

УДК 678.675.126.025.4

**ВНУТРЕННИЙ МАССОПЕРЕНОС
ВЕЩЕСТВ ПРИ ЭКСТРАГИРОВАНИИ
ИЗ ОДНОРОДНО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Ю.А. Тепляков¹, С.П. Рудобашта², В.М. Нечаев³, А.М. Климов⁴

*Кафедра «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ГОУ ВПО «ТГТУ» (1);
кафедра «Теплотехника и энергообеспечение предприятий», ФГОУ ВПО «Московский
государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина» (2);
кафедры: «Химическая инженерия» (3), «Технологическое оборудование
и пищевые технологии» (4), ГОУ ВПО «ТГТУ»;
mmf@nnn.tstu.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловом

Ключевые слова и фразы: внутренний массоперенос; диффузионное равновесие; капиллярно-пористые материалы; коэффициенты: извилистости, формы пор, эффективной молекулярной диффузии; пористость.

Аннотация: Приведены результаты исследования внутреннего массопереноса при экстрагировании, предложена зависимость для расчета эффективного коэффициента диффузии в зависимости от структурных параметров материала.

Для расчета и проектирования массообменных аппаратов необходимы знания физических закономерностей массопереноса и информация о кинетических коэффициентах. Отсутствие обобщенных зависимостей для расчета эффективных коэффициентов диффузии затрудняет использование аналитических методов расчета в инженерной практике. Современный уровень знаний о внутреннем массопереносе в твердом теле не позволяет в общем случае чисто теоретически установить значение эффективного коэффициента диффузии. Это обуславливает необходимость экспериментального определения диффузионных свойств веществ и материалов. Разработанные различные методы определения коэффициентов диффузии в подавляющем большинстве сложны аппаратурно, трудоемки и малодоступны для заводской практики. Указанные обстоятельства предопределяют целесообразность получения обобщающих закономерностей по кинетическим коэффициентам процесса массопереноса.

В работе изучали закономерности внутреннего массопереноса в капиллярно-пористых материалах. Процессы диффузии в пористых материалах часто встречаются в химической технологии. К ним относятся следующие: гетерогенный катализ на пористых катализаторах; экстрагирование целевого компонента из раствора, заполняющего поры твердого тела; диффузионная газопроницаемость че-

рез пористые мембраны и т.п. Внутренний массоперенос в подобных процессах характеризуется, как правило, пренебрежимо малыми эффектами термо- и бародиффузии и может быть описан уравнением [1]

$$i = -D^* \text{grad } c' = -D_e \text{grad } c'', \quad (1)$$

где i – плотность потока массы распределяемого компонента в расчете на полное сечение материала, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; D^* – коэффициент стесненной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; D_e – эффективный коэффициент молекулярной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; c' – концентрация распределяемого вещества, отнесенная к единице объема твердой фазы, $\text{кг}/\text{м}^3$; c'' – концентрация распределяемого вещества в поровой среде, $\text{кг}/\text{м}^3$.

В настоящей работе обсуждается процесс молекулярной диффузии при экстрагировании вещества из твердого тела с достаточно крупными порами. Приведенные результаты справедливы, когда количеством адсорбированного вещества на стенках пористой системы можно пренебречь.

Для расчета эффективного коэффициента диффузии D_e предложены различные уравнения, обзор которых дан в работах [2–4]. Эффективный коэффициент диффузии для изотропных однородно-пористых материалов, учитывающий влияние пористой структуры на основании совокупности факторов, определяющих внутридиффузионное сопротивление, может быть выражен соотношением [5, 6]

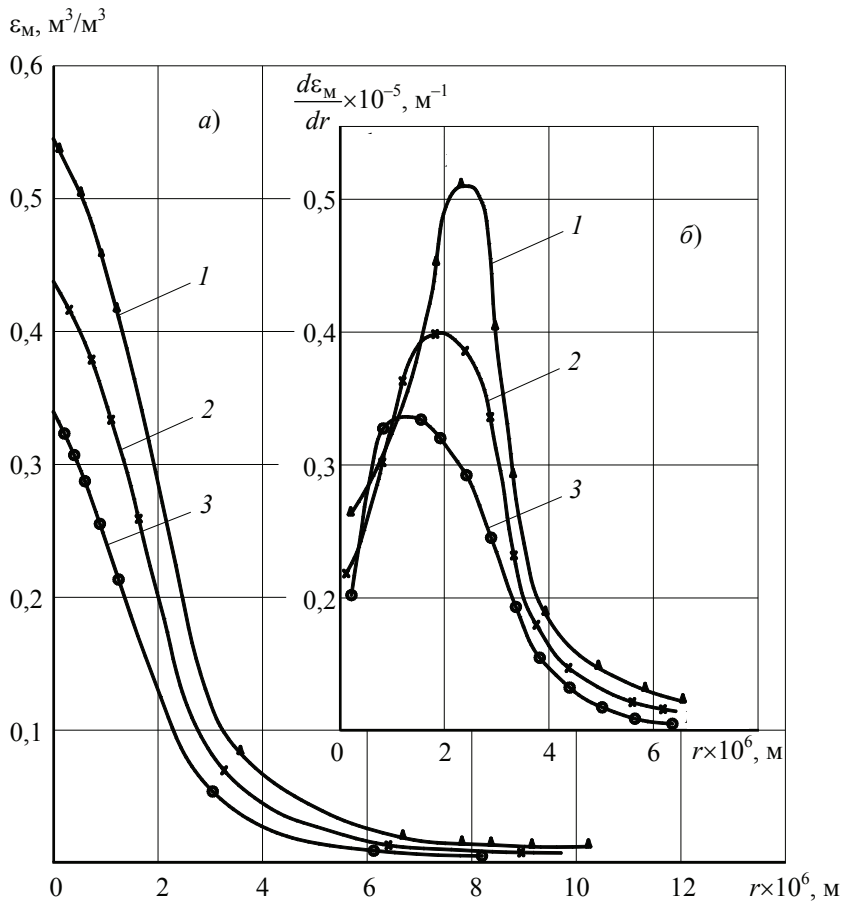
$$D_e = \frac{D_c \varepsilon_m}{T_n^2 \mu_r}, \quad (2)$$

где D_c – коэффициент свободной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; ε_m – пористость материала, $\text{м}^3/\text{м}^3$; T_n – коэффициент извилистости пор; μ_r – коэффициент формы пор.

В работах [7–9] для расчета D_e приводится аналогичная равенству (2) зависимость, содержащая коэффициент извилистости в первой степени. В работах [5, 6, 10] показано, что необходимо принимать в выражении (2) коэффициент извилистости во второй степени.

Для расчета D_e по уравнению (2) необходимо знать значение коэффициента свободной диффузии и ряд экспериментально полученных характеристик пористой структуры материала: общую пористость, коэффициент извилистости пор и коэффициент формы (гофрировки) пор. Установив взаимосвязь структурных характеристик однородно-пористых тел в уравнении (2), облегчаем расчет эффективного коэффициента диффузии за счет уменьшения числа определяющих параметров.

Исследование влияния основных структурных характеристик пористого тела на внутренний массоперенос при экстрагировании однородно-пористых тел проводили на поропласте, широко используемом в промышленности для изготовления фильтров, сепараторов, мембран, общую пористость которого можно изменять в широких пределах. Для определения общей пористости и определяющего радиуса пор r_k исследуемых образцов поропласта использовали метод ртутной порометрии [11]. Ход интегральных кривых (рис. 1, а), полученных на образцах с различным составом композиций, идентичен, отличаются они только смещением по ординате друг относительно друга. Дифференциальные кривые распределения объема пор по эффективным эквивалентным радиусам (рис. 1, б) имеют резко выраженный максимум, соответствующий наиболее вероятному эквивалентному радиусу пор $r_k = 2 \cdot 10^{-6}$ м. Исследованные образцы имели следующие характеристики: $\varepsilon_m = 0,37; 0,46; 0,55 \text{ м}^3/\text{м}^3$; $\rho = 598; 520; 428 \text{ кг}/\text{м}^3$.



**Рис. 1. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения пор по размерам для поропласта, $\varepsilon_M, \text{м}^3/\text{м}^3$:
1 – 0,55; 2 – 0,46; 3 – 0,37**

Общая пористость ε_M и плотность поропласта ρ , рассчитанная по составу композиции, хорошо согласуются с полученными данными при исследовании структуры методом ртутной порометрии (табл. 1). Следовательно, общая пористость поропласта создается только за счет открытых пор, в результате чего имеется возможность определения истинной концентрации экстрагируемого вещества в поропласте.

Таблица 1

Характеристика образцов поропласта

Образцы поропласта	$\varepsilon_M, \text{м}^3/\text{м}^3$		$\rho, \text{кг}/\text{м}^3$		$r_K \cdot 10^6, \text{м}$
	Расчет по составу композиции	По методу ртутной порометрии	Расчет по составу композиции	По методу ртутной порометрии	
40 вес. % ПЭВП	0,378	0,37	593	598	2
32 вес. % ПЭВП	0,463	0,46	512	520	
25 вес. % ПЭВП	0,549	0,55	430	428	

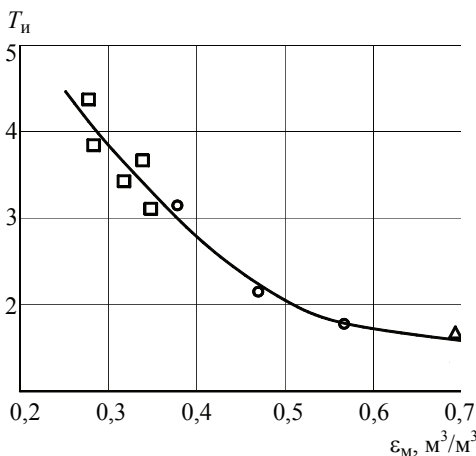


Рис. 2. Зависимость коэффициента $T_{и}$ от ϵ_{M} :
 ○ – поропласт (экспериментальные данные);
 △ – катализатор, прессованный из порошка серебра [5]; □ – прессовка гипса, кальцита, флюорита, апатита, полевого шпата [7]

прессовок гипса, кальцита, флюорита, апатита, полевого шпата [7] представлены на рис. 2.

С увеличением пористости коэффициент извилистости уменьшается и экспериментальные данные хорошо аппроксимируются кривой, которая в интервале $\epsilon_{M} = 0,25 \dots 0,7 \text{ м}^3/\text{м}^3$ описывается уравнением

$$T_{и} = \frac{1}{\epsilon_{M}^{1,15}}. \quad (3)$$

В общем случае реальные пористые материалы, приготовленные с помощью поробразователей, имеют поры, отличающиеся от «гладких» пор. Сужение пор создает дополнительное сопротивление переносу вещества, которое не компенсируется расширением, поэтому необходимо учитывать не только коэффициент извилистости пор $T_{и}$, но и коэффициент формы пор $\mu_{Г}$ или характер «гофрировки» пор.

Коэффициент формы пор $\mu_{Г}$ для материалов с однородной структурой согласно [8] может быть принят равным величине обратной пористости материала

$$\mu_{Г} = \frac{1}{\epsilon_{M}}. \quad (4)$$

Согласно серийной модели [6], коэффициент формы пор $\mu_{Г}$ рассчитывается также из кривых распределения пор по радиусам,

$$\mu_{Г} = \int_0^{\infty} r_{к}^2 f(r_{к}) dr \int_0^{\infty} \frac{1}{r_{к}^2} f(r_{к}) dr, \quad (5)$$

где $f(r_{к})$ – дифференциальная функция распределения радиусов элементарного диффузионного канала по размерам, м^{-1} ; $r_{к}$ – текущий радиус поры, м.

Значения коэффициентов формы пор $\mu_{Г}$ представлены на рис. 3, рассчитаны по уравнению (2) с использованием справочных данных по коэффициентам свободной диффузии $D_{с}$, экспериментальным данным по эффективным коэффициентам диффузии $D_{е}$ и коэффициентам извилистости пор $T_{и}$. Коэффициент $D_{е}$ оп-

Одной их количественных характеристик пористой структуры материала является коэффициент извилистости пор $T_{и}$, учитывающий удлинение пути диффундирующей молекулы в реальных порах. Влияние пористости на коэффициент извилистости можно объяснить изменением искривленности диффузионных линий тока, а также неодинаковостью их морфологического строения. Экспериментально коэффициент извилистости пор определяли из измерений относительного электрического сопротивления поропласта, пропитанного электролитом [12] с помощью устройства, состоящего из ячейки и кондуктометра. Экспериментальные значения коэффициента $T_{и}$ для поропласта и литературные данные для катализатора [5],

ределяли из экспериментальных кривых кинетики $c'' = f(\tau)$, используя зональный метод и независимо от него расчетные диаграммы, представляющие графические решения нелинейной задачи диффузии при дробно-линейной зависимости эффективного коэффициента диффузии от концентрации [1]. Путем обработки экспериментальных данных получена уточненная зависимость для расчета коэффициента формы пор

$$\mu_{\Gamma} = \frac{1,12}{\varepsilon_{\text{М}}} \quad (6)$$

Согласно полученным зависимостям (3), (6), коэффициент извилистости и коэффициенты формы пор можно считать функциями общей пористости материала.

На основе совместного рассмотрения уравнений (2), (3), (6) предложена обобщенная зависимость, позволяющая рассчитать значения эффективного коэффициента диффузии однородно-пористых материалов по значению коэффициента свободной диффузии и по одному параметру пористой структуры – общей пористости материала $\varepsilon_{\text{М}}$,

$$D_e = 0,9D_c\varepsilon_{\text{М}}^{4,3} \quad (7)$$

В результате сопоставления экспериментальных и рассчитанных по формуле (7) значений эффективных коэффициентов диффузии (табл. 2) для процессов экстра-

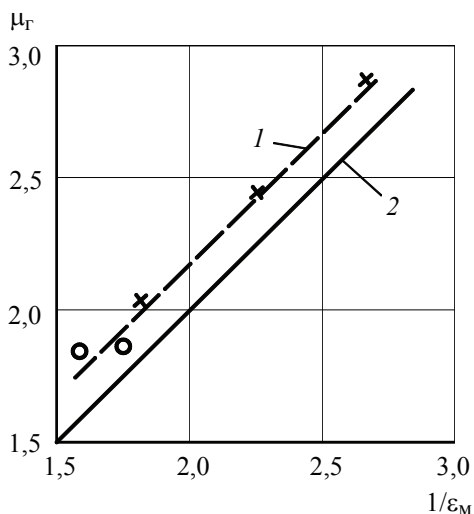


Рис. 3. Зависимость коэффициента μ_{Γ} от $1/\varepsilon_{\text{М}}$:

1 – расчет по уравнению (6) (× – поропласт, o – силикагель); 2 – расчет по уравнению (4)

Таблица 2

Корреляция коэффициентов $D_{e\text{расч}}$ и $D_{e\text{эксп}}$ при $c'' \rightarrow 0$ для процесса экстрагирования вещества из пористых тел

Материал	$\varepsilon_{\text{М}}$, м ³ /м ³	T, К	Диффундирующее вещество	$D_{e, \text{эксп}} \cdot 10^{10}$, м ² /с	$D_{e, \text{расч}} \cdot 10^{10}$, м ² /с	Отклонение D_e , %
Поропласт	0,37	291	Раствор NaCl	0,15	0,19	-26,6
		368		0,75	0,86	-14,6
	0,46	291		0,46	0,48	-4,3
		368		2,30	2,10	8,7
	0,55	291		0,95	0,99	-4,2
		368		4,62	4,45	3,6
Силикагель	0,58	293	Раствор йода	1,16 [13]	1,05	9,5
			Раствор метанола	1,10 [14]	1,22	-10,9
			Раствор сахарозы	0,25 [14]	0,32	28,0
	0,63		Раствор йода	1,83 [13]	1,45	20,7
			Раствор метанола	2,14 [14]	1,76	17,8
			Раствор сахарозы	0,40 [14]	0,50	-2,5

гирования раствора NaCl из поропласта и растворов йода, метанола, сахарозы из силикагелей [13, 14] показана приемлемость предложенной зависимости в интервале $\epsilon_m = 0,37 \dots 0,63 \text{ м}^3/\text{м}^3$; $r_k = 2 \cdot 10^{-6} \dots 2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$; средняя относительная погрешность вычислений D_e не превышает $\pm 16 \%$.

Уравнение (7) применимо для изотропной однородно-пористой структуры материалов: в то же время для неоднородно-пористых (смешанных) структур необходимы более детальные способы описания влияния структуры пористых материалов на диффузию. Уравнение (7) требует минимальной информации о структуре материала, и это позволяет рекомендовать его для использования в расчетной практике.

Заключение

1. Структурные факторы капиллярно-пористого тела: коэффициент извилистости пор и коэффициент формы пор, учитывающие уменьшение интенсивности переноса вещества в пористом теле, являются функцией общей пористости материала. Приведены зависимости для их определения через общую пористость.

2. Предложена обобщающая зависимость, позволяющая рассчитать значение эффективного коэффициента диффузии со средней относительной погрешностью $\pm 16 \%$ по значению коэффициента молекулярной диффузии в растворе и по одному параметру пористой структуры – общей пористости материала для процесса экстрагирования растворенного вещества из однородно-пористых материалов.

Список литературы

1. Рудобашта, С.П. Диффузия в химико-технологических процессах / С.П. Рудобашта, Э.М. Карташов. – М. : Химия, 1993. – 238 с.
2. Хейфец, Л.И. Многофазные процессы в пористых средах / Л.И. Хейфец, А.В. Неймарк. – М. : Химия, 1982. – 320 с.
3. Аксельруд, Г.А. Введение в капиллярно-химическую технологию / Г.А. Аксельруд, М.А. Альтшулер. – М. : Химия, 1983. – 264 с.
4. Dvorak, L. Comparison of Some Models of Porous Media in the Catalytic Para-ortho-Hydrogen Conversion / P. Schneider, L. Dvorak // J. Catal. – 1976. – No. 42. – P. 408.
5. Саттерфилд, Ч.Н. Массопередача в гетерогенном катализе / Ч.Н. Саттерфилд. – М. : Химия, 1976. – 240 с.
6. Микрокинетика процессов в пористых средах / Ю.А. Чизмаджев [и др.] – М. : Наука, 1971. – 364 с.
7. Richarz, W. Einfluss der Porenstruktur auf die Gasdiffusion in porösen Körpern / W. Richarz, H.P. Adler, A. Guger // Helv. chim. acta. – 1965. – V. 48, No. 37. – P. 328.
8. Кришер, О. Научные основы техники сушки / под ред. А.С. Гинзбурга. – М. : Изд-во иностр. лит., 1961. – 539 с.
9. Шервуд, Т. Массопередача / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки. – М. : Химия, 1982. – 692 с.
10. Решетов, В.А. Диффузия газов в пористых катализаторах / В.А. Решетов // Теорет. основы хим. технологии. – 1983. – Т. 17, № 2. – С. 194.
11. Плаченев, Т.Г. Ртутная порометрическая установка П-3М / Т.Г. Плаченев. – Л. : Ленинград. технол. ин-т Ленсовета, 1968. – 22 с.
12. Животинский, П.Б. Пористые перегородки и мембраны в электрохимической аппаратуре / П.Б. Животинский. – Л. : Химия, 1978. – 144 с.
13. Товбина, З.М. Диффузия йода в капиллярах силикагеля / З.М. Товбина // Укр. хим. журн. – 1968. – Т. 34, № 1. – С. 20.
14. Товбина, З.М. Изучение диффузии растворенных веществ в силикагелях / З.М. Товбина, Д.Н. Страженко // Укр. хим. журн. – 1968. – Т. 34, № 9. – С. 58–65.

Internal Mass Transfer of Substances under Extrusion of Homogeneous Porous Materials

Yu.A. Teplyakov¹, S.P. Rudobashta², V.M. Nechayev³, A.M. Klimov⁴

*Department "Applied Geometry and Computer Graphics", TSTU (1);
Department "Heat Engineering and Plan Power Supply", Moscow State
Agroengineering University named after V.P. Goryachkin (2);
Departments: "Chemical Engineering" (3); "Technological Equipment
and Food Technologies" (4), TSTU;
mmf@nnn.tstu.ru*

Key words and phrases: internal mass transfer; diffusion equilibrium; capillary porous materials; sinuosity coefficients; pore shapes; molecular diffusion efficiency; porosity.

Abstract: The paper presents the results of research into internal mass transfer under the extrusion; the dependency for calculation of effective diffusion coefficient related to the structural parameters of materials is proposed.

Innere Massenübertragung der Stoffe bei dem Extrahieren aus den homogenporösen Materialien

Zusammenfassung: Es sind die Ergebnisse der Untersuchung der inneren Massenübertragung bei dem Extrahieren angeführt. Es ist die Abhängigkeit für die Berechnung des effektiven Koeffizienten der Diffusion je nach den Strukturparameter des Stoffes vorgeschlagen.

Transfert de masse intérieur lors de l'extraction à partir des matériaux poreux homogènes

Résumé: Sont cités les résultats de l'étude du transfert de masse intérieur lors de l'extraction, est proposée la dépendance pour le calcul du coefficient efficace de la diffusion en fonction de la dépendance des paramètres de structure du matériel.

Авторы: *Тепляков Юрий Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Рудобашта Станислав Павлович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Теплотехника и энергообеспечение предприятий» ФГОУ ВПО «Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина»; *Нечаев Василий Михайлович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая инженерия»; *Климов Анатолий Михайлович* – кандидат технических наук, профессор кафедры «Технологическое оборудование и пищевые технологии», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».