

53
с-56

657/-

Министерство просвещения УССР
Киевский государственный педагогический институт
им. А.М.Горького

На правах рукописи

СОГИН Анатолий Евгеньевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЙ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА ПРИ
ОПРЕДЕЛЕНИИ МАЛЫХ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЙ ВОДОРАСТВОРИМЫХ
ТВЕРДЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(01.04.15 - молекулярная физика)

Диссертация написана на русском языке

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

НБ НПУ
імені М.П. Драгоманова

Киев - 1973



100313855

Работа выполнена во Всесоюзном научно-исследовательском институте аналитического приборостроения (г.Киев).

Научный руководитель – кандидат физико-математических наук, доцент М.В.ВЕНЕДИКТОВ

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор М.Ф.КАЗАНСКИЙ

кандидат физико-математических наук, ст.научный сотрудник
С.Т.ЗВОЛЬСКИЙ

Ведущее предприятие – Институт технической теплофизики
АН УССР.

Автореферат разослан " " _____ 1973 г.

Защита диссертации состоится " " _____ 1973 г., в 14 час
на заседании Ученого Совета физико-математического факультета
Киевского государственного педагогического института им.А.М.Горь-
кого (252030, Киев-30, ГСП, ул.Пирогова, 9), ауд. 431.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале инсти-
тута.

УЧЕНЫМ СЕКРЕТАРЬ СОВЕТА
кандидат физико-математических
наук, доцент

И.И.ТЯЧИНА

Твердые дисперсные системы (ТДС) широко распространены в природе и постоянно применяются в народном хозяйстве. Среди ТДС следует различать водорастворимые и водонерастворимые. Водорастворимые ТДС можно разбить на две группы: вещества, имеющие в своем составе химически связанную воду — кристаллогидраты, и вещества, не образующие кристаллогидратов. Последние включают в себя широкий класс химических веществ — минеральные соли и удобрения, фармацевтические препараты, пищевые продукты и т.д. В процессе технологической обработки они подвергаются различным гидро- и гидротермическим воздействиям, вследствие чего изменяют свои физико-механические и технологические свойства. Эффект взаимодействия твердой дисперсной фазы с водой и, как результат, видоизменение ее свойств определяется физико-химической природой поверхности дисперсной фазы, пористой структурой дисперсной системы, сопряжением с окружающей средой и другими факторами. Поэтому актуальной задачей молекулярной физики дисперсных систем и техники измерения состава и свойств многокомпонентных, многофазных гетерогенных систем является точное и быстрое определение влагосодержания.

Своевременный контроль влагосодержания на достаточном метрологическом уровне позволяет технически грамотно решать вопросы вентофикации процессов термовлажностной обработки различных ТДС, получать ТДС с заранее заданным комплексом физико-механических и технологических свойств и является основой для расчета, регулирования и автоматизации этих процессов.

Разработка новых и применение известных методов определения влагосодержания водорастворимых ТДС должны базироваться на основных положениях молекулярной физики, термодинамики дисперных систем и современной теории тепло- и массопереноса.

В первой главе работы по литературным данным рассмотрены формы связи влаги с твердой фазой дисперного тела и методы определения влагосодержания применительно к водорастворимым ТДС.

Большинство влажных ТДС в зависимости от их коллоидно-физических свойств, согласно общепринятой в теплофизике классификации А.В.Лыкова, можно разбить на три основных типа: капиллярнопористые, коллоидные и коллоидные капиллярнопористые.

Дисперные тела по-разному взаимодействуют с влагой. Способность ТДС поглощать или отдавать влагу определяется свойствами твердого скелета (пористой структурой ТДС), формой связи и соотношением поглощения влаги, условиями сопряжения с окружающей средой. Процесс удаления влаги сопровождается нарушением ее связи с ТДС, что требует определенной затраты энергии. В современной физико-химической термодинамике и коллоидной химии наибольшее распространение получила классификация форм связи влаги с ТДС, предложенная И.А.Ребиндером. В основу этой классификации положен термодинамический критерий оценки водоудерживающих свойств тела по величине свободной энергии связи. По классификации И.А.Ребиндера, охватывающей все разнообразие форм и видов связи с ТДС, следует различать: химически связанную влагу, адсорбционно связанную влагу, капиллярно связанную влагу и осмотически связанную влагу.

В работе рассмотрен механизм взаимодействия молекул воды с твердой фазой тела при всех основных формах связи и различных

остояниях ее в теле. Уделено внимание такому важному вопросу малоисследованной области молекулярной физики дисперсных систем, как взаимодействие паров воды с водорастворимыми кристаллическими ТДС, не образующими кристаллогидратов. Анализируя водоудерживающие и теплофизические свойства, некоторые авторы приходят к выводу, что для большинства водорастворимых ТДС гигроскопические свойства представлены почти всеми формами связи, характерными для коллоидных и капиллярнопористых тел, и свойства адсорбционного слоя не отличаются от свойств полислоев воды на нерастворимых в воде адсорбентах. На основании экспериментальных данных по определению теплофизических характеристик и коэффициентов внутреннего массопереноса для водорастворимых ТДС показана применимость к этим системам основных положений современной теории тепло- и массопереноса коллоидных капиллярнопористых тел.

Второй раздел первой главы диссертационной работы посвящен анализу основных методов определения влагосодержания с точки зрения возможности определения малых влагосодержаний водорастворимых ТДС. В настоящее время известно большое количество методов определения влагосодержания ТДС. Детальный обзор этих методов приведен в работах М.А.Берлинера, Е.С.Кричевского, А.А.Лапшина, Л.В.Попова, Л.К.Ларионова и др. Все существующие методы определения влагосодержания ТДС можно разбить на две основные группы: массопереносные методы, основанные на явлениях переноса влаги во вспомогательную среду, и параметровые методы, основанные на использовании каких-либо физико-химических свойств влажных ТДС. Анализ существующих методов определения влагосодержания показывает, что, несмотря на многообразие разработанных методов определения влагосодержания, существует целый ряд задач,

для которых указанные выше методы неприемлемы. Так, при определении малых влагосодержаний (0-0,02 кг/кг) водорастворимых ТДС электрические методы неприемлемы из-за наличия больших и переменных по величине активных потерь, химические методы (метод Фишера) - громоздки, трудоемки и требуют специального оборудования, физические методы неприемлемы из-за малой чувствительности в указанном диапазоне влагосодержаний. Кроме того, для большинства ТДС нет метода, способного серьезно конкурировать по метрологическим параметрам с методом сушки до постоянного веса. Метод сушки является контрольным для многих промышленных веществ. Существенными недостатками современного метода тепловой сушки являются громоздкость оборудования и особенно длительность анализа (для некоторых веществ длительность может составлять 1 сутки).

Целью данной диссертационной работы является: исследование некоторых вопросов тепло- и массообмена при сушке сбросом давления водорастворимых ТДС; разработка на основе сушки сбросом давления кинетического метода определения малых влагосодержаний, обладающего метрологическими параметрами, близкими к контрольному методу сушки, и малым временем анализа.

Вторая глава посвящена исследованию явлений тепло- и массопереноса в ТДС при сушке сбросом давления. Сушка ТДС с помощью сброса давления является наиболее эффективным процессом обезвоживания. Этот вид сушки относится к одной из сложнейших и до конца не решенных проблем современной молекулярной физики дисперсных систем, термодинамики и теории тепло- и массопереноса. Всестороннее изучение физики процесса сушки сбросом давления и сопутствующих ему явлений было проведено советскими учеными А.В.Лыковым,

Ю.А.Михайловым, А.А.Гухманом, А.С.Гинзбургом, Б.М.Смольским, Э.И.Гуйго, Э.И.Каухчешвили, М.И.Верба, П.А.Новиковым, Е.И. Поповой, К.Б.Гисиной и др. Ими выполнено большое количество работ в области экспериментального и аналитического исследования механизма внешнего и внутреннего тепло- и массопереноса, позволившие уточнить многие представления о его особенностях и закономерностях.

Используя основные положения гидродинамики сплошных сред, молекулярной физики, термодинамики необратимых процессов и физико-химии дисперсных систем, А.В.Лыков и Ю.А.Михайлов разработали аналитическую теорию явлений тепло- и массопереноса при интенсивном массообмене.

В работе рассмотрена и решена с помощью интегрального преобразования Лапласа система дифференциальных уравнений для высокоинтенсивного процесса применительно к малым влагосодержаниям водорастворимых ТДС. В этом случае доминирующую роль в общем процессе молярно-молекулярного переноса начинают играть процессы, связанные с макроскопическими молярными процессами типа фильтрации. Кроме этого, при малых влагосодержаниях (в ТДС нет свободной воды) и при высокой интенсивности процесса сушки основу молекулярного переноса будет оставлять поток связанного вещества в газообразной фазе.

Анализ решений системы дифференциальных уравнений показывает, что изменение влагосодержания происходит по закону, близкому к экспоненциальному. Однако рассчитанное максимальное изменение влагосодержания расходится с экспериментальными данными по кинетике сушки обросом давления водорастворимых ТДС.

Такое расхождение связано с тем, что сушка сбросом давления сопровождается высокоинтенсивным процессом тепло- и массообмена, при котором меняются не только величины теплофизических характеристик влажных ТДС, но и претерпевают изменение и перестройку механизм внутреннего и внешнего тепло- и массопереноса. Поэтому при получении аналитического выражения для кинетики температурных полей во влажных ТДС в процессе сушки сбросом давления можно воспользоваться, как первым приближением, дифференциальным уравнением теплового баланса с строгим источником тепла, вид которого определяется экспериментальным путем.

Решение дифференциального уравнения теплового баланса при конвективном теплообмене, который чаще всего применяется для описания сушки сбросом давления, и экспоненциальном законе кинетики сушки, характерном для периода падающей скорости сушки, можно представить в следующем виде:

$$t(0, \tau) - t_0 = -U_0 \frac{\beta z}{c} \left[\left(1 - \frac{1}{\cos \sqrt{Pd} - \frac{1}{Bi} \sqrt{Pd} \sin \sqrt{Pd}} \right) \times \right. \\ \left. \times \exp(-Pd \cdot Fo) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{Pd \cdot A_n}{Pd - \mu_n^2} \exp(-\mu_n^2 Fo) \right], \quad (I)$$

где $t(0, \tau)$ - температура в середине слоя; t_0 - начальная температура слоя; Fo - число Фурье; Pd - критерий Предводителява; Bi - критерий Био; μ_n - корни уравнения $ctg \mu_n = \frac{1}{Bi} \mu_n$; U_0 - начальное влагосодержание тела;

z - теплота фазового превращения; c - удельная теплоемкость;

β - коэффициент, характеризующий кинетику сушки

$$A_n = \frac{2 \sin \mu_n}{\mu_n^2 + \sin \mu_n \cdot \cos \mu_n}$$

Анализ (I) показывает, что изменение температуры носит экстремальный характер (экстремум - минимум). При $B_i = 1$;
 $\kappa = 0,034$ 1/сек; $b = 0,45$; $Pd = 0,56$; $U_0 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ кг/кг;

$$z = 2300 \text{ кДж/кг}; \quad c = 1900 \text{ Дж/кг} \cdot \text{град};$$

величина экстремума составляет несколько градусов, а время наступления его - порядка минуты. Из (I) видно, что изменение температуры в каждый момент времени пропорционально начальному влагосодержанию образца U_0 и может быть использовано для его количественного определения. Наиболее удобной и оптимальной с метрологической точки зрения мерой начального влагосодержания является величина экстремума температуры влажного образца в процессе сушки обросом давления.

На основании теоретических исследований явлений тепло- и массопереноса был разработан кинетический метод определения малых влагосодержаний водорастворимых ТДС. Сущность метода заключается в следующем. Если поместить тонкий слой влажного вещества в замкнутый объем и осуществить сброс давления, то происходит интенсивное испарение воды из образца. Процесс сопровождается поглощением тепла, которое идет на преодоление сил взаимодействия молекул воды с твердой фазой вещества и на испарение этой воды. Это приводит к резкому понижению температуры образца. Вследствие того, что скорость испарения влаги из образца в процессе сушки обросом давления уменьшается и существует подвод тепла из окружающей среды, термограмма сушки имеет явно выраженный минимум. Так как начальное влагосодержание образца

и толщина слоя невелики, а процесс оброса давления осуществляется очень быстро, то минимум температуры достигается за 20-100 секунд и не превышает по величине 3-4 °С.

Калориметрический метод включает в себя достаточно высокую точность метода тепловой сушки наряду с экспрессностью получения информации. В силу того, что в данном случае сушка используется не в режиме равновесия, а в переходном режиме (используется кинетика перехода из одного равновесного состояния в другое), выигрыш во времени, по сравнению с методом тепловой сушки, получается значительным (в 50-100 раз).

В третьей главе дано экспериментальное обоснование калориметрического метода определения малых влагосодержаний водорастворимых ТДС.

В качестве объектов исследования выбраны типичные представители водорастворимых кристаллических ТДС: хлористый калий и гранулированная аммиачная селитра. Они хорошо растворимы в воде и не образуют с ней кристаллогидратов. Выбранные вещества отличаются по своим физико-химическим свойствам пористой структурой и имеют большое народнохозяйственное значение. Приведены описания некоторых гигроскопических и теплофизических свойств этих веществ, которые до настоящего времени еще недостаточно исследованы и изучены. Получена кривая сорбции для аммиачной селитры, имеющая

S-образный вид и относящаяся по классификации Брунауэра-Эммета к III типу. Используя теорию БЭТ, были рассчитаны влагосодержания, соответствующие мономолекулярному слою, и полная удельная поверхность. Величина полной удельной поверхности соответствует

значениям, полученным другими исследователями. При определении теплофизических характеристик был использован достаточно простой и, в то же время, надежный метод регулярного теплового режима.

В работе рассмотрены особенности внешнего массо- и теплопереноса при сушке сбросом давления водорастворимых ТДС. Тепло- и массообмен относится к сложным и до сих пор недостаточно изученным явлениям молекулярной физики и теплофизики. Сложность анализа тепло- и массообмена заключается в том, что они представляют собой единый комплекс, а не простое наложение одного эффекта на другой. При сушке сбросом давления в вакууме создаются специфические условия обмена теплом и массой между ТДС и окружающей средой.

На основании анализа кривой кинетики сушки в процессе сброса давления показано, что массообмен влажного тела с окружающей средой оказывает решающее влияние на гидродинамику процесса и определяет интенсивность теплообмена. Интенсивность массообмена определяется физико-химическими свойствами ТДС, количеством подводимой энергии, скоростью отвода образовавшихся при испарении паров, величиной общего давления, составом парогазовой смеси и другими режимными параметрами. Кроме того, был определен тип и мощность отрицательного источника тепла, используемого при решении дифференциального уравнения теплового баланса.

Непрерывная регистрация изменения влагосодержания в процессе сушки сбросом давления представляет собой сложную задачу, т.к. приходится производить измерение массы вещества в сложных гидродинамических условиях (резком изменении давления

в ограниченных размерах рабочего пространства). Кривые кинетики сушки водорастворимых ТДС были получены на установке, включающей в себя вакуумную камеру, форвакуумный насос и специально сконструированные тензосеи. Чувствительность тензосеи составила $3 \cdot 10^8$ м/кг при общей нагрузке $5 \cdot 10^{-3}$ кг. При получении такой высокой чувствительности к массе большое внимание было уделено термокомпенсации чувствительных элементов и методике снятия кривых кинетики сушки. Анализ кривых кинетики сушки при сбросе давления влажных водорастворимых ТДС показал, что для малых влагосодержаний и небольшой толщине слоя кривые кинетики сушки имеют только один участок - участок подающей скорости сушки и аналитически, в первом приближении, могут быть представлены:

$$\bar{u}(\tau) = u_0(1 - b) - b \cdot u_0 \exp(-k\tau), \quad (2)$$

где $\bar{u}(\tau)$ - среднее влагосодержание образца;

u_0 - начальное влагосодержание образца;

b и k - постоянные для данного вещества и условий эксперимента.

Величина коэффициентов b и k определяется гигроскопическими и структурными свойствами выбранных ТДС. Для более гигроскопического вещества - аммиачной селитры коэффициент k , характеризующий интенсивность удаления влаги, значительно больше, чем для хлористого калия. Из (2) видно, что при сушке обросом давления не вся влага удаляется, существует остаточное влагосодержание $u_{\text{ост}} = u_0(1 - b)$. Это связано с тем, что при жестком режиме сушки водорастворимых кристаллических ТДС на поверхности образца происходит интенсивная кристаллизация, которая перекрывает поры и препятствует испарению

влаги из глубинных слоев. Для гранулированной аммиачной селитры, которая имеет значительно более развитую поверхность, остаточное влагосодержание больше, чем для хлористого калия, у которого полная поверхность состоит в основном из геометрической поверхности частиц.

На основании сравнения кривых кинетики сушки при сбросе давления и при атмосферной сушке показано, что интенсивность испарения в первом случае на несколько порядков выше.

Используя экспериментальные данные, был определен коэффициент теплообмена, являющийся важной характеристикой внешнего теплопереноса. При определении коэффициента теплообмена в процессе сушки сбросом давления водорастворимых ТДС было использовано известное соотношение для нестационарного режима (А.Я.Лыков, И.С. Мельникова)

$$z \cdot \gamma_0 \frac{\partial \bar{u}}{\partial \tau} + c \cdot \gamma_0 \frac{\partial \bar{t}}{\partial \tau} = \frac{\alpha}{R} (t_c - t_n), \quad (3)$$

где α - суммарный коэффициент теплообмена;

R - толщина слоя;

γ_0 - плотность вещества;

t_c, t_n - температура среды и поверхности слоя;

\bar{t}, \bar{u} - средние по объему температура и влагосодержание тела.

Необходимо отметить, что в нашем случае разность температур среды и поверхности тела не превышает 10°C. Поэтому теплообменом за счет излучения можно пренебречь. Тогда подвод тепла к влажно-

му телу можно считать осуществленным с помощью конвекции, осложненной массообменом.

Из (3) видно, что для нахождения величины коэффициента теплообмена необходимо располагать данными кинетики сушки влажных ТДС $[\bar{u}(\tau), \bar{t}(\tau)]$ и кинетики температуры среды $[t_{cp}(\tau)]$ в процессе сброса давления. Для получения этих зависимостей была собрана установка, позволяющая непрерывно регистрировать изменение влагосодержания, температуры образца и температуры среды в процессе сушки обросом давления. Установка включала в себя вакуумную камеру, форвакуумный насос, блок измерения температуры среды, блок измерения температуры образца и тензосенсы.

Обработка экспериментальных данных показала, что коэффициент теплообмена в процессе сушки обросом давления несколько уменьшается. Расчитанная величина коэффициента теплообмена оказывается на порядок выше значения, полученного из критериального уравнения свободной конвекции. Интенсификацию процесса теплообмена А.В.Лыков и А.А.Гухман объясняют высокой интенсивностью массообмена и связанной с ней спецификой механизма сушки в процессе сброса давления. На начальном участке процесса сушки обросом давления коэффициент теплообмена, в первом приближении, можно считать величиной постоянной и равной 70

В работе описана установка, реализующая калориметрический метод определения малых влагосодержаний водорастворимых ТДС. Установка состоит из вакуумной камеры, форвакуумного насоса и блока измерения и регистрации температуры образца в процессе сушки обросом давления. Сброс давления в камере осуществляется до величины $p = 133 \text{ н/м}^2$, которая является оптимальной для интенсивного массо-

обмена. В камеру по направляющим вставляются два датчика температуры, являющиеся одновременно и кюветами для исследуемого вещества. Блок измерения и регистрации температуры состоит из моста постоянного тока, усилителя постоянного тока и регистрирующего прибора ЭПШ-09. Установка может работать как с одним датчиком температуры, так и с двумя. При работе с двумя датчиками (по дифференциальной схеме включения) удается избавиться от влияния на результат измерения тепловых процессов, происходящих в камере при обросе давления и не связанных с начальным влагосодержанием образцов.

Экспериментально полученная кривая кинетики температуры исследуемого вещества при сушке сбросом давления имеет явно выраженный экстремум (экстремум-минимум). Анализ кривых показал, что при небольшой толщине слоя образца и высокой интенсивности испарения влаги из дисперсного тела время наступления экстремума составляет 50-100 сек и величина экстремума пропорциональна начальному влагосодержанию вещества. Кроме того, характер кривых, величина экстремума и время его наступления достаточно хорошо совпадают с кривыми, полученными расчетным путем по соотношению (I).

В работе исследованы температурные поля внутри дисперсного тела и в среде, непосредственно прилегающей к поверхности образца, а также кинетика этих полей в процессе сброса давления. Для измерения температурных полей была сконструирована кювета, позволяющая полойно (через каждые $2 \cdot 10^{-2}$ м) измерять температуру образца и среды с помощью медных термометров сопротивления. Измерения показали, что характер изменения температур по слоям один и тот же. Однако величина экстремума и время его наступления зависят от расположения слоя относительно центра образца. При

приближении к поверхности величина экстремума уменьшается, а время его наступления увеличивается. В образце существует направленный к его середине градиент температуры, величина которого меняется в процессе сброса давления. Такой характер кинетики температурных полей не совпадает с экспериментальными данными, полученными другими исследователями (в частности Е.И.Поповой). По данным Е.И.Поповой, температурное поле достигает наибольшего развития в поверхностном слое и температурный градиент направлен к поверхности образца. Это связано с тем, что начальное влагосодержание велико (песок $U_0 = 0,2$ кг/кг; целлюлоза $U_0 = 2,5$ кг/кг), температура образца при сбросе давления понижается ниже 0°C и происходит сублимация льда, в основном с геометрической поверхности тела. При этом температурное поле достигает своего максимального развития в поверхностных слоях. В нашем случае, когда начальное влагосодержание невелико ($U_0 = 0,02$ кг/кг) и температура тела выше 0°C , происходит фазовое превращение воды сразу со всего объема. Поэтому температурное поле меняет свой характер и максимальное понижение температуры достигается в середине слоя.

Сравнение экспериментальных данных по кинетике температурных полей с кривыми, полученными расчетным путем по соотношению (I), показывает, что характер изменения температурных полей и в том и в другом случае одинаков. Это может служить экспериментальным подтверждением того, что выбранный нами равномерно распределенный по всему объему отрицательный источник тепла и использование дифференциального уравнения теплового баланса достаточно хорошо описывает кинетику температурного поля в теле при сбросе давления.

Экспериментальное определение температурного поля в непосредственной близости от поверхности дисперсного тела показало, что вблизи поверхности существует слой паровоздушной среды с резким изменением температур. Толщина этого слоя около 20 мм, т.е. значительно больше пограничного слоя (3 мм), который образуется при взаимодействии твердого тела с парогазовой средой в условиях тепло- и массообмена при атмосферном давлении. Аналогичные результаты получены и другими исследователями. Такая значительная толщина пограничного слоя не может быть объяснена с позиции конвективного теплообмена, который наиболее часто используется при описании сушки сбросом давления. Конвективный теплообмен можно рассматривать как первое приближение при описании процесса теплообмена, осложненного интенсивным массообменом.

Четвертая глава работы посвящена анализу и оценке погрешности калориметрического метода определения малых влагосодержаний водорастворимых ТДС.

Сушка ТДС с помощью сброса давления относится к сложным теплообменным процессам, зависящим от целого ряда факторов, количественная оценка значительной части которых в настоящее время не поддается точному учету. Поэтому погрешность калориметрического метода определялась экспериментальным путем на основании статистической обработки большого количества опытных данных по разработанной методике, включающей в себя подготовку проб, выбор и проведение контрольных измерений, определение влагосодержания разработанным методом и математическую обработку результатов измерений. При этом важнейшими вопросами являю-

тея; подготовка образцов различного влагосодержания и выбор контрольного метода. К сожалению, до настоящего времени не решена задача подготовки эталонных образцов по влагосодержанию для сильно гигроскопичных ТДС. Для получения образцов с заданным влагосодержанием использован метод непосредственного увлажнения распылением необходимого количества воды. Полученные образцы тщательно перемешивались и выдерживались в течение 1-3 месяцев для получения равномерного распределения влаги по образцу. Исследованиями показано, что для получения образцов аммиачной селитры с равномерным распределением влаги достаточно 15-20 дней. Согласно требованиям метрологии, погрешность контрольного метода должна быть в 3-5 раз меньше погрешности поверяемого метода. Этому требованию отвечает химический метод, основанный на использовании реактива Фисера. Практически погрешность этого метода может быть доведена до 10^{-5} кг/кг. Кроме того, влагосодержание приготовленных образцов контролировалось методом тепловой сушки до постоянного веса. Это связано с тем, что метод тепловой сушки является контрольным для большинства ТДС (в частности, для аммиачной селитры, ГОСТ 14702-69).

На основании обработки экспериментальных данных: а) построена градуировочная характеристика как зависимость между максимальным понижением температуры и начальным влагосодержанием образца; б) оценена погрешность метода.

Градуировочная характеристика для выбранных ТДС линейна, что находится в соответствии с соотношением (1). В качестве характеристики погрешности при оценке метода была выбрана энтропийная погрешность, полученная с помощью информационно-энергетического

подхода к процессу измерения (П.В.Новицкий):

$$\Delta = \pm \frac{d}{2} \frac{n}{10 \frac{1}{n} \sum_{i=1}^j n_i \lg n_i},$$

- где Δ - абсолютная погрешность;
 d - ширина поддиапазона;
 n - общее число измерений;
 n_i - число измерений, попадающих в поддиапазон;
 j - число поддиапазонов.

Рассчитанное значение погрешности калориметрического метода составляет $\pm 0,001$ кг/кг.

По результатам экспериментальных исследований была определена величина коэффициента корреляции ($r = 0,98$). Большая величина коэффициента корреляции указывает на то, что между начальным влагосодержанием и экстремумом температуры при сушке обросом давления существует связь, близкая к функциональной.

Малая величина погрешности и большая величина коэффициента говорят о перспективности использования калориметрического метода для определения малых влагосодержаний водорастворимых ТДС.

При обработке опытных данных установлено, что метод сушки для водорастворимых ТДС дает совпадающие результаты с химическим методом после 20-25 часов сушки. После двух часов тепловой сушки, предусмотряемых регламентом, расхождения между ними составляют от 0,002 до 0,008 кг/кг. Следовательно, ускоренный метод тепловой сушки для водорастворимых ТДС нужно применять с большой осторожностью.

В работе проанализировано влияние на термограммы сушки образца давления, толщины слоя, плотности и начальной температуры образца.

Экспериментально установлено, что при увеличении толщины слоя образца от 0,001 м до 0,008 м время наступления экстремума непрерывно растет, а величина самого экстремума почти не меняется. Только на концах этого промежутка наблюдается существенное изменение величины экстремума. Изменение величины экстремума можно объяснить уменьшением интенсивности испарения влаги при изменении толщины слоя. На основании этого эксперимента была выбрана оптимальная толщина слоя образца, при которой практически не наблюдается изменение величины экстремума за счет отклонения толщины слоя в процессе заполнения датчика, а время наступления экстремума минимально.

Анализ экспериментальных данных показал, что увеличение плотности вещества (от 0,78 до 1,16 кг/м³) приводит к увеличению величины экстремума и времени его наступления. Однако среднеквадратичная погрешность, связанная с изменением плотности, составляет $8 \cdot 10^{-4}$ кг/кг и практически может не учитываться.

В работе проанализировано влияние на величину экстремума начальных температур образца и среды. Показано, что начальная температура образца не приводит к дополнительной погрешности, т.к. при калориметрическом методе измеряется не абсолютная температура тела, а ее приращение в процессе сушки образцом давления. Показаны пути уменьшения влияния на результат измерения большой разности температур образца и среды.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. На основании аналитического рассмотрения молярно-молекулярного тепло- и массопереноса применительно к сушке водорастворимых ТДС сбросом давления показано, что изменение температуры вещества в процессе сушки носит экстремальный характер (экстремум-минимум) и величина этого экстремума пропорциональна начальному влагосодержанию.

2. Проведено экспериментальное исследование кинетики сушки водорастворимых ТДС при сбросе давления. При небольших U испарение влаги происходит со всего объема по экспоненциальному закону, что характерно для периода падающей скорости сушки.

3. Разработана и смонтирована лабораторная установка для непрерывной регистрации кривых кинетики сушки $\bar{U}(\tau)$ и $\bar{T}(\tau)$ и изменения температуры в среде при сушке сбросом давления. На основании полученных данных, определено значение коэффициента теплообмена. Коэффициент теплообмена в процессе сброса давления имеет тенденцию к уменьшению. Для практических расчетов коэффициент теплообмена можно считать величиной постоянной и равной $70 \text{ вт/м}^2 \cdot \text{град}$.

4. Проведено измерение нестационарных температурных полей внутри исследуемого образца и в пограничном слое. Анализ кинетики охлаждения при сушке сбросом давления водорастворимых ТДС показал, что при малых влагосодержаниях в образцах существует градиент температуры, направленный внутрь тела. Над поверхностью бохнущего образца существует слой ($20 \cdot 10^{-3} \text{ м}$) паровоздушной среды с резким изменением температуры.

5. Экспериментально подтверждена, полученная аналитическим путем, экстремальная зависимость изменения температуры вещества в процессе сушки обросом давления. Установлено, что положение минимумов и их величины на экспериментальных и аналитических кривых изменения температуры находятся в удовлетворительном соответствии.

6. Предложен и исследован калориметрический метод определения малых влагосодержаний водорастворимых ТЭС, обладающий хорошими метрологическими показателями наряду с экспрессностью измерения.

7. Получены градуировочные характеристики для исследуемых веществ. В области малых влагосодержаний водорастворимых ТЭС градуировочная характеристика линейна.

8. Оценена погрешность калориметрического метода определения малых влагосодержаний водорастворимых ТЭС. В качестве меры точности принята энтропийная погрешность. Показано, что величина погрешности не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ кг/кг.

9. На основании теоретических выводов показано и экспериментально подтверждено, что величина максимального охлаждения образца при правильном выборе конструкции первичного преобразователя и схемы измерения температуры не зависит от начальной температуры образца, толщины слоя исследуемого вещества, плотности вещества.

10. Теоретическое и экспериментальное исследование калориметрического метода показывает, что предлагаемый метод может найти широкое применение для экспрессного определения влагосодержания водорастворимых ТЭС в научно-исследовательских и заводских лабораториях.

Основные положения работы доложены и обсуждены на Всесоюзном техническом совещании по интенсификации процессов сушки в химической и смежных отраслях промышленности (Москва, 1965 г.); на УШ Всесоюзной межвузовской конференции по вопросам испарения, горения и газовой динамике дисперсных систем (Одесса, 1968 г.); на Всесоюзной конференции по совершенствованию методов определения влагосодержания в различных средах на основе применения новых влагомерных приборов (Киев, 1970 г.); на Республиканском семинаре по современным приборам и методам контроля состава и свойств веществ (Киев, 1970 г.).

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Согин А.Е., Венедиктов М.В., Рудный Н.М., Татиевский В.Л. Калориметрический метод определения малых влагосодержаний ИЖ, № 1, т. XX, 1971.

2. Согин А.Е., Венедиктов М.В., Рудный Н.М., Татиевский В.Л. Устройство для контроля влагосодержания водорастворимых материалов химической промышленности, Тезисы докладов Всесоюзного технического совещания по интенсификации процессов сушки в химической и смежных отраслях промышленности. М., 1965.

3. Согин А.Е., Венедиктов М.В., Рудный Н.М., Татиевский В.Л., Чумак В.К. Устройство для определения малых влагооодержаний порошкообразных дисперсных материалов. Сб. Современные приборы и методы контроля состава и свойств веществ, Киев, 1970.

4. Согин А.Е., Венедиктов М.В., Рудный Н.М., Татиевский В.Л. Способ определения влагосодержания водорастворимых веществ. Авторское свидетельство № 198012, БИ, № 13, 1967.

5. Согин А.Е., Венедиктов М.В., Рудный Н.М., Татиевский В.Л. Способ определения влагосодержания нерастворимых в воде материалов. Авторское свидетельство № 243257, БИ, № 16, 1969.

6. Согин А.Е., Венедиктов М.В., Рудный Н.М., Татиевский В.Л. Применение калориметрического метода для определения влагосодержания водорастворимых материалов. Тезисы докладов и сообщений конференции по совершенствованию методов определения влагосодержания в различных средах на основе применения новых влагосмерных приборов, Киев, 1970.

7. Согин А.Е., Венедиктов М.В., Татиевский В.Л. Массопереносный метод определения влагосодержания в дисперсных материалах по величине теплоты десорбции. Труды ВНИИАП, вып. II, Киев, 1972.