

Процессы массопереноса в системах с участием твердой фазы

Общие закономерности диффузионных процессов

Массообмен, или массоперенос, представляет собой сложный процесс, включающий перенос вещества в пределах одной фазы, далее - перенос вещества через поверхность раздела и его перенос в пределах другой фазы.

Перенос распределяемого вещества в пределах одной фазы из основного объема потока к границе его раздела с другой фазой называют *массоотдачей*; процесс переноса вещества из одного потока в основную массу другого вещества через границу раздела фаз – *массопередачей*.

Скорость массообменных процессов часто лимитируется молекулярной диффузией, поэтому процессы массопередачи иногда называют *диффузионными* процессами.

Первый закон Фика имеет вид:

$$I_i = -D_i \text{grad} \bar{C}_i, \quad (1)$$

где I_i — плотность потока i -го компонента, моль/(м²·с) или кг/(м²·с); D_i — коэффициент диффузии i -го компонента, м²/с; $\text{grad} \bar{C}_i$ - градиент его концентрации, моль/м⁴ или кг/м³/м. Знак «минус» соответствует положительному значению диффузионного потока в направлении уменьшения концентрации.

В термодинамике необратимых процессов четко доказывается, что поток частиц в химическом (концентрационном) поле определяется градиентом химического потенциала. Вычисление химического потенциала для реальных систем представляет определенные трудности, поэтому при практических расчетах массообменных процессов причиной диффузионного потока компонента считается наличие градиента его концентрации. В то же время необходимо помнить, что фазовое равновесие не означает численного равенства содержаний каждого распределяемого компонента в каждой из фаз. Следует отметить, что первый закон Фика является сугубо эмпирическим и не вскрывает природы диффузионных явлений.

$$I_i = -D_i \cdot \text{grad} C_i$$

Таким образом, коэффициент молекулярной диффузии D_i представляет собой физическую константу, характеризующую способность данного вещества проникать вследствие диффузии в неподвижную среду, не зависящую от *гидродинамических условий*, в которых протекает процесс. Величина коэффициента молекулярной диффузии D_i является функцией свойств распределяемого вещества и среды, в которую оно диффундирует, температуры и давления. Обычно D_i растёт с увеличением температуры и понижением давления (для газов). В каждом конкретном случае значение D_i определяют по опытным данным или по теоретическим и полуэмпирическим уравнениям с учетом температуры и давления, при которых протекает диффузия.

Теоретическое выражение для коэффициента диффузии
формула Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

$k=1,38 \cdot 10^{-23}$ (Дж/К), константа;

T – температура (К);

η – вязкость среды (Па·с);

r – ионный радиус (м), константа;

Коэффициент диффузии в газах и жидкостях

Дифференциальное уравнение конвективной диффузии. Суммарный перенос вещества вследствие конвективного переноса и молекулярной диффузии называют конвективным массообменом, или *конвективной* диффузией. Дифференциальное уравнение конвективной диффузии, выражающее закон распределения концентрации данного компонента в движущейся стационарно среде при неустановившемся процессе массообмена, имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \vec{\omega} \cdot \text{grad}C = D \cdot \nabla^2 \cdot C.$$

где $\vec{\omega}$ - скорость движения потока компонента, м/с.

Диффузия компонентов в системах с твердой фазой

- Общие закономерности массопередачи в системах с твердой фазой

Общие закономерности при массообмене с твердой фазой учитывают массоотдачу распределяемого вещества в твердом материале (которую можно назвать *массопроводностью*) за счет *внутренней диффузии* и перенос вещества в жидкой или газовой фазах за счет *внешней диффузии*. Специфический характер процессов массопередачи с участием твердой фазы заключается в том, что перенос вещества в неподвижном слое твердого материала представляет собой неустановившийся процесс, т.е. концентрация вещества в твердой фазе изменяется не только в пространстве ($C = f(x)$), но и во времени ($C = f(\tau)$). Поэтому процесс *массопроводности* можно представить уравнением:

$$M = -D_m \cdot F \cdot \tau \cdot \frac{\partial C}{\partial n}$$

Здесь D_m – коэффициент массопроводности, являющийся коэффициентом внутренней диффузии.

Масса вещества, отводимого от поверхности раздела фаз путем массоотдачи, определяется следующим образом:

$$M = \beta_c F \tau (C_{гр} - C^*) = \beta_c F \tau \Delta C, \quad (13)$$

$$M = \beta_c \cdot F \cdot \tau \cdot (C_{гр} - C^0) = \beta_c \cdot F \cdot \tau \cdot \Delta C$$

где β_c – коэффициент массоотдачи. Приравнивая соотношения (12) и (13) и рассматривая массоперенос по оси x , получим:

$$\beta_c \Delta C = -D_m \frac{\partial C}{\partial x}$$

Коэффициент массоотдачи является *кинетической* константой, зависящей от физических свойств фазы и гидродинамических условий в ней, связанных с физическими свойствами фазы, геометрическими характеристиками и размерами массообменного аппарата.

$$\beta_c \cdot \Delta C = -D_m \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

Коэффициент массоотдачи является *кинетической* константой, зависящей от физических свойств фазы и гидродинамических условий в ней, связанных с физическими свойствами фазы, геометрическими характеристиками и размерами массообменного аппарата. Наиболее строгий путь для определения коэффициентов массоотдачи заключается в интегрировании уравнения диффузии в движущейся среде совместно с уравнениями Навье-Стокса и уравнением неразрывности потока при заданных начальных и граничных условиях. Однако система указанных уравнений практически не имеет общего решения. Поэтому можно методами теории подобия найти связь между переменными, характеризующими процесс переноса в потоке фазы, в виде *обобщенного (критериального) уравнения массоотдачи*.

Учитывая, что для подобных процессов отношение сходственных величин равно отношению величин им пропорциональных, заменим в (14) δC конечной разностью ΔC и δx - некоторым линейным размером l . Разделив левую часть уравнения (14) на его правую часть, сократив подобные члены и опустив знак «минус», получим безразмерный критерий подобия:

$$\frac{\beta_c \cdot l}{D_m} = Bi' = idem. \quad (15)$$

$$\frac{\beta_c \cdot l}{D_m} = Bi$$

Этот критерий отражает подобие переноса распределяемого вещества на границе твердой и жидкой (газовой или паровой) фаз и носит название *диффузионного критерия Био* (Bi'). В критерий Био входит отношение β_c и D_M , характеризующих скорости внешней и внутренней диффузии. При малых значениях Bi' скорость массопередачи лимитируется внешней диффузией, а при больших значениях Bi' - скоростью внутренней диффузии (процесс протекает во внутридиффузионной области).

Во внешней фазе перенос вещества может осуществляться молекулярной, конвективной и турбулентной диффузией. Общие закономерности переноса вещества в жидкой и газовой фазах рассмотрены ранее. Если внешняя среда неподвижна, то для описания диффузии в неподвижной среде, которая происходит в результате беспорядочного движения молекул, применяют закон молекулярной диффузии Фика (1). Значения коэффициентов диффузии газов при нормальных условиях приводятся в справочниках. Пересчет на другие условия может быть выполнен по уравнению:

$$D = D_o \left(\frac{T}{T_o}\right)^{1,5} \left(\frac{P_o}{P}\right), \quad (19)$$

где D_o – коэффициент диффузии при нормальных условиях ($T_o = 272\text{К}$, $P_o = 101,325 \text{ кПа}$). Расчет коэффициентов диффузии в жидкостях производится по различным эмпирическим уравнениям.

Приближенная зависимость коэффициента диффузии от температуры в жидкостях часто можно найти с помощью уравнения Стокса-Эйнштейна, по формуле:

$$\frac{D_{T_1}}{D_{T_2}} = \frac{T_1 \mu_{T_2}}{T_2 \mu_{T_1}},$$

D — коэффициент диффузии

T_1 и T_2 абсолютные температуры

μ — динамическая вязкость растворителя.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры для газов может быть выражена с помощью теории Чепмена-Энскога по формуле:

$$D = \frac{1.858 \cdot 10^{-3} T^{3/2} \sqrt{1/M_1 + 1/M_2}}{p \sigma_{12}^2 \Omega},$$

D — коэффициент диффузии.

1 и 2 — индексы двух видов молекул, присутствующих в газовой смеси,

T абсолютная температура (К),

M молярная масса молекул, входящих в состав газовой смеси (г/моль),

p давление (Па),

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad \text{средний диаметр сталкивающихся частиц, А}$$

Ω зависимость интеграла столкновений от температуры, безразмерная.

Диффузия в непористых материалах

В непористых материалах поглощение ими распределяемого в твердой фазе вещества происходит по механизму абсорбции, а его перенос – путем молекулярной диффузии.

Перенос вещества в процессе диффузии в объеме непористого твердого материала подчиняется закону Фика.

Диффузия в кристаллах

Кристаллы - твёрдые тела, в которых атомы (ионы, молекулы) расположены закономерно, образуя трёхмерно-периодическую пространственную укладку — кристаллическую решётку.

Кристаллы имеют естественную внешнюю форму правильных симметричных многогранников, основанную на их внутренней структуре, то есть на одном из нескольких определённых регулярных расположений составляющих вещество частиц (атомов, молекул, ионов).

Современное определение кристалла дано Международным союзом кристаллографов (<http://reference.iucr.org/dictionary/Crystal>): Материал представляет собой кристалл, если он имеет преимущественно острую дифракционную картину.

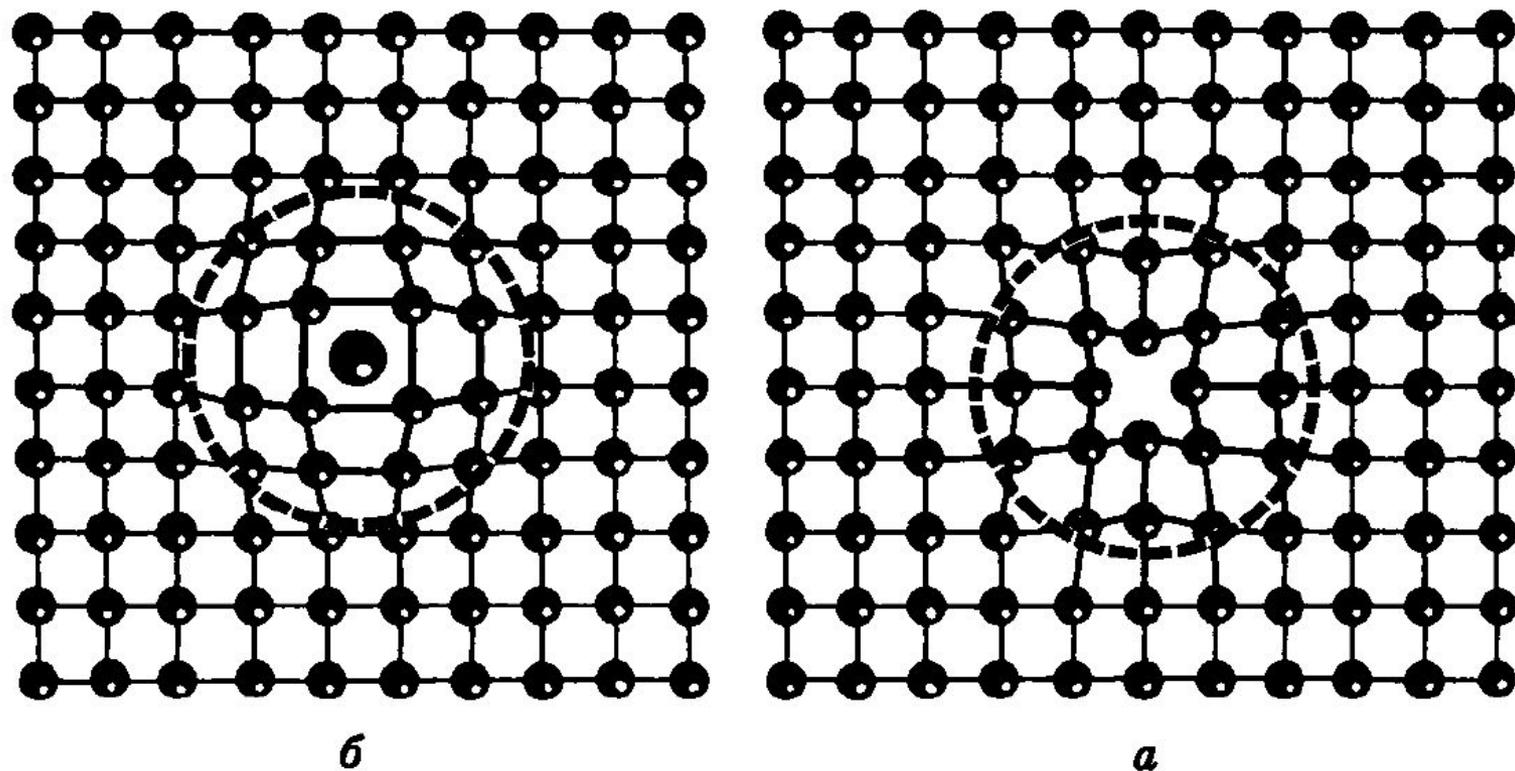


Рис. 1. Вакансии (а) и межузельный атом (б) — точечные дефекты в кристаллической решетке. Пунктиром обозначены искаженные области решетки.

Так как соседние атомы в кристалле колеблются не строго согласованно, может оказаться, что вследствие случайного стечения обстоятельств один из них получит от соседей энергию, которой будет достаточно для того, чтобы, порвав с ними связи, выскочить из их окружения, оставив один из узлов «вакантным». Об этом процессе физики говорят так: имела место энергетическая флуктуация, достаточная для того, чтобы атом покинул узел. Описанный процесс подобен испарению атомов с поверхности кристалла с тем, однако, важным отличием, что, испарившись с поверхности, атом уходит в пространство, окружающее кристалл, а покинув внутренний узел решетки, атом «испаряется» в свободное, «межузельное» пространство в кристалле. Таким образом возникают «вакансия» и «межузельный атом». Вакансию и межузельный атом, потерявших родственную связь, называют «парой Френкеля». Вакансии и межузельные атомы часто объединяют общим названием «точечные дефекты». Число образующихся вакансий и межузельных атомов растет с увеличением температуры.

Особенно большое влияние дефекты оказывают на диффузионные характеристики кристалла.

Вакансии и межузельные атомы называют «нульмерными» дефектами.

К «одномерным» дефектам относятся дефекты, которые называются дислокациями (этот термин будет разъяснен дальше).

К «двумерным» — границы раздела между отдельными областями кристаллического вещества. В пределах монокристалла такие области называются блоками мозаики: граница между ними возникает в связи с тем, что каждый из блоков немного повернут относительно своих соседей. В поликристалле границами разделены отдельные зерна, которые могут быть ориентированы относительно своих соседей практически произвольно.

К «трехмерным» дефектам относятся дефекты, линейный размер которых во всех измерениях существенно превосходит межатомные расстояния (трещины, поры).

Все дефекты, встречающиеся в твердых телах, не являются независимыми. Перемещаясь, они сталкиваются друг с другом; дефекты одного типа или их совокупность при определенных условиях могут превратиться в дефекты другого типа: совокупность вакансий переходит в дислокацию или пору, а пора может стать источником вакансий; совокупность дислокаций превращается в трещину; совокупность множества микроскопических пор — в одну макроскопическую пору.

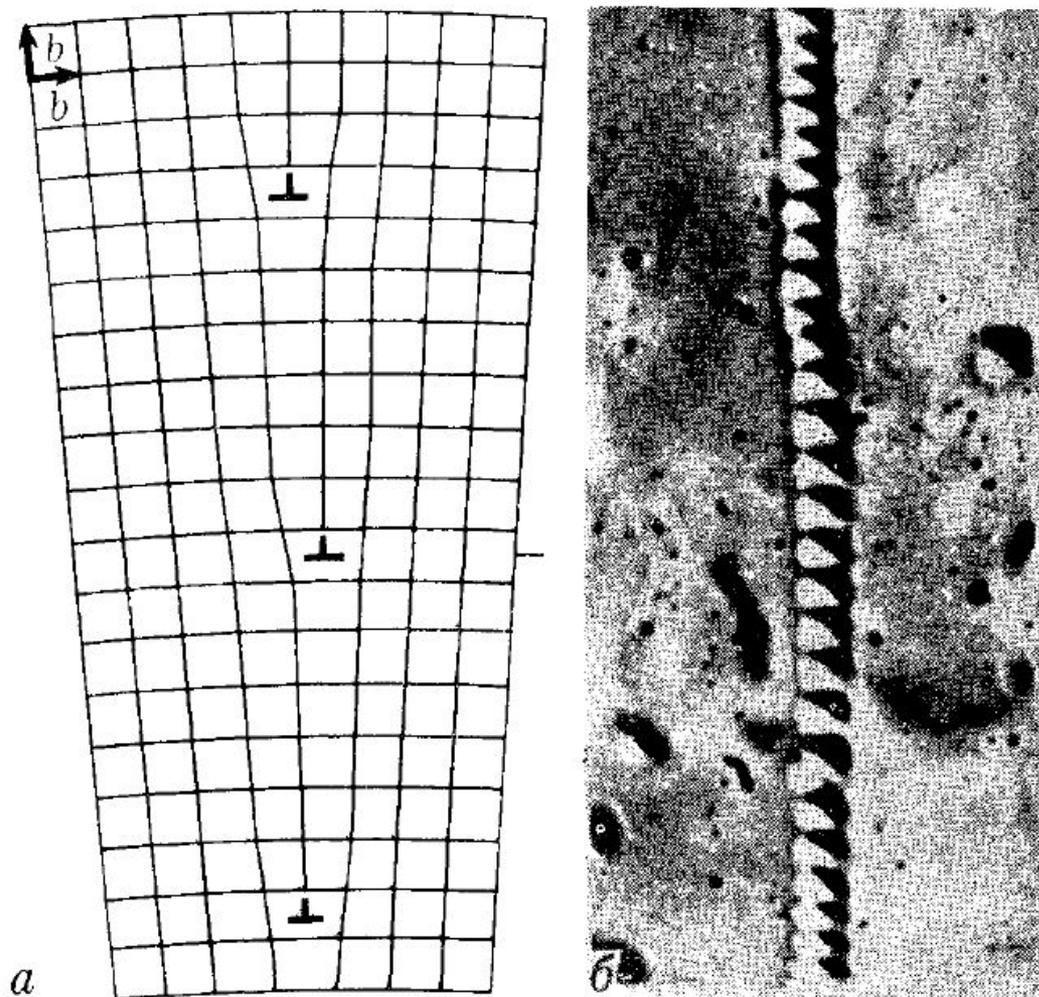


Рис. 6. Схема простой дислокационной границы (а) и реальная дислокационная граница в монокристалле LiF (б), проявленная травлением. Увеличение 300.

Строение винтовой дислокации легко понять, если представить себе, что кристалл состоит не из совокупности параллельных плоскостей, а из одной непрерывной винтовой поверхности, которая располагается вокруг некоторой линии.

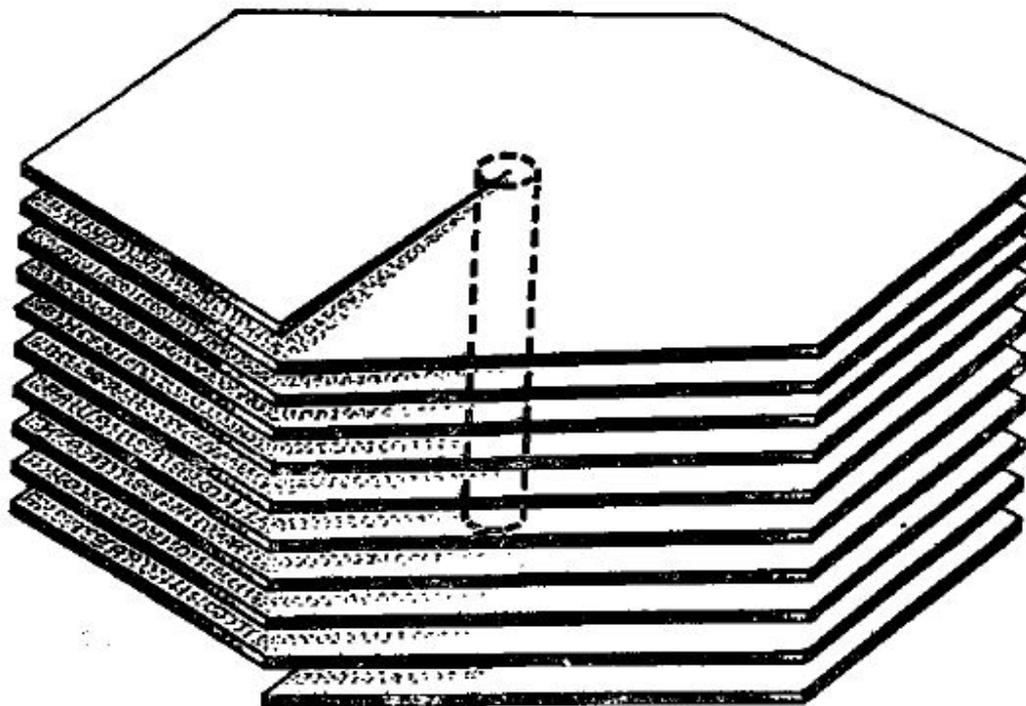


Рис. 4. Схематическое изображение винтовой дислокации. Пунктиром выделена искаженная область.

Сравнительно легко образование вакансий может произойти в кристаллах, которые состоят из атомов двух типов, значительно отличающихся по размерам. Меньший из атомов может разместиться в зазоре между крупными. Именно так могут возникнуть «атомы пустоты», например, в монокристаллах соли AgCl: радиус иона хлора равен $1,81 \cdot 10^{-8}$ см, а иона серебра $1 \cdot 10^{-8}$ см, поэтому ион серебра, оставив узел вакантным, может расположиться в междоузлии, не очень сильно деформируя решетку: в межузельном пространстве между ионами хлора ему будет не очень тесно.

В кристаллах, которые состоят из плотно упакованных атомов одного сорта, такой механизм рождения «атома пустоты» практически не может иметь места, так как для этого нужно слишком много энергии. В кристаллах золота, меди, никеля, которые построены так, что каждый из атомов окружен двенадцатью себе подобными, объем свободного пространства «между узлами», куда бы мог перейти атом из узла, во много раз меньше объема атома, а энергия, необходимая для такого перехода, очень велика.

Вакансии могут появляться при растворении пустоты в кристалле, источником вакансий в этом случае служат поры, трещины,

«атомы пустоты» (вакансии) могут появляться самостоятельно, независимо от атомов в междоузлиях. Поэтому количество вакансий и межузельных атомов в решетке может быть очень различным: межузельных атомов мало, так как их появление связано с затратой большого количества энергии, «атомов пустоты» больше — они легче возникают.

Теоретики посчитали, что в кристалле меди при $T=1000^{\circ}\text{C}$ концентрация вакансий приблизительно равна $10e^{-4}$, т.е. одна вакансия на 10000 атомов, а межузельных атомов $10e^{-39}$.

Поры, трещины, дислокации могут служить не только источником, но и стоком вакансий в кристалле. С ростом температуры концентрация вакансий растет, вакансии рождаются на источниках, избыточное их количество уходит в стоки.

Концентрация «равновесных», вакансий в кристаллической решетке с температурой очень быстро увеличивается по экспоненциальному закону.

$$\xi = \omega = e^{-\Theta/kT}$$

Θ — энергия образования вакансии; $k = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град — константа Больцмана; T — абсолютная температура.

Подобная же формула описывает также и концентрацию «межузельных» атомов.

Давление, прилагаемое к кристаллу, приводит к возрастанию энергии образования вакансии. В сжатом кристалле вакансий меньше, чем в не подверженном сжатию. Так и должно быть. Ведь угнетаемый давлением кристалл начнет искать способы уменьшить свой объем, чтобы ослабить действие давления. Один из способов — избавиться от части вакансий, которые, не имея массы, занимают объем.

Форма поверхности влияет на концентрацию вакансий.

Если на поверхности кристалла имеются впадины и выпуклости, это отразится на концентрации вакансий. Для простоты допустим, что есть полусферическая выпуклость радиуса R . Вещество кристалла под этой поверхностью будет немного сжато. В этом случае сила, обусловленная кривизной поверхности (она называется лапласовской) направлена внутрь кристалла. Эта сила определяет сжимающее давление, которое тоже называется лапласовским:

$$P = -2\alpha/R,$$

где α — поверхностная энергия кристалла. Следовательно, концентрация вакансий вблизи выпуклости на поверхности будет понижена. Под впадиной концентрация вакансий повышена, так как в этом случае лапласовская сила растягивает кристалл.

Самодиффузия

Множество атомов диффузионно перемещается вдоль прямой, и каждый из них в очередном скачке с равной вероятностью может сместиться слева направо и справа налево. Если, однако, какие-нибудь причины делают целесообразным направленный поток атомов «налево» (градиент концентрации), число атомов, скачущих «влево», будет большим, чем скачущих «вправо».

Целенаправленность оказывается характеристикой движения не каждого из перемещающихся атомов, а их огромного количества.

Диффузионное блуждание атомов с помощью так называемого «вакансионного механизма» — в случае «бесцельного» и в случае целенаправленного блужданий — происходит следующим образом. Если в непосредственном соседстве окажутся атом и вакансия, то при необходимой флуктуации энергии атом сможет перескочить в соседнюю вакансию.

Коэффициент самодиффузии

$$D_a = D_0 \cdot e^{-\theta/kT}$$

$$\theta = \theta_0 + \theta_b$$

Энергия активации самодиффузии состоит из энергии образования вакансии и энергии перемещения атома.

Коэффициент самодиффузии атомов с температурой возрастает по экспоненциальному закону.

Два слагаемых в Θ появились в связи с тем, что атом совершит элементарный скачок лишь при условии, если, следуя друг за другом, произойдут два случайных события: первое — рядом с атомом образуется вакансия, второе — атом получит возможность (достаточную энергию) чтобы перескочить в эту вакансию.

В непосредственной близости от точки плавления в кристаллах типичных металлов, например золота, $D_a \simeq 10^{-9}$ см²/сек, а при комнатной температуре в золоте $D_a \simeq 10^{-35}$ см²/сек. Эти цифры значат, что смещение атомов, в течение суток блуждающих в самодиффузионном процессе, соответственно будет 10^{-2} и 10^{-15} см. Последняя цифра лишена физического смысла, так как соответствующее ей расстояние неизмеримо меньше межатомного, меньше почти в 10 миллионов раз!

Поверхностная диффузия в кристаллах

Поверхность реального кристалла — это совсем не плоская, идеально гладкая, безусловно чистая граница кристалла. В действительности на поверхности множество чужеродных атомов, которые адсорбировались из газовой фазы либо вышли на поверхность из твердой фазы. Рельеф реальной поверхности богат различными отклонениями от идеальной гладкости. Только при низких температурах поверхности, ограничивающие кристалл, могут быть гладкими. При высоких температурах эти поверхности покрываются системой одно- или многоатомных ступеней и изломов на них.

Совокупность скачков — скольжений по поверхности — и является процессом двумерной поверхностной диффузии атомов. Очевидно, как и в случае «бесцельной» объемной самодиффузии, среднее смещение атома, который по воле случая скользит по поверхности, подчиняется определенному закону.

А вот другая аналогия, которую развивал Я. И. Френкель. Исследуя закономерности поверхностной диффузии, он прибегал к образу «двумерного газа». Мы привыкли к обычному, трехмерному газу, а у него двумерный газ: совокупность атомов, хаотически движущихся по поверхности

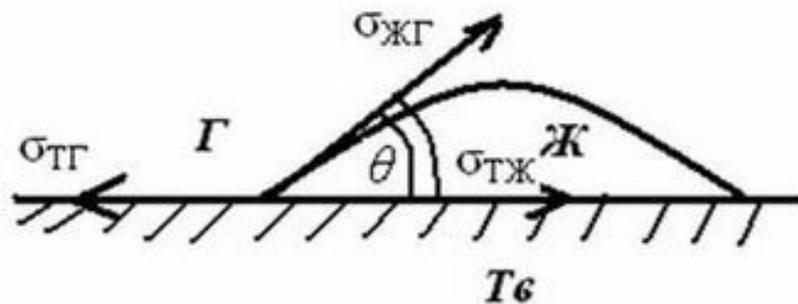
Для того чтобы адсорбированный атом принял участие в диффузионной миграции вдоль поверхности, он, во-первых, должен образоваться, т. е. оторваться от излома на ступени, и, во-вторых, приобрести энергию, необходимую для совершения элементарного скачка. Таким образом, вероятность наблюдать случайное событие — элементарный скачок адатома в данной точке на поверхности — есть произведение вероятностей двух случайных событий: образования адатома и приобретения им надлежащей энергии для скачка. Последующие рассуждения подобны тем, которые излагались в очерке о «бесцельной» самодиффузии с помощью вакансионного механизма. Эти рассуждения приведут к почти очевидной формуле, которая устанавливает связь между коэффициентом поверхностной диффузии (D_s), коэффициентом диффузии адатомов (D_a) и их концентрацией (ξ_a):

$$D_s = \xi_a D_a.$$

Измерения величины D_s свидетельствуют о том, что она на много порядков превосходит величину коэффициента объемной диффузии при той же температуре.

Эффект Ребиндера

Эффект Ребиндера заключается в облегчении деформирования и разрушения кристалла, если он окружен «поверхностно активным» веществом, способным понижать поверхностную энергию кристалла. Именно в силу этой способности «поверхностно активное» вещество охотно диффундирует по поверхности кристалла, поскольку, чем большая поверхность кристалла будет покрыта им, тем большим будет уменьшение поверхностной энергии кристалла.



$$\sigma_{TG} = \sigma_{TЖ} + \sigma_{ЖГ} \cdot \cos \theta$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{TG} - \sigma_{TЖ}}{\sigma_{ЖГ}}$$

Закон Юнга

диффузия в кристаллах с дефектами

В реальном кристаллическом теле облегченной может оказаться диффузия вдоль границ раздела между различно ориентированными зернами или, в пределах одного зерна, вдоль границ между мозаичными блоками.

«Рыхлостью» структуры отличаются и дислокации, которые также могут играть роль облегченных диффузионных путей.

На диффузионную проницаемость кристаллических тел могут также оказывать влияние поры. Они могут и уменьшать, и увеличивать диффузионный поток. Уменьшать по естественной и очевидной причине: просто наличие пор уменьшает фронт диффузии в объеме. Однако это уменьшение фронта и, следовательно, диффузионного потока может быть с лихвой компенсировано потоком вдоль свободных поверхностей поры в связи с тем, что коэффициент поверхностной диффузии много больше коэффициента объемной диффузии. Эта компенсация может иметь место лишь в том случае, если радиус пор оказывается меньше некоторого критического.

$$R^* = 2\delta D_s / D_0.$$

Как нам уже известно, D_s/D_0 даже при температурах, близких к температуре плавления, величина весьма большая, около 10^4 . Так как $\delta \simeq 10^{-7}$ см, то $R^* \simeq 10^{-3}$ см. Это означает, что десятимикронные и более мелкие поры в пористых кристаллах не тормозят диффузионный поток, а способствуют ему.

Отношение D_s к D_0 быстро возрастает при понижении температуры в связи с тем, что энергия активации поверхностной самодиффузии (θ_s) меньше, чем объемной (θ_0). Действительно, так как $D_0 \sim e^{-\theta_0/kT}$, $D_s \sim e^{-\theta_s/kT}$, то

$$D_s/D_0 \sim e^{\frac{1}{kT}(\theta_0 - \theta_s)}$$

и, следовательно, отношение D_s/D_0 с понижением температуры растет. Это означает, что с понижением температуры критический размер поры будет возрастать.

Диффузия в капиллярно-пористых материалах

Массоперенос в капиллярно-пористых телах — сложный процесс, который обусловлен рядом причин: а) видом технологического процесса: сушка, десорбция, экстрагирование или гетерогенный катализ на пористых катализаторах и т. д.; б) характеристикой пористой среды: величина и конфигурация пор, распределение пор по размерам, характер соединения их между собой и пр.; в) энергетическим состоянием поверхности стенок пор; г) величиной физико-химического сродства молекул извлекаемого вещества (диффузанта) и «скелета» твердого тела; д) степенью заполнения пор извлекаемым веществом; е) условиями проведения процесса: температуры, давления и пр.

Миграция распределяемого вещества в одних пористых материалах происходит по системе пор, сохраняющих свою форму и размеры в течение всего процесса диффузии. Основными механизмами изотермического переноса массы вещества в таких материалах являются при больших влагосодержаниях – капиллярный поток, при малых – нормальная или стесненная диффузия пара, пленочное течение и поверхностная диффузия. Вклад отдельных механизмов в общий поток определяется размером пор, функцией распределения их по размерам, энергетическим состоянием поверхности стенок пор и физико-химическим сродством молекул распределяемого вещества и скелета пористого материала. В других пористых материалах наблюдается изменение каркаса в диффузионном процессе. Примером могут служить пористые материалы, содержащие твердую фазу, удаляемую экстрагированием. Перенос вещества в порах таких тел осуществляется молекулярной диффузией, однако изменяющийся скелет твердого тела оказывает влияние на скорость диффузии, что находит отражение в численном изменении коэффициента диффузии и возрастании вязкости раствора вследствие частичной растворимости твердой фазы.

- **Диффузия влаги в твердом материале при сушке**

По своей физической сущности сушка является сложным диффузионным процессом, скорость которого определяется скоростью диффузии влаги (под влагой понимается любая жидкость, которую необходимо удалить) из глубины высушиваемого материала в окружающую среду. Высушиваемый материал при любом методе сушки находится в контакте с сушильным агентом, в качестве которого чаще всего выступает влажный воздух или топочные газы.

Механизм процесса сушки определяется в основном формой связи влаги с материалом: чем прочнее связь, тем труднее протекает процесс сушки. Условно принята следующая классификация форм связи: *химическая*, *физико-химическая* и *физико-механическая*. Химически связанная влага может быть удалена только при нагреве до высоких температур или в результате проведения химической реакции. Значит, эта влага не может быть удалена при сушке. В процессе сушки удаляется только влага, связанная с материалом физико-химически и механически. При этом наиболее легко удаляется механически связанная с материалом влага, которая подразделяется на влагу макрокапилляров ($r > 10^{-7}$ м) и влагу микрокапилляров ($r \approx 10^{-9}$ м). Макрокапилляры заполняются влагой при непосредственном соприкосновении ее с материалом. Влага из макрокапилляров свободно удаляется не только при термической сушке, но и механическими способами. В микрокапилляры влага поступает как при непосредственном соприкосновении, так и в результате поглощения ее из окружающей среды. Удаление влаги из микрокапилляров механическими способами затруднено.

В более широком смысле влагу подразделяют также на свободную и связанную. Под *свободной* понимают влагу, скорость испарения которой из материала равна скорости испарения воды со свободной поверхности. Следовательно, при наличии в материале свободной влаги парциальное давление пара у поверхности твердого тела p_m равно давлению насыщенного пара над его свободной поверхностью p_n . Под *связанной* понимают влагу, скорость испарения которой из материала меньше скорости испарения воды со свободной поверхности, т.е. $p_m < p_n$.

При наиболее распространенной конвективной сушке влажный материал контактирует с горячим сушильным агентом, параметры которого существенно влияют на глубину и скорость процесса сушки. В процессах конвективной сушки температура сушильного агента уменьшается, а его *влажносодержание* (x) и относительная влажность (φ) увеличиваются.

При сушке большинства капиллярно-пористых материалов на первой стадии процесса наблюдается *период постоянной скорости удаления влаги* (область удаления свободной влаги). Это I период сушки. В этот период перепад влажности внутри материала столь велик, что лимитирующее влияние на скорость сушки имеет скорость поверхностного испарения, т.е. внешняя диффузия. В I период сушки влага внутри материала (капиллярная и осмотически связанная влага) перемещается в виде жидкости. Над поверхностью влажного материала образуется слой насыщенного пара ($\varphi = 100\%$), находящегося в равновесии с водой. Температура влаги при этом имеет постоянное значение, равное *температуре мокрого термометра* t_m . В процессе испарения данная температура не меняется, а температура сушильного агента (воздуха или топочного газа) по мере его насыщения все время понижается, приближаясь в пределе при $\varphi = 100\%$ к температуре мокрого термометра.

Температура сушильного агента в конце процесса насыщения характеризуют так называемой *температурой адиабатического насыщения*. При адиабатической сушке убыль влаги с поверхности материала относительно легко компенсируется подводом новых порций жидкой влаги из крупных пор внутри материала, обладающим малым гидравлическим сопротивлением перемещению жидкой влаги. Влага из материала при адиабатической сушке испаряется только за счет тепла, передаваемого материалу воздухом. При этом энтальпия воздуха после сушки I_2 будет равна его энтальпии перед сушкой I_1 , так как все тепло, отданное воздухом на испарение влаги, возвращается обратно в воздух с удаляющимися из материала парами. Одновременно понижается температура и увеличиваются влагосодержание и относительная влажность воздуха. Такой процесс называется *теоретическим процессом сушки* ($I_2 = I_1 = I = const$).

По мере обезвоживания материала наружная поверхность не успевает смачиваться малым количеством подводимой изнутри влаги. Она становится сухой, ее температура повышается. Скорость удаления влаги из материала непрерывно уменьшается. Это II период сушки (*период линейно убывающей скорости сушки*). Этот период соответствует удалению связанной влаги. Материал пребывает в *гигроскопическом* состоянии. Гигроскопическая влажность находится на границе свободной и связанной влаги материала.

Свободная влага будет удаляться из материала при любой относительной влажности окружающей среды меньше 100 % ($\varphi < 100\%$). Удаление связанной влаги возможно лишь при той относительной влажности окружающей среды, которой соответствует влажность материала, большая равновесной. Равновесная влажность материала (u'_p) равна той влажности, которая соответствует предельной влажности, когда парциальное давление пара над поверхностью материала p_m равно его парциальному давлению в воздухе p_w , т.е. $p_m = p_w$.

При большом влагосодержании материала преобладает капиллярный поток. Капиллярное движение жидкости в пористых телах вызывается *капиллярными силами* всасывания, которые определяются геометрическими свойствами системы и смачиваемостью стенок пор. Капиллярные силы и противодействующие им силы трения зависят от радиуса капилляра, поэтому в теле с поликапиллярно-пористой структурой в каждой поре действуют свои силы. Чем тоньше пора, тем больше капиллярная сила всасывания. При обезвоживании пористого тела мениски в тонких порах, вследствие их большего капиллярного потенциала, всасывают влагу из более широких пор, что и обуславливает капиллярный поток. С уменьшением влагосодержания материала возрастает вклад парового и пленочного потоков, а также поверхностной диффузии.

Влияние твердой фазы на массоперенос в капиллярно-пористых материалах проявляется различным образом: скелет твердого тела может загромождать часть сечения, по которому движется диффузионный поток, удлинять путь диффузии, изменять свойства граничной фазы. При этом возникают особые виды массопереноса — поверхностная диффузия, пленочное течение, капиллярный поток и т. д.

Диффузию пара в порах материала подразделяют на *свободную*, когда длина свободного пробега Λ молекулы много меньше диаметра поры: $\Lambda \ll 2r$, и *кнудсеновскую* — при $\Lambda \gg 2r$. При $\Lambda \approx 2r$ механизм массопереноса смешанный. В свою очередь свободную диффузию пара подразделяют на нормальную диффузию, происходящую в открытых с обоих концов порах, и одностороннюю (*стефановскую*) — в порах, открытых только с одного конца. *Свободная* и *кнудсеновская* диффузии описываются уравнением типа:

$$I_r = -D_r \Delta C_r, \quad (21)$$

где I_r — плотность диффузионного потока пара, C_r — концентрация пара в парогазовой смеси в порах материала, D_r — коэффициент диффузии пара, учитывающий диффузионное сопротивление пористой среды.

Коэффициент нормальной диффузии D_r в капиллярно-пористом материале связан с коэффициентом диффузии в гомогенной парогазовой среде D соотношением:

$$D_r = D \cdot \varepsilon / \mu_d, \quad (22)$$

где ε — пористость материала, μ_d — диффузионное сопротивление со стороны материала.

Коэффициент *стефановской диффузии* $D_{ст.г}$ связан с коэффициентом нормальной диффузии D_r уравнением, учитывающим поправку на возникающий в тупиковых порах конвективный перенос парогазовой смеси:

$$D_{ст.г} = D_r P / (P - p), \quad (23)$$

где P — полное давление, Па; p — парциальное давление пара, Па.

При *кнудсеновской* диффузии молекулы, достигая стенок пор, адсорбируются на них некоторое время, а после десорбции движутся в произвольном направлении (*отраженная диффузия*). *Отраженная диффузия* и время задержки молекул на стенках пор являются дополнительными факторами, снижающими плотность диффузионного потока (по сравнению со свободной диффузией в порах). В этом случае роль межмолекулярных соударений незначительна, поэтому понятия «поток» и «диффузия» при кнудсеновской диффузии совпадают, и каждый компонент ведет себя так, как если бы в смеси присутствовал он один.

Коэффициент кнудсеновской диффузии D_k можно рассчитать по уравнению:

$$D_k = 1064r \sqrt{\frac{RT}{M}}, \quad (24)$$

где M — молярная масса диффузанта, кг/кмоль; при этом коэффициент кнудсеновской диффузии уменьшается с уменьшением радиуса пор r .

Пленочное течение обусловлено градиентом «расклинивающего» давления пленки; его поток равен

$$I_{\text{пл}} = -2\varepsilon \frac{(h - h_0)^3}{3\eta r \mu_{\text{пл}}} \rho \Delta p, \quad (25)$$

где η — динамическая вязкость жидкости, Па·с; ρ — плотность жидкости, кг/м³; p^* — расклинивающее давление, Па; h , h_0 — толщина пленки и неподвижной граничной фазы соответственно, м; $\mu_{\text{пл}}$ — коэффициент сопротивления пленочному переносу.

Поверхностная диффузия описывается уравнением

$$I_{\text{п}} = -D_{\text{п}} \rho_{\text{м}} \Delta a, \quad (26)$$

где $D_{\text{п}}$ — коэффициент поверхностной диффузии; $\rho_{\text{м}}$ — плотность абсолютно сухого материала, кг/м³; a — величина сорбции, кг/кг.

1. Выгорание ПУ огнеупора (из дисс.)
2. Шлаковый износ ПУ огнеупора в КК (из отчета х/д)
3. Механизмы спекания огнеупоров
4. Процессы теплопереноса