

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ
ПОЛИМЕРОВ»

М.М. Ишанходжаева

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**ДИФФУЗИЯ В СИСТЕМАХ
С ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ**

Часть I

Учебно-методическое пособие

**Санкт-Петербург
2012**

УДК 66.01(075)

ББК 35 я 7

И 980

Ишанходжаева М.М. Физическая химия. Часть I. Диффузия в системах с твердой фазой. СПбГТУРП.- СПб., 2012.– 35 с.

В учебно-методическом пособии с единых позиций рассмотрены теоретические основы диффузии в системах с твердой фазой в процессах сушки, адсорбции и экстрагирования. С учетом глубокой физической общности процессов химической технологии и массопередачи с акцентом на основные закономерности и общие принципы моделирования и расчета дан анализ этих процессов. Особое внимание уделено системам с полимерными материалами. Эти знания необходимы высококвалифицированным химикам-технологам широкого профиля в научно-исследовательской, проектной деятельности, а также в практической работе на предприятиях.

Предназначается для бакалавров и магистрантов химико-технологического и инженерно-экологического факультетов всех форм обучения.

Рецензенты: профессор кафедры физики СПбГТУРП,
д-р физ.-мат. наук П.М.Валов;
доцент кафедры физической химии СПбГУ,
канд. хим. наук Г.И.Шумилова.

Подготовлено и рекомендовано к печати кафедрой физической и коллоидной химии Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров (протокол № 1 от 7 сентября 2012 года).

Утверждено к изданию методической комиссией химико-технологического факультета СПбГТУРП (протокол № 9 от 9 октября 2012 года).

Рекомендовано Редакционно-издательским советом университета в качестве учебно-методического пособия.

© Ишанходжаева М.М., 2012
© Санкт-Петербургский
государственный технологический
университет растительных полимеров

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1.ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ МАССООБМЕНА.....	-
2.ДИФФУЗИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ С ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ.....	9
2.1.Общие закономерности массопередачи в системах с твердой фазой	-
2.2. Диффузия в непористых материалах.....	13
2.3. Диффузия в капиллярно-пористых материалах.....	14
2.4. Диффузия влаги в твердом материале при сушке.....	15
2.5. Диффузия распределяемого вещества при адсорбции.....	20
2.6. Диффузия распределяемого вещества при экстракции.....	24
3.ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ.....	26
3.1.Общие закономерности диффузионных процессов в полимерах.....	-
3.2. Диффузионные явления в процессах сушки, адсорбции и экстракции в системах с полимерной твердой фазой.....	29
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	34

ВВЕДЕНИЕ

Концентрационная диффузия играет большую роль в процессах массопередачи, протекающих в системах с твердой фазой; является необходимой частью многих производств и в значительной мере влияет на качество выпускаемой продукции.

Общие закономерности массообмена с участием твердой фазы лежат в основе таких распространенных процессов химической технологии, как адсорбция, сушка, экстракция из твердых материалов и др.

В последние годы в связи с производством пластмасс и широким применением растворителей возникла новая область диффузионных процессов, требующая специфического внимания. Такие явления, как распределение диффундирующего вещества в полимерах и пористых материалах, разделение низко- и высокомолекулярных компонентов, структурные изменения пастообразных материалов при сушке и др., нередко сопровождают технологические процессы и являются объектом повышенного внимания. Кроме того, с развитием синтеза высокомолекулярных веществ широкое применение в мировой практике для целей герметичного затаривания химических, пищевых, фармацевтических и других продуктов, а также дорогостоящих приборов и установок с целью качественного их сохранения, получили полимерные пленки. Поэтому изучение процессов паропроницаемости, а значит процессов диффузии в полимерных материалах – актуальная потребность промышленного производства.

При этом для решения практических задач процессов диффузионного массообмена в гетерогенных системах с участием твердой фазы необходимо опираться на основные закономерности и общие принципы моделирования и расчета этих процессов.

1. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ МАССООБМЕНА

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.

Уравнения, формально описывающие диффузионное перемещение атомов в твердых телах, были предложены Фиком.

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.

Второй закон Фика, описывающий зависимость концентрации от времени, непосредственно вытекает из первого при учете закона сохранения вещества. Увеличение концентрации частиц в некотором выделенном элементе объема при отсутствии посторонних источников возможно только за счет разности потоков этих частиц, входящих и выходящих из элемента объема, и описывается формулой:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} = -\text{div} I_i. \quad (2)$$

Подставляя поток из (1) в (2), получим выражение *второго закона Фика*. В большинстве практических задач коэффициент диффузии считается не зависящим от концентрации, а следовательно, и координат. В этом случае второй закон Фика выражается уравнением:

$$\partial C_i / \partial \tau = D_i \nabla^2 C_i, \quad (3)$$

где $\nabla^2 = \text{div} (\text{grad})$ — оператор Лапласа.

В простейшем случае одномерной диффузии, когда градиенты концентрации и потоки направлены вдоль оси x , уравнение второго закона Фика принимает вид:

$$\partial C_i / \partial \tau = D_i \partial^2 C_i / \partial x^2. \quad (4)$$

Коэффициент диффузии D_i является фундаментальной характеристикой диффузионной среды и играет чрезвычайно важную роль в теории всех диффузионных процессов. Идеальная термодинамическая система представляет собой ансамбль невзаимодействующих частиц, которые диффундируют в результате хаотических «блужданий». Теория хаотических «блужданий» опирается на строгие законы статистической механики и достаточно хорошо разработана. Поэтому коэффициент диффузии в данном случае может быть вычислен достаточно точно, что

создает условия для разработки теории более сложных диффузионных процессов.

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.

По аналогии с уравнением процесса молекулярной диффузии, выраженной уравнением (1), *турбулентная* диффузия описывается уравнением: $I_i = -\varepsilon_i \text{grad} \bar{C}_i$. Здесь ε_i – коэффициент турбулентной диффузии, который не является физической константой; он зависит от гидродинамических условий, определяемых в основном скоростью потока и масштабом турбулентности.

Перенос вещества вместе с самой средой в направлении, совпадающем с направлением общего потока, описывается уравнением:

$$\bar{I}_i = \bar{\omega} \bar{C}_i, \quad (5)$$

где $\bar{\omega}$ – скорость движения потока компонента, м/с.

Посредством молекулярной диффузии вещество перемещается лишь в неподвижной среде. В движущейся среде вещество может перемещаться как в результате молекулярной диффузии, так и самой средой (конвективный перенос) в направлении ее движения или отдельными ее частицами в разнообразных направлениях. В турбулентном потоке перенос вещества молекулярной диффузией преобладает только вблизи границы фазы.

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:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + \omega \cdot \text{grad} C = D \cdot \nabla^2 \cdot C. \quad (6)$$

При массообмене в неподвижной среде конвективная составляющая в (6) равна нулю и уравнение (6) обращается в дифференциальное уравнение молекулярной диффузии второго закона Фика (4).

В дифференциальном уравнении конвективной диффузии (6), помимо концентрационной, переменной является скорость потока ω . Поэтому данное уравнение надо рассматривать совместно с дифференциальными

уравнениями гидродинамики (уравнения Навье-Стокса и уравнение неразрывного потока). Однако эта система уравнений не имеет аналитического решения, и для получения расчетных зависимостей по массообмену приходится прибегать к преобразованию дифференциального уравнения конвективной диффузии методами теории подобия.

Равновесие массопередачи. Как было указано выше, движущая сила процесса массопереноса, являющаяся причиной перехода компонента из одной фазы в другую, в практических расчетах определяется как разность между действительным значением концентрации в одной из фаз и тем ее значением, которое является равновесным с содержанием компонента в другой фазе. Направление массопереноса можно определить, сопоставляя *равновесные линии* и линии рабочих концентраций. При равновесии достигается определенная зависимость между равновесными концентрациями распределяемого вещества в фазах для данных условий. В условиях равновесия некоторому значению \bar{x} концентрации распределяемого вещества в одной фазе отвечает строго определенная равновесная концентрация \bar{y}^* в другой фазе. В общем виде связь между концентрациями вещества в фазах при равновесии выражается зависимостью:

$$\bar{y}^* = f(\bar{x}) \quad \text{или} \quad \bar{x}^* = f(\bar{y}). \quad (7)$$

Любая из этих зависимостей изображается графически *линией равновесия*. Рабочие концентрации распределяемого вещества не равны равновесным. Зависимость между рабочими концентрациями распределяемого компонента в фазах изображается линией, которая носит название *рабочей линии*. Распределяемое вещество всегда переходит из фазы, где его содержание выше равновесного, в фазу, в которой концентрация этого вещества ниже равновесной.

Уравнение массоотдачи. Переход вещества из одной фазы в другую осуществляется в результате сложного механизма переноса к границе раздела фаз и от нее путем молекулярной и турбулентной диффузии. В каждой фазе различают *ядро*, или основную массу фазы, и *пограничный слой* у границы фазы. В ядре вещество переносится преимущественно турбулентными пульсациями; в пограничном слое происходит постепенное затухание турбулентности и скорость переноса уже определяется скоростью молекулярной диффузии.

Поэтому для интенсификации массопереноса желательно уменьшать толщину пограничного слоя, повышая степень турбулентности потока (например, перемешиванием).

Для практических целей скорость *массоотдачи* (перенос распределяемого вещества в пределах одной фазы из основного объема потока к границе его раздела с другой фазой или в обратном направлении) принимают пропорциональной движущей силе, равной разности концентраций в ядре и на границе фазы. Например, при переходе вещества из фазы Φ_y в фазу Φ_x , уравнение массоотдачи, определяющее количество M ,

переносимого в единицу времени в каждой из фаз (к границе фазы или в обратном направлении), выражается следующим образом:

$$M = \beta_y F (\bar{y} - \bar{y}_{cp}) \quad (\text{фаза } \Phi_y) \quad (8),$$

$$M = \beta_x F (\bar{x}_{cp} - \bar{x}) \quad (\text{фаза } \Phi_x) \quad (8_a),$$

где M – молярный расход компонента, моль/с; F – площадь поверхности массообмена, м²; \bar{x} , \bar{y} – средние концентрации в ядре каждой фазы, \bar{y}_{cp} , \bar{x}_{cp} – концентрации у границы соответствующей фазы; β_y и β_x – коэффициенты массоотдачи, которые показывают, какая масса вещества переходит от поверхности раздела фаз в ядро фазы (или в обратном направлении) через единицу поверхности в единицу времени при движущей силе (разность концентраций), равной единице.

Коэффициент массоотдачи может быть выражен в различных единицах в зависимости от выбора единиц для массы распределяемого вещества и движущей силы. Коэффициент массоотдачи является не физической константой, а кинетической характеристикой, зависящей от физических свойств фазы и гидродинамических условий в ней. Поскольку величина β является функцией многих переменных, расчет или опытное определение коэффициента массоотдачи представляет собой сложную задачу. Поэтому для практических целей нахождения связи между переменными, характеризующими процесс переноса в потоке фазы, пользуются методами теории подобия в виде обобщенного (критериального) уравнения массоотдачи.

Уравнение массопереноса. Основное уравнение массопереноса, определяющее массу M вещества, переносимого из фазы Φ_y в фазу Φ_x (и в обратном направлении) в единицу времени через площадь F поверхности раздела, выражается следующими уравнениями:

$$M = K_y F (y - y^*) \quad \text{или} \quad (9)$$

$$M = K_x F (x^* - x), \quad (9_a)$$

где y^* и x^* – равновесные концентрации распределяемого вещества в данной фазе, соответствующие концентрациям вещества в основной массе другой фазы; K_y и K_x – коэффициенты массопереноса, показывающие, какая масса вещества переходит из фазы в фазу за единицу времени через единицу поверхности контакта фаз при движущей силе массопереноса, равной единице. Здесь движущая сила процесса выражается разностью между рабочей и равновесной концентрацией (9) (или наоборот (9_a)), отражающей меру отклонения системы от состояния равновесия.

Коэффициенты массопереноса K_y и K_x по физическому смыслу отличаются от коэффициентов массоотдачи β_y и β_x , но выражаются в одинаковых единицах измерения. На практике в уравнения массопереноса вводят величины средней движущей силы (Δy_{cp} и Δx_{cp}). Тогда уравнения массопереноса принимают вид:

$$M = K_y F \Delta y_{cp} \quad (10)$$

$$M = K_x F \Delta x_{cp} \quad (10_a)$$

Зависимость между коэффициентами массопередачи и массоотдачи для случая перехода вещества через поверхность раздела фаз при линейности уравнения равновесия ($y^* = mx$, где m – тангенс угла наклона линии равновесия к оси x) выражается соотношениями:

$$K_y = \frac{1}{1/\beta_y + m/\beta_x}; \quad (11)$$

$$K_x = \frac{1}{1/(m\beta_y) + 1/\beta_x}. \quad (11_a)$$

Знаменатели в соотношениях (11) и (11_а) представляют собой сумму диффузионных сопротивлений массоотдаче в фазах, а левые части уравнений – общее сопротивление переносу вещества из фазы в фазу, т.е. сопротивление массопередаче. Поэтому эти зависимости являются *уравнениями аддитивности фазовых сопротивлений*. Из (11) и (11_а) следует, что $K_y = K_x / m$. Уравнения (11) и (11_а) были выведены для линейной равновесной зависимости, но они остаются в силе и для нелинейной линии равновесия. При нелинейной линии равновесия значения величин m и коэффициентов массопередачи K изменяются по высоте аппарата. В этом случае при расчете его обычно разбивают на участки и в пределах каждого участка считают m величиной постоянной, и используют среднее для всего аппарата значение K .

2. ДИФFUЗИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМАХ С ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ

2.1. 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:

$$M = -D_M F \tau \frac{\partial C}{\partial n}. \quad (12)$$

Здесь D_M – коэффициент массопроводности, являющийся коэффициентом внутренней диффузии.

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

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

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

$$\beta_c \Delta C = -D_M \frac{\partial C}{\partial x} \quad (14).$$

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) ∂C конечной разностью ΔC и ∂x – некоторым линейным размером l . Разделив левую часть уравнения (14) на его правую часть, сократив подобные члены и опустив знак «минус», получим безразмерный критерий подобия:

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

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).

Чтобы найти условия подобия процессов массопереноса в ядре твердой фазы, проводят подобное преобразование дифференциального уравнения теплопроводности:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D_M \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right). \quad (16)$$

Из него обычными приемами теории подобия можно получить соотношение:

$$\frac{D_M \tau}{l^2} = Fo' = idem. \quad (17)$$

Этот безразмерный комплекс величин, описывающий подобие скорости переноса вещества теплопроводностью внутри твердой фазы, называется *диффузионным критерием Фурье (Fo')*.

Кроме этих критериев подобия при рассмотрении переноса вещества теплопроводностью должно соблюдаться также геометрическое подобие, выражаемое симплексом x/δ , где x – координата данной точки в твердом теле,

а δ – *определяющий* геометрический размер. *Определяемой* величиной является безразмерный симплекс концентраций, представленный в виде отношения: $\frac{C - C_{сп}}{C_{нач} - C^*}$, где C – концентрация в данной точке твердой фазы для момента времени τ . Таким образом, в простейшем случае одномерного потока обобщенное уравнение массопроводности с участием твердой фазы имеет вид:

$$\frac{C - C_{сп}}{C_{нач} - C^*} = f(Bi', Fo', \frac{x}{\delta}). \quad (18)$$

С помощью уравнения (18) находится средняя концентрация твердых частиц в зависимости от времени. Зная эту величину, можно получить необходимые сведения о кинетике процесса и его эффективности.

На основе анализа структурных и кинетических свойств материалов, составляющих твердую фазу, предложена единая классификация систем твердая фаза – распределяемое вещество (табл.1).

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 ($T_o = 272K$, $P_o = 101,325$ кПа). Расчет коэффициентов диффузии в жидкостях производится по различным эмпирическим уравнениям.

Перенос распределяемого вещества из одной точки пространства в другую в движущейся среде осуществляется не только молекулярной диффузией, но и транспортом вещества движущей средой (конвективная диффузия). Поэтому распределение концентрации данного компонента в движущейся стационарно среде, при неустановившемся процессе массообмена, описывается дифференциальным уравнением конвективной диффузии (6).

При турбулентном течении внешней фазы перенос вещества в поперечном (по отношению к потоку) направлении осуществляется не только молекулярной диффузией, но и миграцией хаотических вихрей, порождаемых внутренним трением между слоями жидкости и подчиняющейся статистическим законам. Турбулентная диффузия описывается уравнением (1_а). Уравнение конвективной диффузии, учитывающее также молекулярную и турбулентную диффузию, будет иметь вид:

Классификация материалов твердой фазы

Номер, название класса и его классификация	Номер группы и его признак	Примеры материалов
1. Непористые материалы (внутренний массоперенос определяется закономерностями миграции молекул распределяемого вещества между молекулами твердого тела).	1) Непористые материалы, перенос вещества в которых подчиняется закону молекулярной диффузии Фика. 2) Непористые материалы, перенос распределяемого вещества в которых характеризуется аномальной диффузией.	Полиамиды-6, -66, -610,-12, полиэтилентерефталат, полипропилен, поликарбонат, высушиваемые от воды. Полистирол или ацетат целлюлозы, содержащие метиленхлорид или хлороформ; ПВХ и желатин, содержащие воду.
2. Капиллярно-пористые материалы (транспорт распределяемого вещества происходит по системе пор).	1) Капиллярно-пористые материалы с фиксированной пористой структурой. 2) Капиллярно-пористые материалы с изменяющейся в процессе массопередачи структурой пор.	Силикагель, активная окись алюминия, цеолиты, активные угли, двухводный гипс, обожженная керамика, металлокерамика. Пористый материал, содержащий твердую фазу, удаляемую экстрагированием; влажный слой сыпучего материала.
3. Коллоидные капиллярно-пористые материалы (пористые материалы с проницаемыми стенками пор).	1) Коллоидные капиллярно-пористые материалы, в которых перенос распределяемого вещества через коллоидную составляющую скелета тела подчиняется закону Фика. 2) Коллоидные капиллярно-пористые материалы, в которых массоперенос через коллоидные части каркаса тела характеризуется аномальной диффузией.	Керамические массы. Целлулоид, содержащий этиловый спирт.

$$\frac{\partial C'_c}{\partial \tau} = \text{div}[(D + \varepsilon_d) \text{grad} C'_c] - \bar{\omega} \text{grad} C'_c, \quad (20)$$

где C'_c - массовая концентрация распределяемого вещества во внешней фазе, кг/м³.

Как указывалось ранее, коэффициент массоотдачи β_c определяют из соответствующих критериальных зависимостей, полученных методами теории подобия. На границе с твердой фазой интенсивность массопередачи может быть выражена как уравнением молекулярной диффузии (1), так и уравнением конвективной диффузии (6).

Если D и ω - не постоянны, решение уравнения (6) неизвестно. Тогда пользуются методами теории подобия. Методы теории подобия дают следующие критерии: а) Рейнольдса: $Re = \frac{\omega l}{\nu}$; б) Прандтля

массообменный: $Pr_m = \frac{\nu}{D}$; в) число Нуссельта массообменное: $Nu_m = \frac{\beta_c l}{D}$.

Общее критериальное уравнение имеет вид: $Nu_m = f(Re, Pr_m, Fo_m)$.

Для стационарных условий критерий Фурье Fo_m выпадает, и критериальное уравнение принимает следующую основную форму: $Nu_m = f(Re, Pr_m)$.

Критерий Pr_m для газов изменяется в пределах 0,5 – 3,0 (для влажного воздуха 0,55 – 0,6), для жидкостей $Pr_m = 1 - 10^4$. Для коэффициента турбулентной диффузии ε_d справедливо следующее приближенное соотношение: $\varepsilon_d = Re$.

В том случае, если необходимо учесть влияние дополнительных факторов – естественной конвекции, условий испарения жидкости, сил тяжести или поверхностного натяжения – используют также соответствующие критерии: а) Архимеда: $Ar = \frac{gl^3}{\nu^2} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho_c}$; б) Грасгофа

$Gr = \frac{gl^3}{\nu^3} (T_c - T_{c,n})$; в) Гухмана: $Gu = \frac{T_c - T_{m,T}}{T_c}$, где l – определяющий линейный размер, м; ρ_c – плотность среды, кг/м³; ν – кинематическая вязкость, м²/с; T_c , $T_{c,n}$, $T_{m,T}$ – соответственно температура среды, поверхности твердого тела и мокрого термометра.

Для технических целей наибольшее приложение находят средние по поверхности твердого тела значения коэффициентов массоотдачи. Расчет этих значений для конкретных случаев (плоская поверхность, одиночные тела, неподвижный или псевдооживленный слой) производят, используя соответствующие критериальные зависимости.

2.2. Диффузия в непористых материалах

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

материалов являются многие полимеры, применяемые в химической промышленности. В зависимости от способа получения и особенностей морфологического строения полимеры могут иметь пористую или непористую структуру. В непористом полимерном материале абсорбционный механизм поглощения распределяемого вещества подтверждается экспериментами, которые характеризуются совпадением кривых сорбции и десорбции, а также наличием явления контракции при поглощении влаги. Диффузия распределяемого вещества в ограниченно набухающем полимере подчиняется закону Фика, который описывается уравнением (1).

Непористые полимерные материалы обычно неоднородны по своему составу и содержат микрообласти, состоящие из аморфных и кристаллических фаз полимера. Поглощение вещества происходит преимущественно аморфной фазой, характеризующейся более рыхлой упаковкой макромолекул и большей подвижностью сегментов макромолекул. Миграция молекул распределяемого вещества происходит только через аморфные части полимера, а диффузионную проводимость кристаллитов можно принять равной нулю. Характерной особенностью миграции распределяемого вещества в непористых полимерных материалах является то, что она происходит не по строго фиксированным каналам (порам), а через окна и дырки, которые периодически появляются и исчезают в матрице полимера в результате теплового движения сегментов макромолекул.

Скорость диффузии распределяемого вещества в непористом полимерном материале зависит от объемной доли аморфной фазы, ее строения, геометрии и характера включения кристаллитов в полимере, а перенос распределяемого вещества подчиняется, как было указано выше, закону молекулярной диффузии Фика.

2.3. 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 (диффузант) 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.

Принадлежность материала к тому или иному классу определяют на основе структурно-сорбционных исследований.

К *коллоидным капиллярно-пористым* телам относятся материалы растительного и животного происхождения, которые иногда применяют в химической технологии, а также пористые полимеры. В коллоидных капиллярно-пористых материалах перенос распределяемого вещества происходит как по системе пор, так и через их стенки вследствие диффузии в пористых материалах с проницаемыми стенками пор.

Перенос вещества через стенки пор, осуществляемый молекулярной или осмотической диффузией, может либо подчиняться закону Фика, либо характеризоваться *аномальной диффузией* – в зависимости от масштаба и скорости происходящих структурных изменений. Кроме того, в коллоидных капиллярно-пористых материалах характер диффузии зависит от того, являются ли поры замкнутыми или образуют сквозные, сообщающиеся между собой каналы. В материалах с замкнутыми порами диффузия молекул через стенки пор (наиболее медленная стадия процесса) лимитирует общую скорость диффузии; при этом коэффициент диффузии имеет тот же порядок величины, что и в материале, составляющем стенки пор.

Аномальная диффузия в полимерных капиллярно-пористых материалах проявляется при диффузии молекул жидкости, являющейся в термодинамическом смысле «хорошим» растворителем по отношению к самой твердой фазе, способным вызвать структурные изменения полимерного материала в ходе процесса.

2.4. 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.

Физико-химическая связь объединяет два вида влаги, связанной с материалом, – адсорбционную и осмотическую. Последняя называется также влагой набухания. Адсорбционно связанная влага прочно удерживается на поверхности и в порах материала. Осмотически связанная влага находится внутри клеток материала и удерживается осмотическими силами. Адсорбционная влага требует для удаления больших затрат энергии, чем влага набухания. Эти виды влаги особенно характерны для коллоидных и полимерных материалов.

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 *влагосодержание* (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* τ_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_p , т.е. $p_m = p_p$.

В общем случае, если материал находится в контакте с влажным воздухом, то принципиально возможны два процесса: 1) процесс сушки (*десорбция* влаги из материала) при $p_m > p_p$; 2) процесс увлажнения (*сорбция* влаги материалом) при $p_m < p_p$.

При сушке (десорб

ции) движение влаги в капиллярно-пористом материале происходит, как отмечалось выше) в виде жидкости и в виде пара.

Миграция жидкости может осуществляться за счет массопереноса под действием: а) разности капиллярных потенциалов, вызывающей капиллярный перенос; б) пленочного течения, обусловленного градиентом расклинивающего давления пленки; в) поверхностной диффузии в микропорах ($r < 10^{-9}$ м) и переходных порах ($r = 10^{-9} - 10^{-7}$ м); г) термокапиллярного течения жидкости во всем объеме поры; д) термокапиллярного пленочного движения вдоль стенок пор; е) фильтрационного переноса жидкости под действием градиента общего давления в материале и т. д.

Движение пара может происходить за счет: а) нормальной молекулярной диффузии пара, стесненной *кнудсеновской диффузией* в порах, размер которых меньше средней длины пути свободного пробега молекулы; б) *стефановского потока* в тупиковых порах; в) термодиффузии пара; г) теплового скольжения в микро- и макропорах ($r > 10^{-7}$ м); д) циркуляции парогазовой смеси в порах; е) конвективно-фильтрационного переноса под действием градиента общего нерелаксируемого давления; ж) *бародиффузии* (молекулярного переноса компонента с большей массой в область повышенного давления) и т. д.

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:

$$I_{\Gamma} = -D_{\Gamma} \Delta C_{\Gamma}, \quad (21)$$

где I_2 — 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:

$$D_k = 1,064r \sqrt{\frac{RT}{M}}, \quad (24)$$

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

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

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; $\mu_{пл}$ — коэффициент сопротивления пленочному переносу.

Поверхностная диффузия описывается уравнением

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

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

2.5. Диффузия распределяемого вещества при адсорбции

Процессы адсорбции широко применяются в промышленности при очистке и осушке газов, очистке и осветлении растворов, разделении смесей газов или паров и т.д. Значение адсорбционных процессов сильно возросло за последнее время вследствие расширения потребности в веществах высокой чистоты. Различают *физическую* и *химическую адсорбцию*. Физическая адсорбция обусловлена взаимным притяжением адсорбирующихся молекул (*сорбата, сорбтива*) и *сорбента* (адсорбента) под действием сил Ван-дер-Ваальса. При химической адсорбции (*хемосорбции*) между молекулами сорбата и поверхностными молекулами сорбента возникает химическая связь.

Характер протекания процесса адсорбции во времени зависит от состояния слоя адсорбента – является ли он неподвижным или движущимся. Процессы адсорбции на неподвижном слое относятся к периодическим. Когда в слой адсорбента непрерывно поступает поток адсорбента, в начальный период формируется *фронтальный* (или *лобовой*) слой, на котором вследствие резкого падения движущей силы поглощения сорбента практически прекращается, и поток «проскакивает» через этот участок без изменения концентрации, затем происходит *параллельный перенос стационарного фронта адсорбции*. Время работы слоя до насыщения его лобового участка в периодическом процессе адсорбции называется *периодом формирования фронта адсорбции*. С момента выхода из слоя точки фронта газа (или раствора) с концентрацией, соответствующей началу «проскока», завершается время *адсорбционного, или защитного, действия* слоя. Участок слоя адсорбента, на котором происходит падение концентрации адсорбтива в потоке от начальной до нулевой, называют *работающим* слоем, или *зоной массопередачи*.

В большинстве случаев материал твердой фазы имеет пористое строение; таковы, например, технические адсорбенты – активные угли, силикагели, цеолиты, алюмогели.

В процессах адсорбции пористые материалы по величине пор делятся на микропоры (эффективный радиус поры $r \leq 10^{-9}$ м), переходные поры ($r = 10^{-9} - 10^{-7}$ м) и макропоры ($r \geq 10^{-7}$ м). Реальное пористое тело представляет собой систему со сложными каналами, которые различаются по размерам и форме. Основными качественными характеристиками пористой структуры материала служат: 1) форма боковой поверхности поры; 2) конфигурация ее поперечного сечения; 3) профиль поры в продольном разрезе; 4) извилистость порового канала; 5) взаимное расположение пор или элементов «скелета» тела; 6) связанность элементов между собой; 7) микрорельеф поверхности стенок пор. Профиль поры в продольном разрезе может быть трубчатым, четочным (с сужениями и расширениями), бутылкообразным или сфероидальным. Наличием пор определенного профиля объясняются гистерезисные явления процессов сорбции – десорбции.

При адсорбции обычно рассматривают четыре вида диффузии в порах: «твердотельную», поверхностную, кнудсеновскую и свободную (рис. 1). Доминирование одного из названных видов диффузии зависит от пористости структуры зерна и степени его заполнения сорбатом. «Твердотельная» диффузия наблюдается в порах диаметром в несколько ангстрем ($d \approx 10^{-10}$ м), при этом потенциальные поля противоположных стенок перекрываются. Поверхностная диффузия происходит практически на любой поверхности — как в широких, так и в узких порах. Однако заметную роль она начинает играть только в достаточно узких порах, когда кнудсеновская диффузия мала.

При нормальных физических условиях коэффициент диффузии газов и паров в капиллярно-пористых материалах имеет следующий порядок величин: при свободной диффузии $D \sim 10^{-5} - 10^{-4}$ м²/с, при кнудсеновской $D \sim 10^{-6}$ м²/с, при поверхностной $D < 10^{-7}$ м²/с, при твердотельной $D < 10^{-9}$ м²/с.

Дифференциальное уравнение диффузии (аналог второго закона Фика) записывают для суммы плотностей потоков сорбата в зерне адсорбента в газовой и конденсированной фазах:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} + \frac{\partial a}{\partial \tau} = \text{div}(D' \text{grad} c_e), \tag{27}$$

где D' — коэффициент внутренней диффузии, равный $D' = D_r + D_n (\partial a / \partial c_r)_t$.

Для линейной изотермы адсорбции $(\partial a / \partial c_r)_t = \Gamma = \text{const}$ и, следовательно, выражение (27) можно представить в виде:

$$\frac{\partial c_r}{\partial \tau} = \text{div}(D_e \text{grad} c_r), \tag{28}$$

где $D_e = D' / (1 + \Gamma)$ — эффективный коэффициент диффузии при адсорбции, который при $(\partial a / \partial c_r)_t \gg 1$ совпадает с коэффициентом массопроводности при адсорбции.

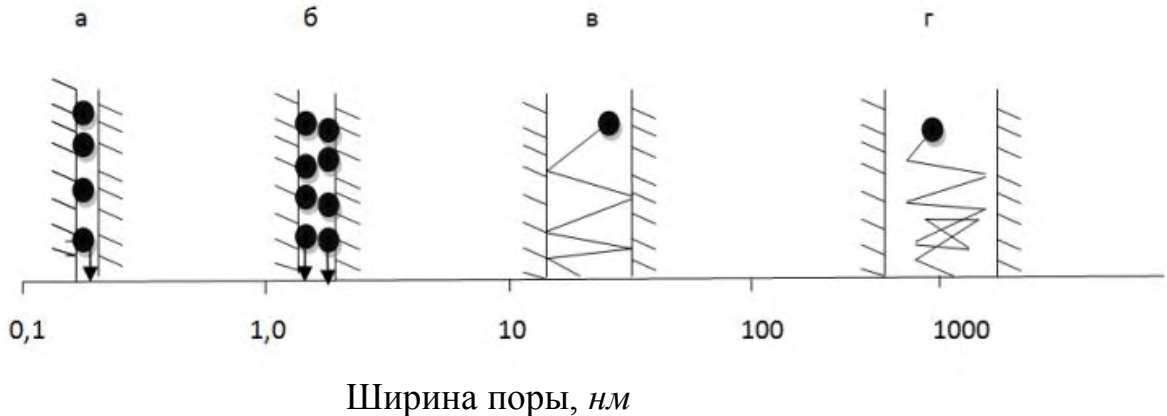


Рис. 1. Виды диффузии в порах: а) «твердотельная»; б) поверхностная; в) кнудсеновская; г) свободная.

Коэффициенты D' и D_e в значительной степени зависят как от типа адсорбента, так и от природы адсорбата. Особенно сильным избирательным

свойством обладают цеолиты, что объясняется молекулярно-ситовым действием этих адсорбентов. Зависимость коэффициентов D' и D_e от определяющих факторов (температуры, величины адсорбции) имеет сложный характер, поэтому при расчетах кинетики и динамики адсорбции часто используют усредненные по концентрации значения коэффициентов диффузии.

В отличие от непористых материалов в капиллярно-пористых материалах при физической адсорбции распределяемый компонент удерживается адсорбционными и капиллярными силами. Однако, как было указано выше, в случае макрокапиллярно-пористого адсорбента (с радиусом $r > 10^{-7}$ м) капиллярная конденсация отсутствует и адсорбционно-связанная влага пренебрежимо мала, поэтому такие материалы являются негигроскопичными. Если капиллярно-пористый материал относится к микрокапиллярно-пористым (с радиусом $r < 10^{-7}$ м), то он характеризуется гигроскопическими свойствами.

В зависимости от структуры материала, энергетического состояния стенок пор и физико-химических свойств сорбата равновесные соотношения, выражающие связь равновесной концентрации влаги C_p и влагосодержания φ в виде $C_p = f(\varphi)$, имеют различный вид.

По классификации Брунауэра различаются пять основных форм изотерм (рис. 2). Тип I характерен для микропористых адсорбентов без переходных пор. Менее крутой начальный подъем изотермы указывает на наличие микропор (типы II и IV). Сравнительно редко встречающиеся изотермы типов III и V присущи системам адсорбат (А) – адсорбент (Б), в которых силы межмолекулярного взаимодействия между молекулами вида А значительно больше сил взаимодействия между молекулами А и Б, т.е.

$\mu_{AA} \gg \mu_{AB}$.

Изотермы адсорбции определяются опытным путем. При отсутствии опытных данных о равновесии построение изотермы возможно при использовании уравнений, выведенных на основе различных теорий процессов адсорбции.

Теория *мономолекулярной адсорбции* предложена Ленгмюром. Согласно этой теории локализованная адсорбция происходит на активных центрах с малым радиусом действия адсорбционных сил, способных к насыщению.

Уравнение Ленгмюра имеет вид:

$$\frac{a^*}{a_M^*} = \frac{bp}{1+bp}, \quad (29)$$

где a^* – количество адсорбата, поглощенного единицей адсорбента по достижении состояния равновесия; a_M^* – предельное количество адсорбата, которое может быть поглощено адсорбентом при заполнении всех центров адсорбции на поверхности пор адсорбента; b – коэффициент, определяющий зависимость вида изотермы Ленгмюра от температуры.

Теория *объемного заполнения* микропор адсорбированным компонентом приводит к уравнению изотермы Поляни:

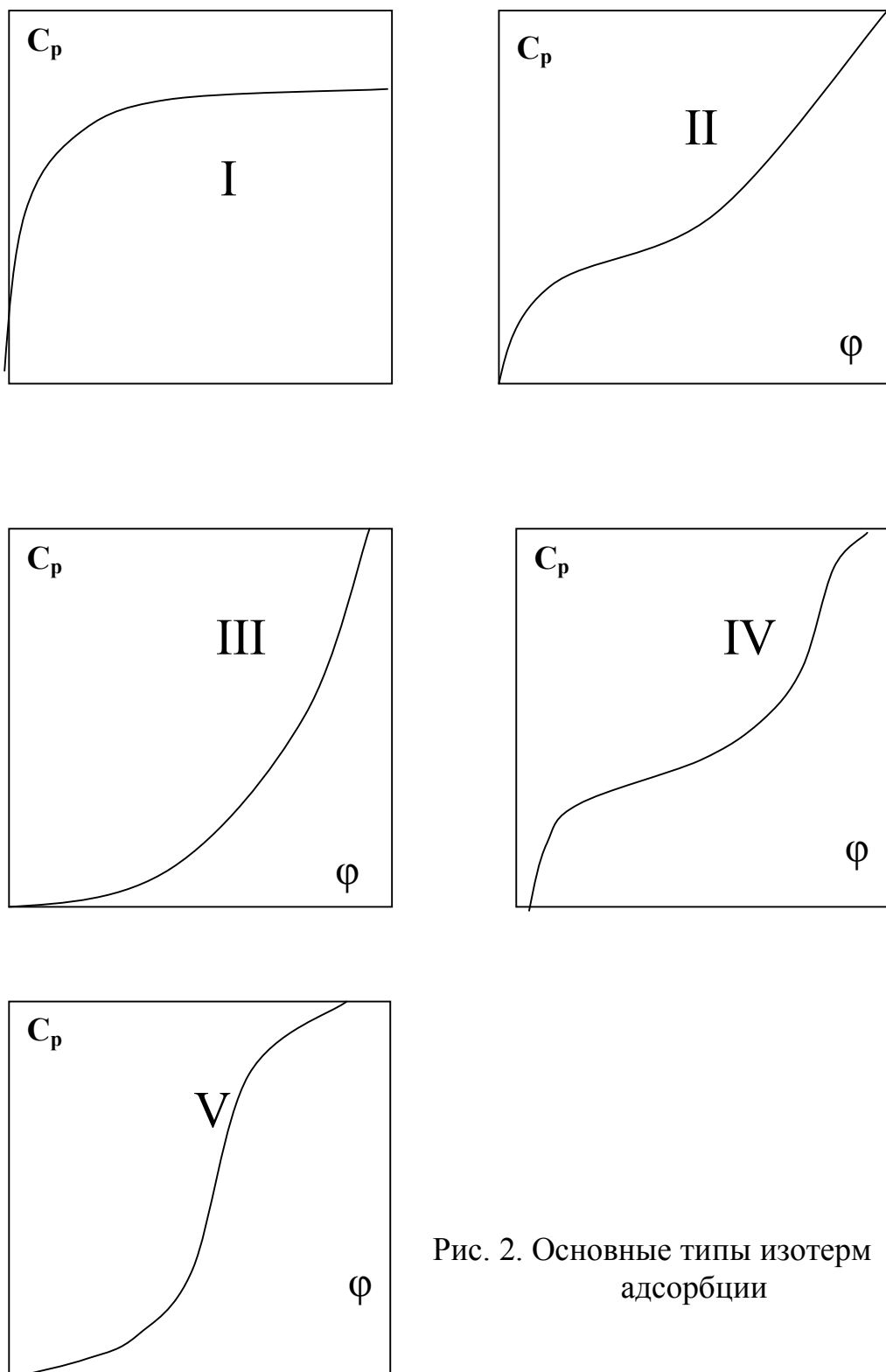


Рис. 2. Основные типы изотерм адсорбции

$$a^* = \frac{W_o}{\nu_o} \exp\left[-B\left(\frac{T}{\chi} \lg \frac{p}{p^*}\right)^2\right], \quad (30)$$

где W_o – суммарный удельный объем микропор адсорбента, м³/кг; ν_o – молярный объем жидкой фазы адсорбтива, м³/кмоль; B – структурная константа, К⁻²; χ – коэффициент аффинности, определяемый по адсорбату, принятому за стандартное вещество (бензол – при адсорбции микропористыми адсорбентами и азот – при адсорбции цеолитами); T – температура, К. Значения параметров W_o , B и χ приводятся в специальной температуре.

Теория *полимолекулярной адсорбции* БЭТ (Брунауэр, Эммет и Теллер) была предложена применительно к адсорбции паров.

Изотерма теории БЭТ имеет вид:

$$\frac{a^*}{a_m^*} = \frac{C_1}{(1 - p/p^*)[1 - (C_1 - 1)p/p^*]} \cdot \frac{p}{p^*}, \quad (31)$$

где p^* – давление насыщенного пара адсорбата при температуре равновесного процесса; C_1 – константа, определяемая для каждой пары адсорбент – адсорбат. Уравнение (31) описывает изотермы, имеющие перегиб в координатах $a^* - p$, в интервале относительных парциальных давлений $p/p^* \approx 0,05 - 0,35$.

2.6. Диффузия распределяемого вещества при экстрагировании

Экстракцией в системе «твердое тело – жидкость» называют процесс извлечения (благодаря избирательной растворимости) одного или нескольких компонентов из сложного твердого вещества пористой структуры. В химической технологии при экстракции из твердых веществ наиболее часто в качестве избирательных растворителей используют воду или водные растворы некоторых кислот (*процессы выщелачивания*).

Если извлекаемый компонент содержится в порах твердого вещества в твердом виде, то извлекаемый компонент последовательно растворяется в избирательном растворителе, проникающем в поры исходного сложного твердого вещества, диффундирует к наружной поверхности последнего и затем диффундирует от этой поверхности в основную массу жидкости. Если извлекаемый компонент содержится в порах твердого вещества в растворенном состоянии, то процесс экстракции сводится к извлечению растворенного вещества, которое диффундирует из пор твердого вещества в основную массу жидкости. Таким образом, при экстрагировании распределяемому веществу необходимо преодолеть как внутреннее, так и внешнее диффузионное сопротивление.

При экстракции из капиллярно-пористого материала миграция распределяемого вещества в твердой фазе обычно осуществляется посредством молекулярной диффузии. Плотность диффузионного потока в материале, отнесенную к единице его поверхности, описывают уравнением Фика с использованием эффективного коэффициента диффузии (коэффициента массопроводности) D_e :

$$I = -D_e \Delta c, \quad (33)$$

где I — вектор плотности диффузионного потока в расчете на полное сечение материала; D_e — эффективный коэффициент диффузии, зависящий от структурных параметров материала; c — концентрация извлекаемого вещества.

Влияние пористой структуры материала на эффективный коэффициент диффузии проявляется в следующей последовательности: 1) удлиняется путь диффузионного потока вследствие извилистости капилляров; 2) элементы «скелета» твердого тела уменьшают свободное сечение потока; 3) потенциальное поле стенок пор воздействует на прилегающие слои жидкости, что в ряде случаев приводит к образованию граничной фазы и адсорбционного слоя молекул извлекаемого вещества. В последнем случае перенос извлекаемого вещества в капиллярно-пористом материале происходит в основном за счет молекулярной диффузии в объеме пор, а поверхностной диффузией в слое зачастую можно пренебречь.

Зависимость эффективного коэффициента диффузии D_e от параметров пористой структуры характеризуется соотношением:

$$D_e = D \cdot \varepsilon \cdot \Pi = D \cdot m, \quad (34)$$

где D — коэффициент диффузии в гомогенной среде (в чистой жидкости); Π — коэффициент диффузионной проницаемости; $m = \varepsilon \cdot \Pi$ — параметр, зависящий от пористости структуры.

Кинетический режим диффузионного процесса определяется численным значением критерия Био Bi' . Условие $Bi' \rightarrow 0$ означает, что процесс протекает во внешнедиффузионной области. Кинетика процесса лимитируется диффузионным сопротивлением пограничного слоя. В этом случае процесс можно интенсифицировать активизацией гидродинамического режима (увеличением относительной скорости движения фаз, применением взвешенного слоя, дополнительной турбулизацией внешней фазы и т.д.).

Из этого следует, что увеличение внешней массоотдачи является главным средством интенсификации процесса экстрагирования. Например, при использовании переменного давления в жидкости перенос распределяемого (извлекаемого) вещества определяется в существенной мере конвекцией, обусловленной колебательным движением жидкости в макропорах, что приводит к увеличению эффективного коэффициента диффузии на несколько порядков. Это позволяет сократить продолжительность процесса экстрагирования в десятки и сотни раз. Однако повышение скорости перемешивания или скорости обтекания частиц определенного размера (в случае модели частиц сфероидальной формы) увеличивает коэффициент массоотдачи и способствует интенсификации экстракции только при малых Bi' , а в условиях внутридиффузионного

режима, который рассматривается ниже, уже не оказывает влияния на скорость процесса экстракции.

Условие $Bi \rightarrow \infty$ свидетельствует о внутридиффузионном кинетическом режиме, т.е. экстракция определяется внутренней диффузией извлекаемого вещества и кинетика процесса лимитируется диффузионным сопротивлением самого материала. В этом случае для интенсификации процесса можно повысить температуру, что приводит к росту коэффициента диффузии; можно уменьшить размеры частиц, изменить их форму или наложить внешние поля (электрическое, электромагнитное и др.), ускоряющие внутренний массоперенос и т.д.

3. Диффузионные процессы в полимерных материалах

3.1. Общие закономерности диффузионных процессов в полимерах

Рассмотрим механизм диффузии распределяемого вещества в некоторых полимерных капиллярно-пористых материалах.

На диффузию в полимерах значительно влияют как свойства самого полимера, так и свойства распределяемого вещества (*диффузанта*). Существенное влияние на диффузию вещества в полимере оказывают химическая природа и молекулярно-весовое распределение макромолекул, степень образования поперечных связей, наличие и природа пластификатора, состояние полимера – высокоэластичное или стеклообразное, степень кристалличности, наличие наполнителя и т.д. В высокоэластичном состоянии существенная сегментальная подвижность макромолекул обеспечивает нормальное протекание диффузионных процессов, тогда как при переходе в стеклообразное состояние в силу заторможенности колебательного движения сегментов макромолекул диффузия уменьшается на несколько порядков. Свойства диффузанта – молекулярная масса, форма молекул и их донорно-акцепторные характеристики – также сильно влияют на процесс диффузии и характер взаимодействия распределяемого вещества и каркаса полимера.

При *аномальной диффузии в полимерах* коэффициент диффузии при постоянной температуре зависит не только от концентрации, как должно быть при подчинении процесса закону Фика. Причиной аномальной диффузии в полимерах являются процессы, протекающие при взаимодействии диффузанта с полимером. Например, набухание полимера, зависящее от условий процесса (температуры, концентрации), структуры полимерного адсорбента (глобулярная, фибриллярная или различные промежуточные конформации), его состояния (стеклообразное или высокоэластичное), может быть основной причиной аномальной диффузии.

Аномалия, как показали многочисленные исследования, присущи в основном полимерам именно в стеклообразном состоянии. Она проявляется тем значительнее, чем меньше температура полимера по сравнению с температурой стеклования, чем более «хорошим» растворителем является распределяемое вещество по отношению к материалу, чем выше

концентрация растворителя и чем больше время релаксации структуры для данного полимера.

Если изменение структуры полимера при изменении концентрации незначительно или происходит очень быстро, а также в том случае, когда диффузانت является не смачивающим или плохо смачивающим, то диффузионной аномалии не наблюдается. Структурные изменения принимают равновесные значения, являющиеся функциями значений концентрации и температуры. Процесс диффузии в изотермических условиях в этом случае описывается коэффициентом массопроводности, зависящим только от концентрации, а на начальном участке кинетической кривой выполняется соотношение квадратного корня:

$$M(\tau)/M_o = \kappa\sqrt{\tau}, \quad (35)$$

где $M(\tau)$, M_o – количество сорбированного или десорбированного вещества соответственно в момент времени τ и по окончании процесса.

При значительных, но медленно протекающих структурных изменениях процесс сорбции может протекать в две стадии – вначале быстрая сорбция с коэффициентом массопроводности, зависящим только от концентрации, затем аномальная сорбция (или десорбция) от псевдоравновесного состояния к состоянию истинного равновесия.

На рис. 3 представлены четыре типа аномальной диффузии. Двухстадийный процесс сорбции (рис.3 а) характерен для системы ацетатцеллюлозы – ацетон, аномальная диффузия с S-образной кривой (рис. 3 б) характерен для систем ацетат целлюлозы – метиленхлорид или желатин – вода. Особенностью данного типа систем является наличие точки перегиба на кривой сорбции и то обстоятельство, что процесс десорбции идет вначале быстрее, чем процесс сорбции. Кривая кинетики сорбции с максимумом (рис. 3 в) характерна для аномальной сорбции полимеров с жесткой структурой макромолекул, когда релаксационные процессы идут чрезвычайно медленно. Поглощение диффузанта ослабляет межмолекулярные связи полимера и способствуют завершению процесса релаксации структуры, которая сопровождается уменьшением свободного объема полимера, что ведет к уменьшению сорбции. Четвертый тип кривой сорбции (рис. 3 г) имеет обычный вид, но кинетическая кривая более растянута во времени (псевдонормальная) по сравнению с кривой, описываемой законом Фика. Следует иметь ввиду, что ход кривой (двухстадийная, S-образная, с максимумом или псевдонормальная) для одной и той же системы зависит от начальной концентрации. Например, для сорбции воды целлюлозой с ростом начальной концентрации формы кривой сорбции изменяются в следующей последовательности: S-образная, псевдонормальная, двухстадийная, S-образная.

В общем случае различают следующие основные виды проявления аномальной диффузии: а) возникновение сорбционного гистерезиса вследствие изменения сорбционной емкости полимера; б) изменение коэффициента диффузии в ходе процесса, вызванного не только изменением концентрации, но и из-за конформационных изменений макромолекул

полимера; в) возникновение напряженного состояния в полимере, вызванное взаимным влиянием набухшей и ненабухшей частей полимера; г) появление структурной ориентации макромолекул в направлении диффузии; д) влияние исходной неізотропности структуры полимера по толщине, вызванное условиями получения полимера при кристаллизации, а также при

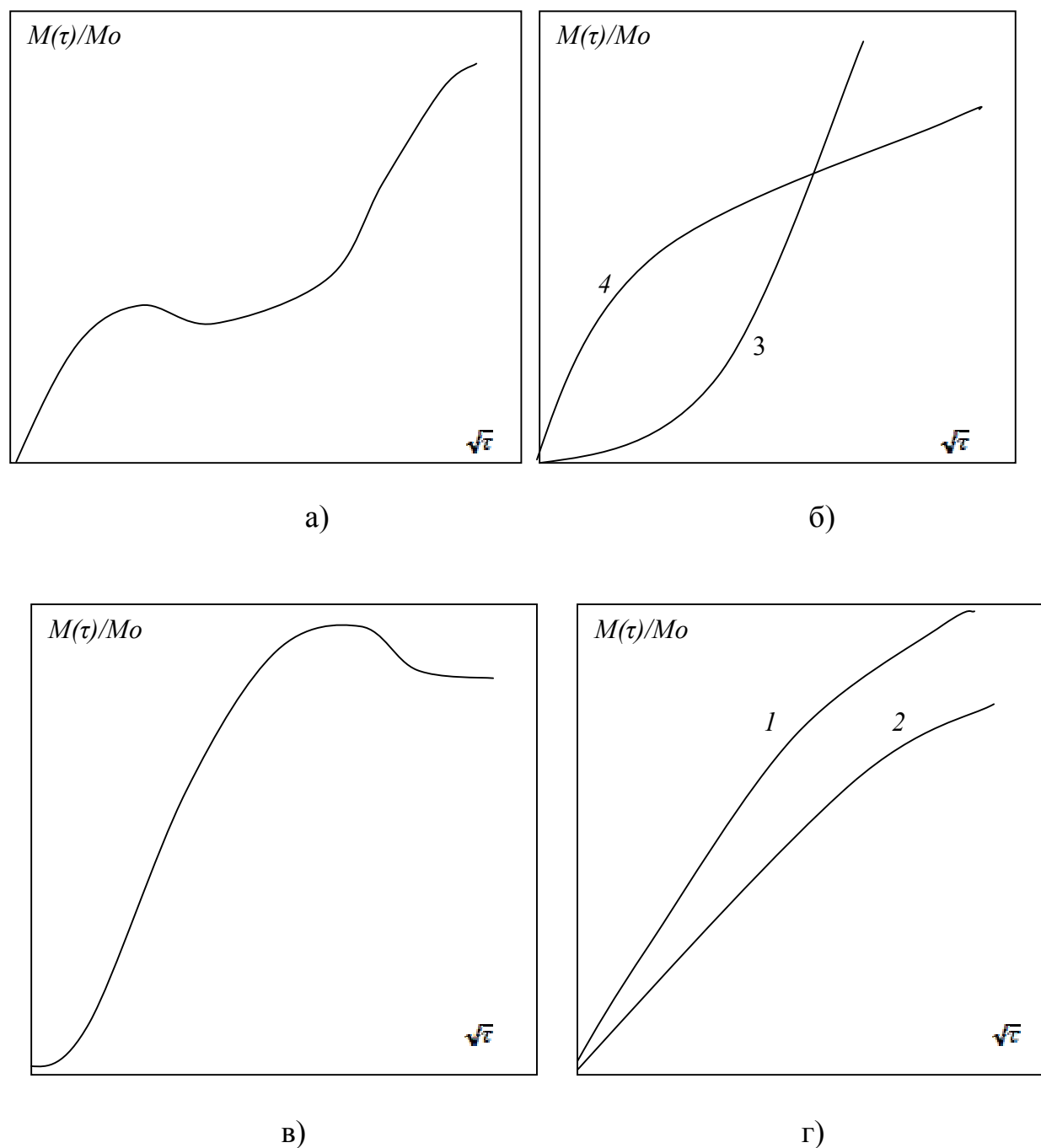


Рис. 3. Типы аномальной диффузии: а) - двухстадийный; б) - S-образный; в) - с максимумом; г) - псевдонормальный (1 – нормальная диффузия; 2 – псевдонормальная диффузия; 3 – сорбция; 4 – десорбция)

термической или механической обработке. Все эти проявления в той или иной степени являются существенными в процессах сушки, адсорбционных или экстракционных процессах.

3.2. Диффузионные явления в процессах сушки, адсорбции и экстракции в системах с полимерной твердой фазой

Сушка. В процессах сушки в качестве твердой фазы нередко участвуют полимеры, которые в сорбционном и кинетическом отношении следует рассматривать как *непористые*: поглощение ими распределяемого в твердой фазе вещества происходит по механизму абсорбции, а его миграция – путем молекулярной диффузии.

Исследования показывают, что такие полимеры, как полиамиды (-6, -66, -610, -12), полиэтилентерефталат, полипропилен, поликарбонат проявляют свойства непористых материалов. Отсутствие в них кинетически значимых пор подтверждается тем, что кривые сорбции и десорбции водяного пара для этих полимеров, находящихся в высокоэластичном состоянии, во всем интервале влагосодержаний φ совпадают, а в области низких значений φ ($\varphi \leq 0,3$) имеют линейный характер, соответствующий закону Генри; пары не смешивающейся с полимером жидкости практически не сорбируются, а поглощение влаги сопровождается контракцией системы. Пренебрежимо малая роль механизмов адсорбции и капиллярной конденсации показана также в опытах по исследованию сорбируемости в амидах *n*-гексана – жидкости, практически не растворимой в полиамиде и имеющей нулевую сорбируемость.

Процесс удаления жидкостей сушкой из *капиллярно-пористых* полимеров по сравнению с непористыми полимерами характеризуется другими закономерностями. Общим для этих процессов является то, что удаление различных жидкостей сушкой из капиллярно-пористого тела обусловлено энергией ее связи со «скелетом» материала – сначала удаляется свободная влага, а затем – более прочно связанная. Изучение влияния физико-химических свойств влаги (под которой понимается, как указано выше, любая жидкость, удаляемая сушкой) на кинетику внутреннего массопереноса имеет большое практическое значение, так как производство полимеров и других материалов связано с использованием различных органических растворителей и их смесей, удаляемых сушкой.

Основными физико-химическими свойствами жидкости и ее пара, оказывающими влияние на процесс сушки, является вязкость η , поверхностное натяжение σ и плотность $\rho_{ж}$, давление насыщенных паров в воздухе $p_{нас.}$, коэффициент диффузии пара в воздухе D , дипольный момент ϵ_d , характеризующий полярность молекулы распределяемого вещества.

Действие указанных параметров проявляется в различной степени по мере изменения влажности осушаемого материала. Как было указано ранее, при большом влагосодержании основным видом массопереноса является

капиллярный поток и, следовательно, в этом случае имеют значение такие характеристики, как η , σ и $\rho_{ж}$.

При малом влагосодержании перенос вещества в макрокапиллярно-пористом материале осуществляется в основном стефановской диффузией пара и дополнительно капиллярным и пленочным потоками. В этих условиях большую роль должны играть параметры D , $\rho_{нас}$, ϵ_d .

Как отмечалось ранее, по мере уменьшения влагосодержания материала возрастает роль парового потока в переносе влаги, поэтому в области малых влажностей коэффициент массопроводности должен зависеть от диффузионных свойств паровой фазы. При сушке макрокапиллярно-пористых материалов в периоде падающей скорости сушки внутрипористый воздух не находится в состоянии термодинамического равновесия с влагой материала. Об этом свидетельствует сам факт существования для этих материалов уменьшающейся во времени скорости сушки, которая наблюдается во влажностной области и свидетельствует о непрерывном уменьшении концентрации пара у поверхности раздела системы «твердое тело – среда» в рассматриваемом периоде. Это говорит о наличии внутреннего испарения в макрокапиллярно-пористых материалах.

Коллоидные капиллярно-пористые материалы полимерной природы по своим структурным свойствам занимают промежуточное положение между непористыми и капиллярно-пористыми материалами, что предопределяет промежуточность их сорбционных и массопроводных свойств. Эксперименты по изучению изотерм сорбции-десорбции водяного пара на пленке латекса Ревультекс показали наличие сорбционного гистерезиса во всей области значений влагосодержания φ . Объясняется это тем, что данный материал содержит как влагу набухания, находящуюся в глобулах, так и капиллярно связанную влагу, заполняющую промежутки между глобулами, захваченную при образовании геля. В процессе сушки (десорбции) происходит изменение объема латексной пленки, так как при удалении из пленки латекса капиллярной влаги вследствие высокой эластичности каркаса тела происходит его стягивание вплоть до полного слияния глобул и исчезновения пористости. Непрерывное изменение пористой структуры пленки отражается в широкой области сорбционного гистерезиса в изотерме сорбции-десорбции водяного пара в данном материале.

Другим примером коллоидного капиллярно-пористого материала может служить полистирол. При охлаждении расплава этого полимера в процессе его получения происходит значительное локальное уменьшение объема кристаллических областей, в результате этого образуется пористая структура. В изотермах сорбции-десорбции водяного пара полистиролом марки Styron петля гистерезиса охватывает всю область относительной влажности, что указывает на наличие как адсорбционного, так и абсорбционного механизмов поглощения пара.

Как показали эксперименты с этим полимером, кривые зависимости коэффициентов массопроводности k от объемного влагосодержания материала C^{\square} по характеру концентрационных зависимостей при сушке

(убывающий характер функции $\kappa = f(C^{\square})_{\tau}$ при малых C^{\square}) аналогичны таковым для микрокапиллярнопористых материалов. Это объясняется достаточно жестким каркасом, мало изменяющимся при сушке.

В области больших влагосодержаний перенос влаги осуществляется преимущественно капиллярным потоком, а в области низких влагосодержаний обусловлен преимущественно диффузионным механизмом переноса, вероятнее всего – поверхностной диффузией. Наличие системы пор в отличие от латекса обуславливает возможность десорбции вещества, адсорбированного в матрице полимера, внутрь порового пространства с последующей миграцией его по поровым каналам к поверхности тела.

Таким образом, можно утверждать, что по результатам кинетических исследований и математического моделирования процесса сушки полистирола, данный материал относится к первой подгруппе класса коллоидных капиллярно-пористых материалов (табл. 1).

Другой полимерный материал — целлулоид относится ко второй подгруппе класса коллоидных капиллярно-пористых материалов (табл. 1), для которой характерна аномальная диффузия. Это явление иллюстрируется данными экспериментального изучения сорбции паров этилового спирта целлулоидом.

Сорбционные измерения показали, что целлулоид поглощает пар этилового спирта в количестве, существенно превышающем пористость материала, т. е. поглощение пара этилового спирта происходит как порами, так и матрицей полимера. Кривые распределения массовых долей этилового спирта по толщине пластины из целлулоида имеют обычный для таких распределений вид. Необычным для них является медленное понижение поверхностной концентрации этилового спирта в образце в течение всего времени сушки, что не характерно для процесса, контролируемого внутренней диффузией.

Наблюдаемое явление можно обосновать следующим. Медленное установление десорбционного равновесия на поверхности раздела фаз объясняется напряженным состоянием полимера: под действием набухшего центрального ядра поверхностные слои растягиваются; растягивающие усилия препятствуют десорбции находящихся в материале молекул этилового спирта. По мере сушки перепад концентраций по толщине материала уменьшается, механические напряжения релаксируют, и поверхностная концентрация снижается, приближаясь к равновесному значению.

В отдельных случаях аномальную диффузию в полимерах с достаточной точностью можно описать на основе нелинейного дифференциального уравнения Фика, однако в целом для ее описания требуются специальные математические модели.

Адсорбция. В отличие от сушки, для которой характерны большое количество высушиваемых материалов, разнообразных по структуре, и небольшое число распределяемых веществ, в адсорбции принимает участие ограниченное количество материалов твердой фазы и, наоборот, широкий

ассортимент поглощаемых веществ – газов и паров. Наиболее широко применяемыми в технике физической адсорбции поглотителями являются активные угли, силикагели, цеолиты и активированный оксид алюминия. Однако в качестве адсорбентов нередко выступают и полимерные материалы (особенно показательны в этом плане ионообменные процессы в ионитах).

Как известно, условие полного равновесия между фазами характеризуется равенством химических потенциалов компонентов в распределяющих фазах. Поскольку расчет химических потенциалов для твердой фазы представляет значительные трудности, диффузионное равновесие в большинстве случаев определяют экспериментально. Количество распределяемого вещества, удерживаемого твердой фазой, в немалой степени зависит от структуры адсорбента. Как отмечалось ранее, в непористом полимерном материале изотермы сорбции-десорбции водяного пара практически следуют линейному закону, как, например, в опытах по экстрагированию низкомолекулярных соединений водой из полиамида-6.

Показано, что в общем случае сорбционные и десорбционные ветви кривых равновесия для мало набухающих в воде полимеров, находящихся при температурах опыта в высокоэластичном состоянии, часто совпадают. Это обусловлено обратимостью в этом состоянии структурных изменений, сопровождающих процессы сорбции-десорбции полимеров.

Если непористый полимерный материал находится в стеклообразном состоянии и температура опыта ниже температуры стеклования, то между кривой сорбции и десорбции наблюдается гистерезис, охватывающий всю область влагосодержания. В этом случае появление сорбционного гистерезиса можно объяснить повышенной жесткостью макромолекулярных цепей полимера в стеклообразном состоянии, препятствующей протеканию релаксационных процессов. Из-за большой жесткости макромолекулярных цепей структурные изменения, вызванные адсорбированными молекулами воды, которые занимают при максимальном увлажнении энергетически наиболее выгодное положение и развивают определенной силы давление, при десорбции воды не сопровождаются самопроизвольным переходом сегментов макромолекул в исходное состояние.

В общем случае следует отметить, что адсорбционные свойства полимерных материалов в большой степени зависят от условий подготовки и эксплуатации образцов – условий активации или регенерации, кратности использования (старение адсорбента), примесей в среде, обеспечения условий изотермичности процесса и т.д.

Экстракция. Как показали исследования, механизм перемещения распределяемого вещества в *непористом* материале при сушке и экстрагировании один и тот же: концентрационно - температурные зависимости коэффициентов массопроводности k для них однотипны, а величины этих коэффициентов имеют один и тот же порядок.

Сопоставление коэффициентов массопроводности процесса сушки полиамида-6 и экстрагирования низкомолекулярных соединений из этого

материала водой показало их близость, что может быть доказательством единого механизма массопереноса – по типу молекулярной диффузии.

Ввиду сложности структуры *капиллярно-пористых* материалов в общем случае невозможно неэмпирически точно учесть влияние качественных и количественных характеристик структуры полимеров на коэффициент массопроводности k . Однако приближенно зависимость k от основных параметров пористой структуры (общая пористость ε , определяющий размер пор, функция распределения пор по размерам) можно установить.

С увеличением общей пористости материала, благодаря развитию транспортной системы пор, коэффициент массопроводности k при сушке и экстракции в области низких и средних показателей влагосодержания возрастает.

В области больших показателей влагосодержания возрастает влияние на коэффициент массопроводности функции распределения пор по размерам, которая играет большую роль в капиллярном механизме массопереноса.

Изучение влияния размера пор на коэффициент массопроводности показывает, что величина последнего для макропористых материалов на 2 – 4 порядка больше, чем для микропористых. Такое явление можно объяснить различиями в физических механизмах переноса влаги в рассматриваемых типах пористых материалов (в макропористых – возможен капиллярный механизм, в микропористых – возможно преобладающее влияние механизма поверхностной диффузии). При этом оказывается, что с кинетической точки зрения внутренний массоперенос при сушке непористых материалов имеет больше общего с массопереносом при экстрагировании, чем при сушке капиллярно-пористых материалов.

В общем случае следует отметить, что при экстрагировании из твердой фазы основной механизм внутреннего массопереноса – молекулярная диффузия в жидкой среде, и температурная зависимость коэффициента массопереноса будет близка к зависимости, описываемой уравнением Аррениуса.

Таким образом, приведенный в пособии материал показывает, что основным компонентом явлений массопереноса являются диффузионные процессы. Знание механизмов диффузии распределяемого вещества в твердой фазе, скорости массопереноса, оптимальных условий проведения процесса и достижения равновесных концентраций распределяемого вещества необходимы для расчета технологических параметров процессов и проектирования аппаратов и установок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Романков П.Г., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии. Системы с дисперсной твердой фазой. - Л.: Химия, 1990.- 388 с.

Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. - М.: Химия, 1973.- 752 с.

Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химико-технологических процессах. – М.: КолосС, 2010.- 478 с.

Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи).- СПб.: Химиздат, 2009.- 544 с.

Тагер А.А. Физико-химия полимеров. - М.: Научный мир, 2007.- 576 с.

Фролов В.Ф. Моделирование сушки дисперсных материалов. - Л.: Химия, 1987. - 207 с.

Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. - М.: ООО ИД «Альянс», 2007.- 576 с.

Учебное издание

Мухабат Мухутдиновна Ишанходжаева

Физическая химия

Диффузия в системах с твердой фазой

Часть I

Учебно-методическое пособие

Редактор и корректор В.А.Басова
Техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2012 г., поз. 88

Подп. к печати 19.11.12. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1. Печать офсетная.
Объем 2,5 печ. л.; 2,25 уч.-изд. л.
Тираж 50 экз. Изд. № 88. Цена «С». Заказ

Ризограф Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.