

B29

P-P

326/-

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР
КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им. А.М. ГОРЬКОГО

Р.И. ВЕНЕДИКТОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННО-ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ
ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

326 (рукоп)

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

Киев - 1966

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова



100310837

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР
КЛIEВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. А.М.ГОРЬКОГО

Р.И. ВЕНЕДИКТОВА

53

Вене

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННО-ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ
СИСТЕМ.

Автореферат диссертации на соискание ученой
степени кандидата физико-математических
наук

Научный руководитель -
кандидат технических наук Н.М.РУДНИЙ

г.Киев - 1966 г.

КИЕВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
им. А.М.ГОРЬКОГО

Киев, бульвар Шевченко 22/24

Направляем Вам для ознакомления автореферат диссертации
Венедиктовой Р.И., представленной на соискание ученой
степени кандидата физико-математических наук.

Работа выполнена в лаборатории № 84 Института автоматики Мини-
стерства приборостроения, средств автоматизации и систем
управления СССР, г.Киев, и на кафедре физики Киевского Го-
сударственного педагогического института им. А.М.Горького.

Решением ученого совета Киевского Государственного педагоги-
ческого института им. А.М.Горького официальными оппонентами
назначены:

1. Доктор технических наук, профессор В.Н.Стабников
2. Кандидат физико-математических наук, доцент А.Ф.Мигляченко

Автореферат разослан "16" мая 1966 г.

Защита диссертации состоится "17" июня 1966 г.

в Киевском государственном педагогическом институте им. А.М.Горь-
кого (Киев, бульвар Шевченко 22/24).

Реферлируемая работа представляет собой теоретическое и экспериментальное исследование экстракционно-электрического метода определения влагосодержания дисперсных материалов. Основное внимание в работе уделено исследованию законов массопереноса, имеющих место при экстрагировании, и разработке на их основе экспресс-метода определения влагосодержания сыпучих материалов и скоростного метода, позволяющего получать из одного опыта дифференциальные влагосодержания, соответствующие разным формам связи влаги с дисперсным материалом.

В современной науке и технике измерение влагосодержания дисперсных материала представляет собой очень важную и часто встречающуюся в практике задачу.

Материалы, используемые в народном хозяйстве в качестве сырья или основного продукта, в большинстве своем являются дисперсными пористыми телами, удерживающими значительное количество влаги, по-разному связанной с твердой фазой.

Свойства дисперсных материалов в значительной степени зависят от содержания в них воды. Особенно сказывается наличие воды на структурно-механических и электрических свойствах дисперсных тел. Свободная вода в материале резко уменьшает его электроизоляционные свойства, в то время как адсорбционно-связанная вода влияет на эти свойства значительно меньше. Присутствие свободной воды изменяет механическую прочность материала и т.д.

Следовательно, одной из основных задач получения высококачественных электроизоляционных, строительных и других материалов является возможность уменьшить количество свободной воды в них, сохранив некоторое количество адсорбционно-связанной влаги, удаление которой не всегда энергетически выгодно. Во многих случаях

удаление адсорбционно-связанной воды даже вредно: пищевые продукты становятся хрупкими, зерно терлет всхожесть и т.д. В других случаях требуется удаление даже небольших количеств влаги, которая ухудшает качество продукта. Это относится в первую очередь к некоторым видам химического сырья, твердого топлива, наполнителей. При приготовлении формовочной смеси, агломерационной и угольной шихты, наоборот, необходимо присутствие определенного количества свободной влаги, которое обеспечивает пластические свойства материала, его коксуемость. Ясно, что во многих процессах изготовления сырья или основных продуктов необходимо уметь быстро и с достаточной точностью определять влагосодержание материала.

Большинство приборов, предназначенных для этой цели, основано на электрофизических методах, связанных с измерением электрических, теплофизических, оптических и других характеристик влажного вещества. Эти параметры, как правило, зависят не только от влагосодержания, но также и от других факторов: формы связи влаги с материалом, распределения влаги внутри материала, наличия растворимых в воде примесей, температуры материала, его гранулометрического состава, плотности и т.д. Все это значительно усложняет измерения, и неудивительно, что до настоящего времени не существует универсального влагомерного устройства большой точности. Все известные влагомеры применимы лишь для отдельных видов материалов и обладают сравнительно малой точностью.

Из анализа литературных данных, теоретического и экспериментального исследования следует, как показано в реферируемой работе, что экстракционно-электрический метод, основанный на переносе влаги во вспомогательную среду с последующим измерением ее влагосодержания, лишен многих перечисленных выше недостатков и

может быть рекомендован в качестве основы для универсального влагомерного устройства. Универсальность его основана на том, что все разнообразные формы связи влаги с материалом в данном методе заменяются единой формой связи между водой и соответствующим образом выбранной вспомогательной средой.

До последнего времени экстракционные методы мало применялись для измерения влагосодержания. Это объясняется как недостаточной информацией о законах массопереноса при экстрагировании воды из капиллярнопористых коллоидных материалов, так и сравнительной сложностью метода, его продолжительностью. Не существовало единых критериев выбора вспомогательной среды (растворителя), определения времени экстрагирования; не было уверенности в возможности экстрагирования влаги разных форм связи.

Применение термодинамики необратимых процессов к нестационарным процессам открыло широкую возможность в исследовании явлений массопереноса при экстрагировании. Приложение этой теории к явлениям переноса влаги из типичных капиллярнопористых коллоидных тел во внешнюю вспомогательную среду разрешило установить такие критерии и обосновать применимость экстракционно-электрического метода для определения влагосодержания дисперсных материалов.

I

Кроме краткого обзора литературы о природе взаимодействия воды с дисперсным материалом и методах определения связанной воды, первая глава содержит следующие сведения:

- а) классификацию форм связи влаги с материалом, предложенную А.П.Ребиндером и обоснованную А.В.Лыковым и его учениками;
- б) описание метода определения форм связи влаги с материалом, разработанного М.Ф.Казанским, применение метода в данной работе;

- в) классификация и сравнительный анализ методов измерения влагосодержания дисперсных материалов, выяснение особенностей и преимуществ метода определения влагосодержания с переносом влаги во вспомогательную среду (метод экстрагирования);
- г) обоснование выбора метода определения влагосодержания вспомогательной среды (органического растворителя) и описание результатов проведенных исследований.

В физико-химической термодинамике в зависимости от величины энергии взаимодействия молекул воды с дисперсной фазой различают четыре формы связи воды с веществом: это химически связанная вода, адсорбционно-связанная вода, капиллярно-связанная вода и осмотически связанная вода. Наиболее интенсивной является химическая форма связи, при которой вода связывается в виде гидроксильных ионов или образует молекулярные соединения типа кристаллогидратов.

Адсорбционно-связанная вода соответствует в основном мономолекулярному слою. Причиной образования этого вида связи является некомпенсированное молекулярное силовое поле. Свойства воды при этом существенно изменяются: она не растворяет хорошо растворимые в свободной воде вещества, замерзает при температуре ниже 0°C , имеет диэлектрическую проницаемость, отличную от 81, пониженную электропроводность. Плотность адсорбционно-связанной воды несколько больше, чем у свободной, что указывает на существование добавочного молекулярного давления.

По мере удаления молекул воды от поверхности твердого тела интенсивность связи падает и свойства связанной воды приближаются к свойствам свободной.

Вода капиллярно-связанная и осмотически связанная при наименьшей энергии связи обладает свойствами свободной воды.

Таким образом, вода, находящаяся в материале, имеет различные свойства в зависимости от формы ее связи с материалом и сама значительно влияет на свойства последнего.

В реферируемой работе дается критический анализ известных методов определения форм связи влаги с материалом и указывается на то, что наиболее приемлемым для наших целей является метод термограмм сушки, обладающий сравнительно хорошей точностью и разрешающий из одного опыта определять значение всех дифференциальных влагосодержаний. В этой части главы приводится описание установки для получения термограмм сушки. Установка отличается от ранее описанных только большей точностью поддержания температуры в сушильной камере, особенно к концу процесса сушки, что достигается за счет вынесенного наружу жидкостного ультрагермостата. Результаты обработки термограмм помещены в таблице I в графах 8, 9, 10.

Во второй части главы содержится обзор и анализ существующих методов определения влагосодержания. Детальный разбор этих методов приводится в работах М.А.Бердинера.

Известные методы определения влагосодержания делятся на прямые и косвенные. Прямые методы основаны на раздельном определении массы воды или сухого вещества после их разделения. К прямым методам относится весовой метод, дистилляционный метод, химические методы. Они разрешают определять влагосодержание материалов с точностью порядка $0,001 \pm 0,005$ кг/кг. Однако, они обладают рядом существенных недостатков, основными из которых являются большая продолжительность измерения и громоздкость аппаратуры.

Косвенные методы основаны на определении физико-химических характеристик влажного вещества, зависящих только от влагосодержания. Среди косвенных методов наибольшее распространение получили электрические методы. Практика показывает, что применение электрических методов разрешает значительно упростить и легко автоматизировать процесс определения влагосодержания. Однако они обладают серьезными недостатками: не всегда удается выбрать параметр, зависящий только от влагосодержания. Чаще всего этот параметр зависит от ряда побочных факторов и особенно от неравномерности распределения воды в материале и различия в формах ее связи. Поэтому косвенные методы обеспечивают необходимую простоту обычно за счет снижения точности измерения.

Выбранный для исследования экстракционный метод, основанный на экстрагировании воды органическим растворителем, свободен от недостатков, присущих прямым и косвенным методам.

Определение влагосодержания по этому методу основано на измерении количества влаги, перешедшей из дисперсного материала во вспомогательную среду, влагосодержание которой может быть определено различными методами.

В данной работе теоретически и экспериментально показано, что наилучший результат дает диэлектрический метод, основанный на определении диэлектрической проницаемости раствора с малыми диэлектрическими потерями. В качестве растворителя с малыми диэлектрическими потерями был избран η -диоксан.

В работе показано, что диэлектрическая проницаемость раствора вода - η -диоксан линейно зависит от влагосодержания и представляется формулой :

$$\epsilon = 2,09 + 31,7 W \quad 0 < W < 0,1 \frac{\text{г}}{\text{г}} \quad (1)$$

где W - влагосодержание раствора вода- N -диоксид.

II

Во второй главе диссертации рассматриваются некоторые вопросы теории массопереноса при экстрагировании. Теория массопереноса при экстрагировании и применение ее выводов для технологических процессов интенсивно разрабатываются в СССР П.А. Романковым и А.Г. Касаткиным и их учениками. Однако, до настоящего времени не существует законченной теории экстрагирования, хотя исследованию этих процессов посвящено много работ. Рекомендуемые исследователями уравнения часто носят эмпирический характер и потому применимы только для узкого предела гидродинамических условий. Решение уравнений при целом ряде дополнительных ограничений, основанные на классических физико-химических представлениях, значительно расходятся с экспериментальными данными. Эти решения не объясняют как значительного замедления процесса экстрагирования, так и наличия точек разрыва функции $\frac{\partial^2 E}{\partial E \partial \tau}$ в период падающей скорости экстрагирования. Под E понимают безразмерный симплекс концентраций $C(\tau)$, который определяется так:

$$E = \frac{C(\infty) - \bar{C}(\tau)}{C(\infty) - C(0)}$$

где $\bar{C}(\tau)$ - средняя концентрация,

τ - время.

Замедление диффузии по времени называют тормозным влиянием скелета вещества и пытаются объяснить кинетической неравноценностью пор твердого вещества; второму несоответствию, как нам известно, объяснение не давалось. В реферируемой работе сделана попытка получить решение краевой задачи, свободное от второго несоответствия. Это потребовало более глубокого анализа взаимодействия

между адсорбционными слоями в порах твердого вещества и жидкостным потоком.

В последнее время в теории экстрагирования стали применяться методы термодинамики необратимых процессов, согласно которым диффузию воды внутри дисперсной фазы можно описать уравнением:

$$\frac{\partial \mu_{1p}}{\partial t} = \frac{L_{1p}}{\rho \partial c_{1p} / \partial \mu_{1p}} \nabla^2 \mu_{1p} = D_p \nabla^2 \mu_{1p} \quad (2)$$

а условие на границе дисперсная частица - жидкостный поток может быть представлено массообменным условием третьего рода

$$\dot{J}_{1np} = \alpha_{1p} (\tilde{\mu}_{1ep} - \tilde{\mu}_{1pa}) \quad (3)$$

здесь μ_{1p} - химический потенциал воды, адсорбированной твердой фазой,

$\tilde{\mu}_{1ep}, \tilde{\mu}_{1pa}$ - приведенные химические потенциалы, равные разности химических потенциалов в данных и стандартных условиях;

L_{1p} - коэффициент проводимости массы,

D_p - коэффициент диффузии,

α_{1p} - коэффициент массообмена, рассчитанный на разность химических потенциалов;

\dot{J}_{1p} - нормальная составляющая вектора плотности потока массы компонента (вода), индексы p и ℓ указывают принадлежность величин дисперсному веществу жидкостному потоку, индекс Π обозначает, что значение параметра берется на границе раздела, индекс (I) обозначает номер компонента (вода).

При этом предполагается, что поры внутри частиц сравнительно плохо проницаемы для внешнего жидкостного потока, поэтому внутри твердого вещества не развивается больших флуктуаций концентраций. Относительное количество твердой фазы в общем жидкостном потоке

невелико, и оно не может значительно уменьшить общую диффузионную емкость среды и привести к появлению значительных флуктуаций во внешней среде.

Решение уравнения (2) при граничных условиях (3) возможно для некоторого интервала концентрации при условии постоянства приведенного химического потенциала жидкостного потока $\bar{\mu}_{ic}$ коэффициента диффузии, коэффициента массообмена.

В реферируемой работе даны формулы приведенного химического потенциала жидкостного потока и выполнен расчет для раствора вода - H_2O - диоксид кремния; из следует, что при изменении влагосодержания в такой бинарной системе до 0,04 кг/кг изменению приведенного химического потенциала не превышает 5%. Такую точность в соблюдении граничного условия можно считать допустимой.

Полученная зависимость $\bar{\mu}_{ic} = \bar{\mu}_{ic}(C_i)$ разрешает определить также максимально допустимое значение концентрации воды, при которой процесс экстрагирования протекает сравнительно быстро, с малым расходом растворителя. Таким условием будет:

$$\bar{\mu}_{ic}(C_{i\max}) / \bar{\mu}_{ic}(C_i) = 1 \quad (4)$$

здесь $\bar{\mu}_{ic}(C_{i\max})$ - значение приведенного химического потенциала раствора при предельно допустимой концентрации экстрагируемого компонента. Для системы вода - H_2O - диоксид кремния таким предельным значением концентрации воды в иольных долях будет величина порядка 60 ÷ 70%. Как следует из уравнения (2), коэффициент диффузии D_p , в основном, определяется удельной изотермической массоемкостью

$C_p = \frac{\partial C_p}{\partial \mu_{ic}}$. Коэффициент удельной изотермической массоемкости рассчитывается по величине энергии связи влаги с материалом. В работе приводится этот расчет для влажной Часов-Ярской глины (рис. I) Из расчета следует, что величину удельной изотермической массоемкости в каждом из интервалов влагосодержания $\Delta W_1 - (0,18-0,068)$, $\Delta W_2 - (0,068-0,036)$, $\Delta W_3 - (0,036-0,00)$ кг/кг можно считать

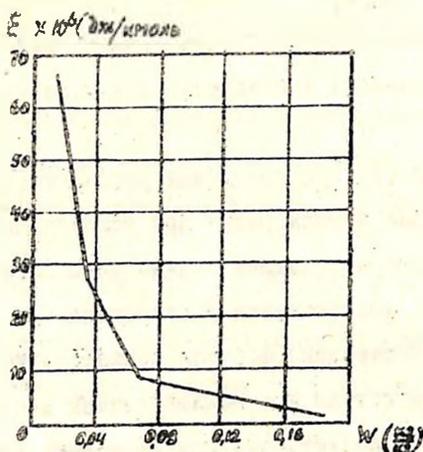


Рис. 1

приблизительно постоянной. Из системы уравнений (2) и (3) легко получить значение среднего химического потенциала экстрагируемого вещества в частицах, имеющих форму шара, бесконечного цилиндра, бесконечной пластины. Эти решения общеизвестны, (А.В. Лыков, Теория теплопроводности, ГИТТЛ, М, 1952), они имеют вид:

$$\frac{\bar{\mu}_{1p}(0) - \bar{\mu}_{1p}(\tau)}{\bar{\mu}_{1p}(0) - \bar{\mu}_{1c}(0)} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n^r \exp(-[V_n^r]^2 F_{0p}) \quad (5)$$

$\Gamma=0$ - неограниченная пластина, $\Gamma=1$ - неограниченный цилиндр, $\Gamma=2$ - шар. V_n^r и B_n^r - постоянные коэффициенты, F_{0p} - диффузионный критерий Фурье.

Из опыта может быть определен не средний химический потенциал вещества $\bar{\mu}_{1p}(\tau)$, а концентрация вещества в жидкостном потоке, $\bar{C}_{1c}(\tau)$. Зависимость между ними представлена формулой:

$$\bar{C}_{1c}(\tau) = \frac{\partial \bar{C}_{1c}}{\partial \bar{\mu}_{1p}} [\bar{\mu}_{1p}(\tau) - \bar{\mu}_{1p}(0)] \quad (6)$$

Таким образом, особенности протекания процесса экстрагирования можно в первом приближении объяснить путем совместного анализа выражений (5) и (6). Коэффициент удельной изотермической массоемкости (например, для Часов-Ярской глины) в каждом из указанных интервалов влагосодержания постоянен.

Решение задачи для интервала ΔW_2 - будет иметь вид:

$$E = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n^p \exp(-[V_n^p]^2 F_{0,p}) \quad (7)$$

Решения для интервалов влагосодержания ΔW_3 и ΔW_4 получить сложнее, так как необходимо учесть начальное неравномерное распределение воды в частицах.

Таким образом симплекс E в области гигроскопического состояния влажного материала может быть представлен тремя сходными по виду функциями типа (7), но с различными постоянными коэффициентами. Поэтому величина $\frac{\partial^2 E}{\partial \tau^2} = f(\tau)$ в период падающей скорости экстрагирования претерпевает разрывы в точках, соответствующих началам и концам интервалов влагосодержаний. Такой характер зависимости симплекса E от времени τ определяется характером изменения коэффициента удельной изотермической массоемкости при изменении влагосодержания в пределах от нуля до максимальной влагоемкости.

Приложенный нами метод, к сожалению, не разрешает устранить основную трудность теории экстрагирования: реальный процесс диффузии замедляется значительно быстрее, то есть зависимость симплекса E от времени не может быть представлена экспоненциальным законом. Можно надеяться, что правильное объяснение этой особенности процесса экстрагирования может быть получено лишь при учете переменности не только коэффициента удельной изотермической массоемкости, но и коэффициента диффузии.

Зависимость $E = E(\tau)$ получить в явном виде не удалось, поэтому, пользуясь методами теории подобия, было получено приближенное выражение для симплекса E :

$$E = A \operatorname{Re}^{\alpha} P z_p^{\beta} F_{0,p}^{\gamma} B t_p^{\delta} \quad (8)$$

где коэффициенты A, α, β, γ постоянны в интервалах $\Delta W_2; \Delta W_3; \Delta W_4$ и могут быть определены экспериментально.

В заключении второй главы делается попытка объяснить причину замещения молекул воды на поверхности дисперсного материала молекулами N_2 -диоксиана. Эта причина усматривается в том, что N_2 -диоксан легко вступает в донорно-акцепторное взаимодействие с молекулами воды (водородная связь). Энергия этого взаимодействия превышает энергию межмолекулярной водородной связи внутри воды.

III

Основные законы массопереноса при экстрагировании влаги из дисперсного материала органическим растворителем (N_2 -диоксаном), теоретически обоснованные во второй главе, были подтверждены экспериментальной проверкой.

Процесс экстрагирования обычно исследуется по методу периодических проб. Недостатки такого метода заключаются в том, что а) нельзя непрерывно следить за процессом экстрагирования; б) отбор пробы из экстракционной колонны представляет значительные трудности; в) каждый анализ проб занимает много времени; г) метод совершенно неприменим для изучения процесса экстрагирования. С учетом перечисленных недостатков для исследования кинетики процесса экстрагирования была разработана принципиально новая установка, разрешающая непрерывно регистрировать влагосодержание раствора вода - N_2 -диоксан в экстракторе. Такая установка объединяет в себе датчик-экстрактор и вторичный регистрирующий прибор.

Конструкция датчика экстрактора удовлетворяет следующим требованиям: а) экстрактор и датчик влагосодержания объединены в одно целое; б) датчик влагосодержания предполагает применение простого и надежного, но достаточно чувствительного вторичного регистрирующего прибора; в) измерительная часть датчика сделана так, что в нее поступает преимущественно влажный N_2 -диоксан, свобод-

ный от взвешенных части исследуемого материала; г) жидкостный поток, скорость которого может регулироваться, интенсивно омывает исследуемый материал и почти мгновенно после контакта с ним поступает в преобразователь; д) датчик предусматривает возможность полной изоляции растворителя от внешней среды, так как сухой диоксан гигроскопичен; е) для изготовления датчика -экстрактора применяется материал нерастворимый в диоксане. Все эти требования учтены в следующей конструкции датчика-экстрактора.

Датчик-экстрактор представляет собой латунный цилиндрический сосуд, корпус которого служит внешним электродом конденсаторного преобразователя. Второй электрод размещается коаксиально и делается в виде сетки. Навески дисперсных материалов в виде отдельных зерен диаметром $1 + 2$ мкм помещаются в специальный сетчатый стаканчик, ось которого совпадает с осью коаксиального конденсаторного преобразователя. Сетчатый стаканчик в нижней части укреплен с маленьким постоянным магнитом и приводится во вращение магнитной мешалкой с регулируемым числом оборотов. При такой конструкции датчика-экстрактора диоксан после контакта с влажным материалом почти мгновенно заполняет весь объем конденсаторного преобразователя, а измерительный прибор фиксирует изменение влагосодержания экстракта. В качестве изоляционного материала применялся фторопласт.

Электрическая схема вторичного прибора для регистрации влагосодержания диоксана внутри датчика-экстрактора основана на изменении частоты генератора, емкость контура которого изменяется. Емкостной датчик включен в контур LC-генератора, работающего на частоте приблизительно 700 кГц. От генератора сигнал после усиления поступает на частотный дискриминатор, контуры которого настраиваются на частоты 740 кГц и 780 кГц. Дискриминатор преобразовывает изменение частоты в изменение постоянного напряжения,

которое подается на вход стандартного усилителя, управляющего двигателем РД; на оси усилителя размещен измерительный конденсатор, жестко связанный с пером самопишущего потенциометра ЭПН-09М. Установка обеспечивает определение влагосодержания раствора по величине емкости заполненного датчика (I). Для того, чтобы показания шкалы прибора были пропорциональны влагосодержанию раствора, измерительный конденсатор должен быть прямоемкостным. Это достигалось соответствующим подбором геометрии роторных и статорных пластин. Отличие от линейности у изготовленного конденсатора не превышало 1%. Эта погрешность может быть значительно уменьшена при изготовлении конденсатора в заводских условиях. Установка была изготовлена в мастерских лаборатории 84 Института автоматики г. Киева.

Особое внимание было уделено выбору объектов исследования: выбранные для исследования материалы должны содержать воду различных форм связи в различных количествах. Такому требованию удовлетворяют глинистые материалы. В зависимости от структуры минералов и особенностей их поверхности гидрофильность глины может меняться в широких пределах. (От 0,07 до 0,21 кг/кг). Существовало, что гидрофильные свойства глинистых минералов широко исследованы, что позволяет сравнить данные наших исследований с данными, полученными другими авторами.

При исследовании процесса экстрагирования воды из глинистых минералов с помощью измерительной аппаратуры и датчика экстрактора на ленте измерительного и регистрирующего прибора были получены зависимости влагосодержания экстракта от времени экстрагирования. При помощи этих зависимостей можно получить кинетические кривые, выражающие зависимости $E = E(\tau)$ и $\frac{dE}{d\tau} = f(W)$. Вид этих кривых представлен на рис.2.

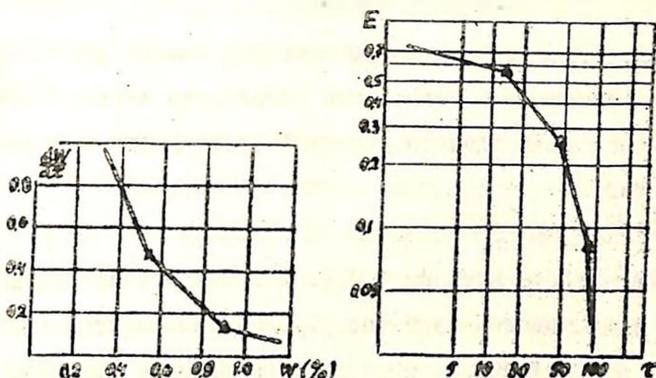


Рис. 2

Процесс экстрагирования от начала до конца характеризуется убывающей скоростью экстрагирования. На кривых скорости экстрагирования выделяются две четко выраженные критические точки, разделяющие периоды с различными темпами убывания скорости экстрагирования. Наиболее быстро убывает скорость в первом периоде. Для всех образцов экспериментальные точки в этот период укладываются на прямую линию. После первой критической точки $W_{к1}$ темп убывания скорости экстрагирования замедляется. Наибольшее замедление темпа убывания скорости наступает после второй критической точки $W_{к2}$. В этот период процесса экспериментальные точки тоже хорошо ложатся на прямую линию. Влагосодержание материала, соответствующее данным критическим точкам, представлено в таблице I (графы 6, 7).

Особенности массопереноса в процессе экстрагирования влаги из дисперсных материалов органическим растворителем изучаются как по кривым скорости экстрагирования, так и по кривым $E = E(\tau)$. Процесс экстрагирования в датчике-экстраторе описывается уравнением (8). В наших исследованиях определялся только коэффициент γ ; массообмен происходил при условиях, обеспечивающих неизменность критериев Re , Pz , Bi . Выражение (8) в этом случае может быть представлено следующим образом:

$$\lg E = \lg (D_p^2 / R^{2\gamma}) + \gamma \lg \tau \quad (9)$$

В работе установлен вид зависимости (9) только для частного случая, когда единственной переменной полагается время. Поэтому, кроме кривых скорости экстрагирования, по результатам опытов были получены зависимости

$$\lg E = \gamma \lg \tau \quad (10)$$

Эти зависимости представлены на рис.2. Как следует из рисунка характер всех этих зависимостей одинаков. График зависимости (10) представляет собой ломаную линию, состоящую из четырех звеньев, пересекающихся в точках, соответствующих определенным влагосодержаниям $W_{кр1} \cdot W_{кр2} \cdot W_{кр3}$ (таблица I, графы 3,4,5). Вся обработка опытных данных, послуживших для составления графиков, один из которых представлен на рис.2, производилась по методу наименьших квадратов. Логарифмы симплексов, соответствующие точкам пересечения ломаной линии, были найдены как точки пересечения двух прямых линий, рассчитанных по методу наименьших квадратов. Значение критических влагосодержаний, рассчитанных по кривой скорости экстрагирования и по кривой (10), с точностью до 4% совпадают. Такое совпадение объясняется тем, что эти кривые отражают один и тот же процесс экстрагирования и отличаются лишь способом обработки результатов. Погрешность в 4% объясняется применением малоточного графического метода, примененного для получения кривых скорости экстрагирования. Поэтому более достоверными следует считать результаты, полученные по кривой (10).

Для выяснения физической природы полученных критических точек необходимо сравнить их с влагосодержаниями, полученными другими апробированными методами. В качестве такого метода был избран метод термограмм сушки. Критические влагосодержания, определенные по термограммам сушки для исследуемых образцов минералов, представ-

лены в таблице I, там же приведены значения влагосодержаний, соответствующих критическим точкам на кривых скорости экстрагирования и $E = E(\tau)$.

Сопоставление приведенных данных показывает, что влагосодержание вещества в критических точках соответствует окончанию процесса удаления влаги определенной формы связи с глинистым минералом. В первом периоде удаляется связанная осмотически влага набухания. Окончание процесса удаления воды влажного состояния и начало гигроскопического состояния отмечается первой критической точкой. Удаление влаги макрокапилляров и влаги капиллярной конденсации характеризует второй период процесса экстрагирования: скорость процесса экстрагирования в этот период убывает, наклон участка прямой к оси абсцисс растет. Второй период заканчивается ²⁰¹наклоном удаления адсорбционно-связанной воды (полимолекулярной адсорбции). Третий период - это период экстрагирования адсорбционно-связанной воды: скорость экстрагирования в этот период еще более уменьшается, наклон участка прямой к оси абсцисс возрастает. Третий период заканчивается началом экстрагирования воды мономолекулярной адсорбции.

Таким образом, разработанная нами методика позволяет по кривым экстрагирования определять значения дифференциальных влагосодержаний материала из одного опыта. Она выгодно отличается от известных методик своей относительной простотой и кратковременностью анализа. Процесс экстрагирования в предлагаемом датчике-экстракторе длится не более 3 + 15 минут, в то время как сушка с записью термограмм продолжается 5 + 10 часов и требует более сложного оборудования. Точность предлагаемой методики также выше, т.к. определение дифференциальных влагосодержаний ведется путем совместного анализа кривых кинетики $E = E(\tau)$ и $\frac{dE}{d\tau} = f(W)$. Предлагаемая методика при одном и том же оборудовании разрешает определять величины дифференциальных влагосодержаний в интервале температур от 15° до 95°С.

Предлагаемый метод апробирован на глинистых минералах, но можно предполагать, что он применим и для других дисперсных материалов.

Результаты проведенных в данной работе опытов подтверждают, что процесс экстрагирования воды из влажных глинистых материалов N_2 -диоксидом можно рассматривать как процесс массопереноса и описывать уравнением (8) при постоянных критериях Re , Pr_0 , Bi_0 и при постоянном коэффициенте диффузии.

Значение коэффициента γ определяется из экспериментальных графиков (рис. 2), как тангенс угла наклона к оси абсцисс. Рассчитанные коэффициенты γ представлены в таблице 2, графах II, I2, I3 и I4. Из таблицы следует, что весь процесс экстрагирования нельзя описать одним значением коэффициента γ . Величина этого коэффициента для каждого из перечисленных материалов растет с уменьшением влагосодержания, меняясь скачком при некоторых критических влагосодержаниях ($W_{кр1}$, $W_{кр2}$, $W_{кр3}$).

Таким образом, коэффициент γ является постоянным только в области влагосодержаний, соответствующих воде одной формы связи.

IV

В четвертой главе диссертации обоснована методика определения влагосодержания сыпучих материалов экстракционным методом, даны описания лабораторной и полупромышленной установок для экспресс-анализа на влагосодержание сыпучих материалов. Дана оценка погрешности метода и приборов.

В отличие от многих других методов предлагаемый метод имеет ряд преимуществ, подробно описанных в первой главе. Исследование метода проводилось на глинистых минералах, рудах, углях и пищевых продуктах. Оно показало, что в процессе экстрагирования N_2 -диоксидом из материала собирается вся влага, как свободная, так и связанная; на результаты измерения влагосодержания не оказывает заметного влияния наличие в материале примесей, растворимых в воде.

и не растворимых в N_2 -диоксано, и распределение влаги внутри мате-
риала.

Изменение влагосодержания экстракта подчиняется зависимости

$$\lg E = \lg \frac{W_{\infty} - W_t}{W_{\infty} - W_0} = \gamma \lg E \quad (II)$$

где W_{∞} - влагосодержание в конце процесса экстрагирования,
 W_0 - начальное влагосодержание растворителя, W_t - влагосодержа-
ние раствора в данный момент.

Длительность процесса экстрагирования может быть рассчитана
по следующей формуле:

$$\tau^* = \left(\frac{\Delta W}{W_{\infty} - W_0} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \tau_3$$

здесь ΔW - заданная точность определения влагосодержания, W_0 -
влагосодержание экстракта в начале последнего периода экстрагирова-
ния, τ_3 - время начала этого периода, τ^* - время, за кото-
рое вся влага с допустимой точностью экстрагируется из материала.
Коэффициент γ и величина $(W_{\infty} - W_0)$ определяются из опыта
по методике, описанной в главе III. Проведенные в реферируемой ра-
боте исследования показали, что для экстрагирования влаги с точ-
ностью до 0,001 кг/кг из исследуемых материалов необходимо 345 мин;
для других материалов разного гранулометрического состава и при
отличной скорости экстрагирования коэффициент необходимо опреде-
лить дополнительно.

На этом основании разработан экспресс-метод определения вла-
госодержания порошковых и измельченных материалов. Метод заключа-
ется в том, что мерное количество N_2 -диоксана заливается в датчик,
где помещена проба влажного материала, смесь перемешивается при по-
мощи магнитной мешалки, а влажность экстракта определяется электри-
ческим прибором, работающим по схеме замещения.
Датчик прибора представляет собой резервуар строго определенного
объема с плоскими или цилиндрическими электродами, дно датчика
съемное верхняя часть датчика имеет наклонную трубку. Из дозатора

растворитель попадает в датчик, где смешивается с испытуемым материалом, и на вторичном приборе можно прочесть влагосодержание материала.

Вторичный прибор объединяет в себе устройство для измерения емкости датчика и простейшее пересчетное устройство. В основу измерителя емкости положена схема, описанная в III главе, с тем изменением, что настройка прибора производится вручную, а в качестве индикатора нуля применен стрелочный микроамперметр.

Испытуемый материал может быть дозирован по весу или по объему. Вычислительное устройство прибора рассчитывает влагосодержание материала по одной из формул.

$$W = \frac{m_2 W_2}{m - m_2 W_2} \quad ; \quad W = \frac{V_2 W_2}{\rho (V - V_2 W_2)} \quad (13)$$

где m_2, V_2 - масса и объем диоксиана, W_2 - его влагосодержание, измеренные экспериментально и автоматически введенные в пересчетное устройство; m, V - масса и объем влажного материала, ρ - плотность сухого материала, определенная перед опытом или известная из таблиц. Объем сухого материала можно определить по поднятию жидкости в трубках датчика. Присутствующая в материале вода экстрагируется органическим растворителем, тем самым прибавляется к его объему и это можно будет отметить по отклонению жидкости от нулевого деления в трубке. Контракция системы вода-N-диоксан в данных пределах влагосодержаний незначительна и ею можно пренебречь. Так прибор позволяет избежать предварительной весовой дозировки материала, вес же и объем диоксиана для данного прибора постоянны. Шкала прибора односторонняя. Прибор имеет четыре предела измерения влагосодержания от 0,005-0,05; 0,05-0,1; 0,05-0,25; 0,05-0,5 (кг/кг). Исследование ведется при комнатной температуре.

Погрешность устройства для определения влагосодержания по методу экстракции влаги органическим растворителем состоит из погрешности метода, погрешности пересчетного устройства, погрешности э-

мерительного и регистрирующего устройства.

Относительная погрешность метода при измерении влагосодержания от 0 до 0,3 кг/кг равна 0,1%. Такая точность метода удовлетворяет как заводским, так и лабораторным требованиям измерения влагосодержания материалов.

При использовании комплекта оборудования, изготовленного на опытном заводе Института автоматики, г. Киев, возникают дополнительные погрешности. Эти погрешности обусловлены в основном нелинейностью измерительного конденсатора, погрешностью пересчетного устройства и погрешностью объемного дозирования.

С учетом всех возможных погрешностей общая погрешность влагомерного устройства оценивается в 4%.

Эта погрешность может быть значительно уменьшена при более тщательном изготовлении прибора.

Итак, в результате проведенного теоретического и экспериментального исследований автором выполнена следующая работа:

1. Предложен экспериментально электрический метод определения влагосодержания сыпучих материалов и непрерывной автоматической регистрации кинетики процесса экстрагирования. Построена экспериментальная установка для проверки и исследования метода. В установке используется экстрагирование воды п-диоксаном.
2. Теоретически проанализирован процесс экстрагирования жидкостью жидкостью с позиций общей теории тепло- и массообмена. Предложено решение уравнений, описывающих процесс в критериальной форме. Показано, что процесс экстрагирования определяется не только гидродинамическими и массообменными критериями, но и зависит также от формы связи влаги с материалом.
3. На основании теоретических соображений показано и опытом подтверждено, что: а) результаты измерения влагосодержания с помощью предлагаемой лабораторной установки не зависят от наличия

неорганических примесей, плотности материала, распределения в нем влаги, температур и других посторонних факторов; б) в критериальном решении уравнений экстрагирования величины коэффициентов определяются формой связи влаги с материалом; в) зависимость в логарифмическом масштабе может быть представлена ломанной линией, точкам пересечения отдельных звеньев которой соответствуют значения дифференциальных влагосодержаний; г) скорость экстрагирования на протяжении процесса убывает, и ее величина характеризуется формой связи влаги с материалом, причем, наибольшее значение скорости соответствует экстрагированию свободной воды, наименьшее - экстрагированию воды мономолекулярной адсорбции.

4. Доказано, что предлагаемая экстракционная установка дает возможность определять содержание влаги различных форм связи с материалом из одного опыта, продолжительность которого не превышает 10 + 15 минут, а точность составляет 0,1% (0-0,3 кг/кг). Таким образом, разработаны новый скоростной метод и аппаратура для определения дифференциальных влагосодержаний сыпучих тел, пригодные для веществ самой разнообразной физико-химической природы. Метод опробован на известных образцах и использован для анализа серии глинистых минералов различной гл. ромбичности.

5. Разработан и построен экспериментально-электрический лабораторный влагомер, обеспечивающий измерение абсолютных влагосодержаний с точностью до 0,004 кг/кг за время не превышающее 5 минут. Для ускорения и облегчения измерений этот прибор снабжен пересчетным устройством.

6. Разработан и изготовлен на Опытном заводе Института автоматики, г. Киев, опытный образец экстракционно-электрического влагомера, предназначенного для использования непосредственно в заводских лабораториях предприятий промышленности огнеупоров, а также в металлургической и химической промышленности.

ТАБЛИЦА I

| № п/п | Название глинистого материала | $\epsilon_E = \gamma \epsilon_T$ | | | $dE/dt = f(w)$ | | Термоградная система | | | γ | | | |
|-------|-------------------------------|----------------------------------|-----------|-----------|----------------|-----------|----------------------|-----------|-----------|----------|-------|-------|-----|
| | | $W_{кр1}$ | $W_{кр2}$ | $W_{кр3}$ | $W_{кр1}$ | $W_{кр2}$ | $W_{кр1}$ | $W_{кр2}$ | $W_{кр3}$ | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| 1. | Лессовидный суглинок | 0,111 | 0,024 | 0,011 | 0,100 | 0,029 | 0,110 | 0,024 | 0,012 | 0,31 | 1,0 | 1,4 | 3,1 |
| 2. | Белоцерковская глина | 0,136 | 0,064 | 0,024 | 0,132 | 0,064 | 0,130 | 0,053 | 0,024 | 0,19 | 0,46 | 1,203 | 3,0 |
| 3. | Часъ-Ирская глина | 0,160 | 0,054 | 0,026 | 0,161 | 0,066 | 0,160 | 0,068 | 0,025 | 0,17 | 0,66 | 1,804 | 5,0 |
| 4. | Будуческий суглинок | 0,180 | 0,086 | 0,027 | 0,183 | 0,086 | 0,174 | 0,058 | 0,017 | 0,13 | 0,48 | 1,2 | 4,5 |
| 5. | Мукачевская глина | 0,187 | 0,094 | 0,039 | 0,187 | 0,094 | 0,200 | 0,085 | 0,032 | 0,14 | 0,52 | 1,0 | 3,9 |
| 6. | Сотковская глина | 0,262 | 0,135 | 0,045 | 0,265 | 0,133 | 0,233 | 0,135 | 0,045 | 0,26 | 0,570 | 0,952 | 1 |
| 7. | Чаркассский бентонит | 0,262 | 0,140 | 0,064 | 0,266 | 0,143 | 0,269 | 0,140 | 0,068 | 0,19 | 0,460 | 0,932 | 6 |

Основные положения диссертационной работы были доложены на Украинской научно-технической конференции по приборам промышленного контроля и средствам автоматики, г.Киев, 1962 г., представлены на Всесоюзную конференцию по новым методам обработки пищевых продуктов в г.Киеве, 1964 г., доложены на научной конференции в Киевском государственном педагогическом институте им. А.М.Горького, 1966 г.; и опубликованы в следующих печатных работах:

1. М.В.Венедиктов, А.Е.Согин, И.В.Власенко, Р.И.Венедиктова, Устройство для определения влажности сыпучих материалов методом экстрагирования влаги органическим растворителем, Приборы промышленного контроля и средств автоматики, доклады и сообщения Киев, 211, 1963.
2. Р.И.Венедиктова, И.В.Власенко, Определение влажности сыпучих материалов экстракционным методом, Заводская лаборатория, II, 1964.
3. Р.И.Венедиктова, Н.М.Рудный, Определение влажности пищевых продуктов экспериментальным методом, Сообщения по новым физическим методам обработки пищевых продуктов, Киев, КТИПП, 1964.
4. Р.И.Венедиктова, Н.М.Рудный, Определение влажности сыпучих материалов экстракционным методом, Автоматизация анализа состава вещества в химических производствах, ИТИ, Киев, 1964.
5. Р.И.Венедиктова, Н.М.Рудный, А.Е.Согин, Устройство для определения влажности порошковых материалов экстракционным методом, Автоматизация химических производств, ИТИ, Киев, 1965.
6. Р.И.Венедиктова, Н.М.Рудный, Исследование массопереноса при экстрагировании влаги из капиллярно-пористых коллоидных материалов, ИФХ, IX, 3, 396, 1965.

Киев, Институт автоматики БФ 29772,
II/У-1966, Зак.339 Тираж 150 экз.