, 13, 20 и  $41 \cdot 10^{-10}$  м, соответственно, для силикагелей 5-А, КСМ-5, КСС-4 и КСК-2.

Определены также предельный сорбционный объем пор, объем микропор, объем переходных пор, удельные поверхности и радиусы шаровидных частиц-глобул, дифференциальные водоудерживающие свойства силикагелей и др.

При выборе образцов глин для проведения исследований мы руководствовались стремлением подобрать минералы, резко отличающиеся как по своей кристаллической структуре, так и по адсорбционно-структурным, водоудерживающим свойствам. Это позволило оценить влияние кристаллической структуры на сорбционные свойства образцов глин, на характер взаимодействия воды с поверхностью и изменения их пористой структуры с изменением влагосодержания в процессах увлажнения или сушки. Здесь же приводятся результаты исследований минералогического, химического, гранулометрического состава, структурно-сорбционных характеристик, дифференциальных водоудерживающих свойств, выбранных образцов глин.

Поры в таких дисперсных системах представляются как элементарные пространства произвольной формы, ограниченные как образованиями из совокупности первичных частиц, так и самими первичными частицами.

В Глуховецком каолине слабо гидрофильные частицы /гораздо большие по размерам, чем частицы Пыжевского бентонита/ сцеплены между собой через тонкие прослойки воды преимущественно по углам и ребрам и образуют систему пор размеров больших  $10^{-7}$  м. Размеры преобладающих пор в Пыжевском бентоните составляют



величины порядка  $10 - 15 \cdot 10^{-10}$  м.

Поглощение влаги глинами обусловлено действием как адсорбционных и капиллярных, так и осмотических сил связи. Адсорбционное взаимодействие твердой фазы глин с водой может быть объяснено проявлением водородной связи между гидроксильной и кислородной поверхностью минералов и молекулами воды, а также гидратацией обменных ионов.

Выбор в качестве объектов исследования природных полимеров - нативного картофельного крахмала и целлюлозы обусловлен желанием сравнить взаимодействие с водой их и силикагелей.

Как силикагели, так и природные полимеры при адсорбционном взаимодействии связывают влагу в основном за счет гидроксильных групп силами водородной связи. Различие между ними заключается в химической природе и физических свойствах.

С другой стороны, такой выбор преследовал и самостоятельную цель в смысле того, что хотя и целлюлоза, и крахмал принадлежат к одному классу органических полимеров, состав которых соответствует формуле  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ , строение их различное.

Образцы для опытов готовились следующим образом: очищались от механических и водорастворимых примесей методом седиментометрии, затем высушивались при  $383^{\circ}\text{K}$  до постоянного веса. Во избежание клейстеризации крахмала и структурных изменений целлюлозы, последние сушились сначала соответственно при  $312$  и  $333^{\circ}\text{K}$ , а затем при  $383^{\circ}\text{K}$ . После высушивания глины и крахмал растирались в фарфоровой ступке и фракционировались просеиванием через сито /  $d \leq 0,25 \cdot 10^{-3}$  м/. Силикагели были взяты фракцией  $0,25 \leq d \leq 0,5 \cdot 10^{-3}$  м. Увлажнение образцов в области гигроскопического состояния производилось в сорбционной установке, а также в эксикаторах при различных относительных влаж-

ностях воздуха. Для увлажнения образцов выше максимального гигроскопического влагосодержания использовали пульверизатор с одновременным интенсивным перемешиванием для равномерного увлажнения. Затем порошок в кюветах заливался с избытком дистиллированной водой в течении 48-50 часов. Согласно известных работ по кинетике набухания, такое время и условия выдерживания образцов, обеспечивало полное их набухание.

#### IV

В четвертой главе рассматриваются результаты сорбционных и калориметрических исследований при увлажнении и сушке выбранных образцов дисперсных тел.

Дифференциальные водоудерживающие свойства объектов исследования и их зависимости от температуры, полученные с помощью термограмм сушки и изотерм сорбции при различных температурах, использованы как для объяснения сужения, а для некоторых образцов и полного исчезновения с повышением температуры петли сорбционного гистерезиса, так и для анализа зависимостей коэффициентов внутреннего массопереноса от влагосодержания и температуры.

Примененная методика исследований позволила обнаружить незначительную температурную зависимость влагоудерживающих свойств в области адсорбционно связанной влаги только для тонкопористых силикагелей 5-А и КСМ-5. В порядке увеличения степени гидрофильности силикагели образуют следующий ряд: 5-А, КСМ-5, КСС-4, КСК-2.

Все силикагели обладают значительной энергетической неоднородностью поверхности. Последняя тем более значительна, чем тоньше поры образца.

Показано, что энергетический характер связывания влаги исследованными силикагелями принципиально одинаков, но все же

различается по величине теплот смачивания на разных этапах увлажнения. Это связано с особенностями пористой структуры силикагелей.

С увеличением температуры, в отличие от силикагелей и Глуховецкого каолина, теплоты смачивания Пичевского бентонита и природных полимеров уменьшаются более значительно, что объясняется эластичностью кристаллической решетки частиц монтмориллонита и структурными изменениями, происходящими в картофельном крахмале и целлюлозе под воздействием тепла и влаги.

Характер взаимодействия дисперсных тел с водой наиболее ярко отображается на кривых зависимости величин дифференциальных термодинамических функций влаги от влагосодержания и температуры, полученных на основе совместного применения калориметрического и сорбционного методов исследования.

По величинам дифференциальных внутренней и свободной энергии связи влаги силикагели можно расположить в следующей последовательности: 5-А, КСМ-5, КСС-4, КСК-2, т.е. в области гигроскопического состояния тел величины  $\Delta U_u$  и  $\Delta F_u$  при фиксированных влагосодержаниях и температуре тем больше, чем тоньше пористая структура образцов.

Для Пичевского бентонита и природных полимеров также обнаружен характерный для высокогидрофильных дисперсных тел ход дифференциальных кривых  $\Delta U_u(u)$  и  $\Delta F_u(u)$ . Величины  $\Delta U_u$  для Пичевского бентонита и картофельного крахмала в области влаги монотонно более высокие, чем для силикагелей при одних и тех же влагосодержаниях. Очевидно, это связано как с большим количеством адсорбционных центров, так и с большей их энергетической ценностью в этих образцах по сравнению с силикагелями. Величины  $\Delta U_u$  и  $\Delta F_u$  для Глуховецкого каолина, имеющего "жесткую" кристаллическую решетку, незначительные.

На основе полученных данных были рассчитаны величины дифференциальных энтропий, удерживаемой образцами влаги,  $\Delta S_u$  и отношение прироста удельных теплот испарения влаги к величинам удельных теплот испарения свободной влаги  $\frac{\Delta L}{L}$  при данной температуре. В результате анализа кривых зависимостей  $\Delta u_u(u)$ ,  $\Delta F_u(u)$ ,  $\Delta S_u(u)$  и  $\frac{\Delta L}{L}(u)$  подтвержден вывод Б.В. Дерягина, А. В. Думанского и других исследователей о том, что удерживаемая дисперсными телами влага по своим термодинамическим свойствам отличается от свободной воды в объеме и является новой фазой, характеризующейся упорядоченным расположением молекул воды на поверхности тел. Наиболее отчетливо эти изменения наблюдаются для влаги, удерживаемой наиболее тонкопористыми дисперсными телами.

Из кривых  $\frac{T \Delta S}{\Delta L}(u)$  следует, что для адсорбционно связанной влаги характерна энергетическая связь, а для капиллярно связанной наблюдается увеличение доли энтропийной связи.

С повышением температуры при фиксированном влагосодержании силикагелей в области адсорбционно-связанной влаги величина  $\Delta u_u$  заметно уменьшается только для наиболее тонкопористых образцов 5-А и КСМ-5. Более значительно уменьшаются величины  $\Delta u_u$  при тех же условиях для Пыжевского бентонита и природных полимеров, что, очевидно, следует увязывать с фактом изменения /нарушения/ первичной структуры этих образцов при увлажнении или сушке в условиях более высоких температур.

Величины  $\Delta F_u$  и величины удельных теплот испарения удерживаемой влаги с повышением температуры всех исследованных образцов уменьшаются независимо от формы связи влаги.

Величины  $\Delta S_u$  с ростом температуры для силикагелей мало изменяются, особенно в области монослоя, тогда как для

остальных образцов дисперсных тел они уменьшаются.

У

В пятой главе на основе термодинамики необратимых процессов, фундаментальных работ А.В. Лыкова и других авторов кратко рассмотрены основные законы и коэффициенты массопереноса, а также приведен обзор теоретических и экспериментальных работ по изучению механизма молекулярно-молярного переноса влаги в типичных дисперсных телах.

Здесь приводятся также результаты расчета на основе сорбционных и калориметрических данных зависимости коэффициентов внутреннего массопереноса в исследованных образцах дисперсных тел от влагосодержания и температуры с учетом различия форм и величины энергии связи влаги и видов переноса ее.

Как следует из работ А. В. Лыкова, Б. В. Дерягина, С.В. Нерпина и Н. В. Чураева, перенос влаги в виде пара или жидкости в дисперсных телах, в основном, определяется формами связи ее с твердой фазой тел и особенностями их пористой структуры, а также условиями взаимодействия с окружающей средой.

Существование сингулярных точек на кривых, выражающих зависимость коэффициентов внутреннего массопереноса от влагосодержания объясняется как сменой форм связи влаги, так и механизма переноса.

Величина температурного коэффициента химического потенциала массопереноса  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_u$  зависит от влагосодержания образцов и температуры. С повышением температуры силликагелей величина  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_u$  при  $u = const$  мало зависит от температуры, тогда как для всех остальных исследованных образцов величина  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_u$  уменьшается. С повышением влагосодержания их, величина  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_u$  также уменьшается.

Из расположения кривых зависимости удельной изотермической массоемкости от влагосодержания и температуры  $C_m(u, T)$  образцов сделан вывод, что величина  $C_m$  в области влагосодержаний мономолекулярной адсорбции почти не зависит от температуры. В области влаги полимолекулярной адсорбции и влаги капиллярной конденсации величины  $C_m$  уменьшаются с ростом температуры.

Кривые  $C_m(u)$  при  $T = \text{const}$  для всех образцов имеют форму характерную для типичных дисперсных тел. Увеличиваясь с влагосодержанием /наиболее резкое возрастание наблюдается в области адсорбционно-связанной влаги/, величина  $C_m$  достигает максимума при влагосодержании примерно соответствующем границе между адсорбционно-связанной влагой и влагой микрокапилляров. С дальнейшим увеличением влагосодержания величина  $C_m$  уменьшается. Такое изменение величины  $C_m$  от влагосодержания наиболее характерно для силикагелей. Здесь же высказано суждение относительно причин подобного хода кривых  $C_m(u)$ .

Для анализа кинетики взаимосвязанных процессов массо- и теплопереноса во влажных дисперсных телах важной массообменной характеристикой является термоградиентный коэффициент  $\delta$  который рассчитывался нами на основании формулы  $\delta = C_m \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_u$ . Общий характер изменения кривой зависимости коэффициента  $\delta$  от влагосодержания для исследованных дисперсных тел примерно одинаков. В области адсорбционно-связанной влаги последняя перемещается в основном в виде пара /термодиффузия адсорбционно-связанной влаги/ и величина термоградиентного коэффициента увеличивается, достигая максимального значения примерно на границе между адсорбционно-связанной влагой и влагой капиллярной конденсации. Уменьшение термоградиентного коэффициента в области влаги капиллярной конденсации, где она движется преимущественно в виде жидкости /термовлагопроводность микрокапиллярной жид-



кости/ может быть объяснено наличием в микрокапиллярах задержанного воздуха.

Описанный ход кривых  $\delta(u)$  наиболее характерен для силикагелей.

С повышением температуры величина  $\delta$  уменьшается, а максимум кривых  $\delta(u)$  смещается в сторону меньших влагосодержаний. В области влаги мономолекулярной адсорбции силикагелей изменение величины  $\delta$  с повышением температуры крайне незначительное.

Интересно отметить, что значение коэффициентов  $\delta$  для силикагелей зависит от их пористой структуры и вместе с тем при одинаковых влагосодержаниях с остальными образцами величины их для силикагелей превышают величины  $\delta$  для глины и природных полимеров.

Располагая структурно-сорбционными данными силикагелей, мы на основе известных соотношений, предложенных в работах А. В. Лыкова, рассчитали зависимости коэффициента влагопроводности  $\lambda_{тп}$  при переносе влаги в виде пара, а также коэффициенты диффузии влаги  $a_{тп}$ ,  $a_{тж}$  и  $a_t$  где индексы "тп" и "тж" относятся, соответственно, к переносу влаги только в виде пара или в виде жидкости, а индекс "т" характеризует совместный перенос влаги.

Ход кривых  $\lambda_{тп}(u)$  и  $a_t(u)$  в общем не отличается от таковых для типичных капиллярнопористых тел. Значения  $\lambda_{тп}$  и  $a_t$  при фиксированных равных влагосодержаниях в значительной степени определяются пористой структурой силикагелей. Чем более тонкие поры имеет силикагель, тем меньше значения  $\lambda_{тп}$  и  $a_t$  для него. Вместе с тем, характер изменения коэффициентов  $\lambda_{тп}$  и  $a_t$  от влагосодержания определяется также формой связи влаги с образцами.

В области влаги мономолекулярной адсорбции в микропорах

образцов присутствует относительно большое количество воздуха, которое препятствует перемещению потока пара. В связи с этим, коэффициент  $\lambda_{мп}$  в этой области влагосодержаний увеличивается незначительно. С дальнейшим повышением влагосодержания коэффициент  $\lambda_{мп}$  почти линейно возрастает до значений максимального гигроскопического влагосодержания каждого из силикагелей.

С повышением температуры величина коэффициента  $\lambda_{мп}$  увеличивается.

При влагосодержаниях для всех исследованных силикагелей, примерно соответствующих влаге мономолекулярной адсорбции, значения коэффициентов  $a_{мп}$  и  $a_m$  резко увеличиваются, достигая определенного для каждого образца максимума. Начиная от влагосодержаний силикагелей, соответствующих влаге мономолекулярной адсорбции, и до влагосодержаний, равных количеству адсорбционно-связанной влаги, значения  $a_{мп}$  и  $a_m$  уменьшаются. Видимо, это связано с тем, что в данной области влагосодержаний перенос в виде пара в общем потоке влаги уменьшается, а перенос в виде жидкости еще недостаточно интенсивный, на что указывают малые величины коэффициентов  $a_{тж}$ . Начиная с влагосодержаний, соответствующих для всех силикагелей количеству адсорбционно-связанной влаги, величины  $a_{мп}$  остаются почти постоянными и незначительными по величине, тогда как коэффициенты  $a_m$  несколько возрастают за счет увеличения значений  $a_{тж}$ . При влагосодержаниях, близких к максимальным гигроскопическим, коэффициенты  $a_{мп}$ ,  $a_{тж}$  и  $a_m$  значительно возрастают. Вероятно, при больших влагосодержаниях силикагели являются менее инерционными по отношению развития полей влагосодержания, как за счет интенсификации пленочного переноса влаги, так и за счет увеличения общего количества пара в переходных порах.

Для всех исследованных силикагелей с ростом температуры

от 293 до 313°K значения коэффициентов  $A_{мп}$ ,  $A_{мж}$  и  $A_m$  возрастают, но общий ход кривых  $A_{мп}(U)$ ,  $A_{мж}(U)$  и  $A_m(U)$  остается почти неизменным. Кривые  $A_{мп}(U)$  и  $A_m(U)$  расположены примерно эквидистантно. Показатель степени  $n$  в формуле температурной зависимости коэффициента диффузии влаги  $A_{m_2} = A_{m_1} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^n$  для всех силикагелей в гигроскопической области влагосодержаний находится в пределах от 7 до 13. С увеличением размеров преобладающих пор образца значение  $n$  увеличивается.

Расчетные величины  $A_m$  во всей области гигроскопических влагосодержаний силикагелей совпадают с таковыми, полученными по методу нестационарного потока влаги по А.В. Ликову.

Таким образом, на основании полученных результатов установлено, что все коэффициенты внутреннего массопереноса дисперсных тел зависят не только от величины влагосодержания и температуры, но и в значительной степени определяются различием форм связи поглощенной влаги, а также пористой структурой тел и видом переноса влаги.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Внесены важные изменения в лабораторные установки для экспериментального определения энергетических эффектов при фазовых превращениях влаги в процессах увлажнения и сушки дисперсных тел, что позволяет производить измерения в сравнительно широком интервале влагосодержаний и температур.

2. Проведено исследование форм и видов связи влаги с исследованными телами при различных температурах с помощью четырех независимых методов /изотермы сорбции, теплоты смачивания, индикаторный и термограммы изотермической сушки/ с целью анализа

зависимости коэффициентов внутреннего массопереноса от влагосодержания и температуры в связи с учетом влияния форм связи влаги.

3. На основе опытных данных рассчитаны структурно-геометрические и структурно-сорбционные характеристики образцов дисперсных тел.

4. Определены дифференциальные термодинамические функции удерживаемой влаги при различных влагосодержаниях и температурах образцов, выяснено влияние на величины их физико-химической природы и пористой структуры выбранных модельных дисперсных тел. При этом подтвержден вывод ряда исследователей о том, что удерживаемая дисперсными телами влага по своим термодинамическим свойствам отличается от свободной воды в объеме и является новой фазой, характеризующейся более упорядоченным расположением молекул.

5. На основе сорбционных и калориметрических данных рассчитаны и сравнены с опытными коэффициенты внутреннего массопереноса  $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_u$ ,  $S_m$ ,  $\delta$ ,  $\lambda_{m1}$ ,  $A_{m1}$ ,  $A_{m2}$  и  $A_m$  для типичных /модельных/ дисперсных тел.

6. Выяснена зависимость их от влагосодержания, температуры, пористой структуры, форм связи влаги с исследованными телами и вида переноса ее.

7. При анализе результатов исследования обсужден механизм внутреннего переноса влаги в дисперсных телах.

8. Полученные результаты представляют возможность провести оценку величины и направления потока влаги в процессе сушки влажных дисперсных тел, что может быть положено в основу при разработке новых высокотемпературных методов сушки в народном хозяйстве страны.

9. Подтверждена важность расширения сорбционных и калориметрических исследований при различных температурах для решения ряда важных задач теории и практики внутреннего массопереноса в дисперсных системах.

Основные результаты работы были доложены на Сессии Научного Совета АН УССР по проблеме "Высокотемпературная теплофизика" /10-12.XI.1966 г. Киев/, на 3-ем Всесоюзном совещании по тепло - и массообмену /14 - 17.V.1968 г. Минск/, на Всесоюзной мевузовской научной конференции по новым физическим методам обработки пищевых продуктов /25 - 28.IX.1968 г. Воронеж/, на научно-теоретической конференции вузов г.Ровно, посвященной 50-летию Великой Октябрьской социалистической революции /20 - 21.X.1967 г./, на научных конференциях Киевского госпединститута им. А. М. Горького и Ровенского госпединститута им. Д. З. Мануильского /1966-1968 гг/, а также опубликованы в следующих печатных работах:

1. Душенко В. П., Панченко М. С., Бельдид В. В. Определение удельных теплот испарения влаги из коллоидных материалов. Изв. вузов. Пищевая технология, 5, 145, 1966.

2. Dushchenko V.P., Panchenko M.S. and Bel'did V.V. Determination of specific heat of moisture evaporation from colloid materials. Abstracts for the advancement of industrial utilisation of wheat. Number 5. April 1967. College of engineering research division. Washington state university.

3. Душенко В. П., Панченко М. С., Дьяченко С. Ф., Бельдид В. В., Байджанов Х. Б. Совместное применение сорбционного и калориметрического методов исследования для решения отдельных задач массо- и теплопереноса в капиллярнопористых телах. Сб. "Тепло- и массоперенос" т.6, Минск, 1968.

4. Душенко В. П., Панченко М. С., Романовский И. А., Сли-

някова И. Б. О взаимодействии влаги с модельными капиллярнопористыми гидрофильными материалами. ИЖ, 15, 4, 653, 1968.

5. Панченко М. С., Дуценко В. П., Бельдй В. В. Теплоти випаровування вологи з деяких колоїдних капілярнопористих речовин. Тези доповідей звітно=наукової конференції КДПІ ім.Горького, 1966.

6. Панченко М. С., Дяченко С.Ф. Про деякі аспекти використання сорбційних і калориметричних досліджень для окремих задач тепло- і масопереносу в дисперсних речовинах. Тези доповідей звітно=наукової конференції КДПІ ім. Горького, 1967.

7. Дуценко В. П., Панченко М. С., Бельдй В. В. , Лесной И. П., Плотницкий Б. Ф. О гидрофильности некоторых дисперсных пищевых продуктов. Тезисы докладов на Всесоюзной межвузовской научной конференции по новым физическим методам обработки пищевых продуктов. Воронеж, 1968.

8. Дуценко В. П., Панченко М. С., Дяченко С. Ф. О некоторых аспектах температурной зависимости сорбции водяных паров капиллярнопористыми телами. ИЖ 16, I, 67, 1969.