

К ВОПРОСУ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА СУШКИ ПОЛИМЕРОВ УРАВНЕНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИФфуЗИИ

А.М. Климов¹, С.П. Рудобашта², В.М. Нечаев³, Ю.А. Тепляков⁴

Кафедры: «Технологии продовольственных продуктов»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (1); «Теплотехника и энергообеспечение предприятий»,
ФГБОУ ВПО «Московский государственный агроинженерный
университет им. В.П. Горячкина» (2);
«Технологические процессы и аппараты» (3),
«Прикладная геометрия и компьютерная графика» (4),
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; kvider@cen.tstu.ru

Ключевые слова и фразы: диффузия; нитроцеллюлоза; сорбция; структура; сушка; этанол.

Аннотация: На примере листовой нитроцеллюлозы рассмотрена возможность применения феноменологического уравнения молекулярной диффузии Фика для описания внутреннего массопереноса при конвективной сушке от этанола, являющегося активным растворителем полимера.

Технология производства некоторых полимеров включает стадию сушки от жидкостей, являющихся активными растворителями по отношению к твердой фазе, типичный пример – сушка нитроцеллюлозы от этанола. Исследования структуры нитроцеллюлозы [1] показали, что полимер относится к классу коллоидных капиллярно-пористых тел.

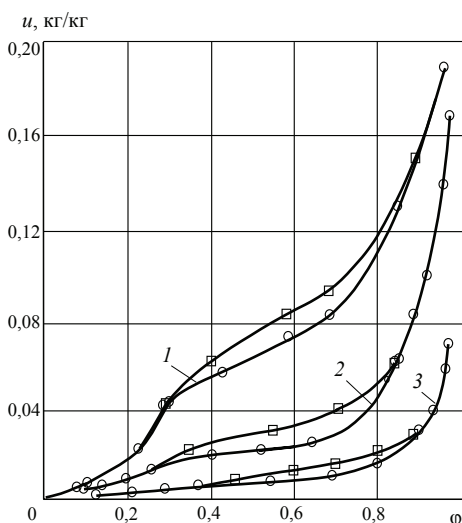


Рис. 1. Изотермы сорбции (○) и десорбции (□) этанола для нитроцеллюлозы при температуре, К:
1 – 293; 2 – 303; 3 – 328

и, кг/кг

Температуры стеклования, деструкции и степень кристалличности нитроцеллюлозы изменяются в процессе удаления этанола. Протекающие структурные изменения материала являются причиной проявления аномальной диффузии в полимере.

Результаты опытов по дифференциальной сорбции (рис. 1) указывают на то, что структура нитроцеллюлозы подвергается превращению, обусловленному переходом надмолекулярных образований из кристаллического первичного состояния в аморфное и наоборот. Причем, чем больше порция паров этанола, тем быстрее набухает полимер. Подвижность надмолекулярных образований возрастает. Первичная кристаллическая фаза пере-

ходит в аморфное состояние с увеличением емкости полимера. При достижении максимума величины сорбции в присутствии растворителя происходит образование вторичной упорядоченной кристаллической надмолекулярной более плотной структуры. Система переходит в равновесное состояние с вытеснением сорбата.

Если сорбат является очень активным растворителем полимера, то вслед за понижением величины сорбции начинается постепенное разрыхление и растворение материала в сорбате. Несовпадение изотерм диффузионного равновесия при сорбции и десорбции (см. рис. 1) объясняется следующим. При набухании полимера происходит перестройка его молекул, сопровождаемая разрывом временных связей и увеличением в результате этого сорбционной емкости полимера. Если система остается при постоянной температуре, то вследствие более медленно протекающих процессов релаксации, по сравнению со временем десорбции, полимер может не восстановить полностью свою структурную конфигурацию, но часть модифицированной структуры сохраняется. Это происходит потому, что с уменьшением массосодержания растворителя увеличивается жесткость молекул полимера, препятствующая протеканию релаксационных процессов. Поскольку с увеличением температуры процессы релаксации ускоряются, то временное повышение температуры системы приводит к восстановлению ее структуры и сорбционных свойств. Исследования процессов сорбции для системы «нитроцеллюлоза–пары этанола» показали наличие аномальных эффектов, имеющих переходный характер от S-образного типа к экстремальному с увеличением интервала изменения массосодержаний в материале. Известно, что наличие такого рода эффектов может приводить к аномальной диффузии [2]. В связи с этим представляет интерес проверить применимость уравнения диффузии Фика для описания внутреннего массопереноса при конвективной сушке нитроцеллюлозы от содержащегося в ней этанола, поскольку этот процесс применяется в промышленности.

При нормальной диффузии плотность потока жидкости i в твердом материале для изотермических условий описывается феноменологическим уравнением диффузии Фика

$$i = -D_{эи} \text{grad } u, \quad (1)$$

где $D_{эи}$ – эффективный коэффициент диффузии в материале, $\text{м}^2/\text{с}$.

Анализ механизмов миграции вещества в твердом материале показывает возможность описания внутреннего массопереноса на основе уравнения (1), но не доказывает его применимость. Последнее должно быть подтверждено экспериментом.

Уравнение (1) аналогично феноменологическому уравнению внутреннего трения Ньютона

$$\tau_1 = \eta \partial v / \partial x, \quad (2)$$

где τ_1 – напряжение внутреннего трения, $\text{Н}/\text{м}^2$; η – коэффициент динамической вязкости, $\text{Па}\cdot\text{с}$; v – скорость, $\text{м}/\text{с}$.

Уравнения (1), (2) отражают явления переноса физических субстанций – соответственно массы и количества движения, потоки которых пропорциональны соответствующим градиентам потенциалов.

В реологии полимеров напряжение внутреннего трения τ_1 связывают в общем случае с градиентом скорости движения слоев степенным законом [3], обобщающим закон внутреннего трения Ньютона

$$\tau_1 = K \left(\frac{\partial v}{\partial n} \right)^m, \quad (3)$$

где постоянную m называют индексом течения: для ньютоновских жидкостей $m = 1$; для неньютоновских (аномально вязких) жидкостей $m < 1$.

По аналогии со степенным законом для неньютоновских жидкостей уравнение (3) для плотности потока распределяемого вещества в твердой фазе можно представить следующей обобщенной формой

$$i = -D_{эu} \left(\frac{\partial u'}{\partial n} \right)^k = -D_{эu} \rho_0 \left(\frac{\partial u}{\partial n} \right)^k, \quad (4)$$

где i – плотность потока этанола, кг/(м²·с); u' – массовая концентрация растворителя в единице объема твердой фазы, кг/м³; u – массовая доля растворителя в единице массы твердой фазы, кг/кг; ρ_0 – плотность твердой фазы, кг/м³.

При условии $k=1$ выражение (4) трансформируется в уравнение диффузии Фика в классическом виде.

Логарифмируя выражение (4), получим

$$\lg i = k \lg \left| -\frac{\partial u}{\partial n} \right| + \lg(D_{эu} \rho_0). \quad (5)$$

Следовательно, из уравнения (5) при известных i и $\partial u/\partial n$ можно рассчитать показатель степени k и проанализировать возможное влияние на него массосодержания и температуры.

Для нахождения значения k экспериментально получены кривые распределения локального массосодержания этанола по толщине листа нитроцеллюлозы при конвективной сушке и различных температурах сушильного агента (воздуха): $u = f(x)_\tau$. Толщина листа $2R = 4 \cdot 10^{-3}$ м. Из полученных кривых распределения локального массосодержания этанола по толщине листа для нескольких моментов времени в различных сечениях листа определяли плотности потоков i_{x_i} и производные $(\partial u/\partial n)_{x_i}$ при фиксированных локальных массосодержаниях $u = \text{const}$ и температурах опытов 303, 313, 328 К. Для вычисления плотности потоков диффузанта i_{x_i} из кривых распределения локального массосодержания этанола по толщине листа $u = f(x)_\tau$ в различные моменты времени вычисляли средние массосодержания

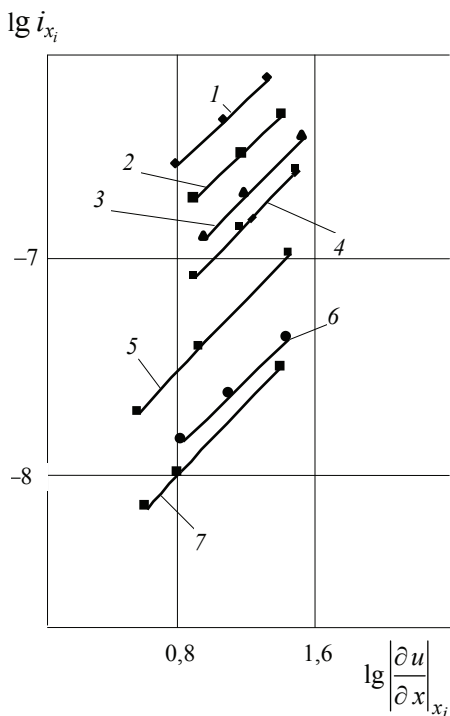


Рис. 2. Логарифмическая зависимость плотности потока массы диффузанта от градиента массосодержания:

$2R = 4 \cdot 10^{-3}$ м; $T_c = 303$ К; номера прямых 1–7 соответствуют значениям массосодержания u : 0,10; 0,09; 0,08...; 0,04

при конвективной сушке и различных температурах сушильного агента (воздуха): $u = f(x)_\tau$. Толщина листа $2R = 4 \cdot 10^{-3}$ м. Из полученных кривых распределения локального массосодержания этанола по толщине листа для нескольких моментов времени в различных сечениях листа определяли плотности потоков i_{x_i} и производные $(\partial u/\partial n)_{x_i}$ при фиксированных локальных массосодержаниях $u = \text{const}$ и температурах опытов 303, 313, 328 К. Для вычисления плотности потоков диффузанта i_{x_i} из кривых распределения локального массосодержания этанола по толщине листа $u = f(x)_\tau$ в различные моменты времени вычисляли средние массосодержания

$$\bar{u}_{x_i} = \int_0^{x_i} f(x)_\tau dx. \quad (6)$$

И далее строили кинетические кривые $\bar{u}_{x_i} = f(\tau)$, которые пересчитывали в кривые плотности потока диффузанта по соотношению

$$i_{x_i} = \left(-d\bar{u}_{x_i} / d\tau \right) \rho_0.$$

По найденным значениям плотностей потоков диффузанта i_{x_i} и градиентов массосодержаний $(\partial u / \partial n)_{x_i}$ строили логарифмические зависимости между ними при постоянных значениях массосодержания этанола u , часть из которых в качестве примера показана на рис. 2. Видно, что величины $\lg i_{x_i}$ в интервале массосодержаний

$u = 0,01 \dots 0,11$ кг/кг в функции от $\lg \left| \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{x_i}$ аппроксимируются прямыми линиями

(см. рис. 2), причем в исследованном интервале температур 303...328 К и массосодержаний коэффициент k в пределах погрешности измерений можно принять равным единице (рис. 3).

Заключение. Внутренний массоперенос при сушке нитроцеллюлозы от этанола в исследованном интервале массосодержаний с точностью, достаточной для технических расчетов кинетики сушки, может быть описан классическим уравнением молекулярной диффузии Фика. Это возможно потому, что структурные изменения, происходящие в полимере в результате изменения массосодержаний и возникновения напряженного состояния, не оказывают в данном случае существенного влияния на массоперенос растворителя в рассматриваемом коллоидном капиллярно-пористом полимерном материале.

Список литературы

1. Расчет эффективного коэффициента диффузии по структурным характеристикам полимеров / С.П. Рудобашта [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 18, № 4. – С. 881–888.
2. Рудобашта, С.П. Диффузия в химико-технологических процессах // С.П. Рудобашта, Э.М. Карташов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Колос С, 2010. – 478 с.
3. Виноградов, Г.В. Реология полимеров / В.Г. Виноградов, А.Я. Малкин. – М. : Химия, 1977. – 440 с.

Describing the Process of Polymer Drying by Molecular Diffusion Equation

А.М. Klimov¹, S.P. Rudobashta², V.M. Nechaev³, Yu.A. Teplyakov⁴

*Departments: “Technology of Food Products”, TSTU (1);
“Heat and Power Supply Companies”, Moscow State Agro Engineering University
named after V.P. Goryachkin (2); “Technological Processes and Devices” (3),
“Applied Geometry and Computer Graphics” (4), TSTU; kvidep@cen.tstu.ru*

Key words and phrases: adsorption; cellulose nitrate; diffusion; drying; ethanol; structure.

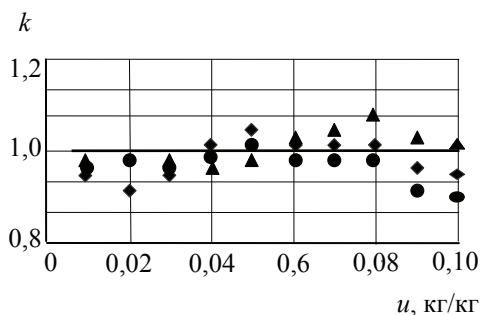


Рис. 3. Зависимость $k = f(u)$:
▲ – 303 К; ◆ – 313 К; ● – 328 К

Abstract: On the example of nitrocellulose sheet we consider the possibility of applying the phenomenological equations of molecular Fick diffusion to describe the internal mass transfer in convective drying of ethanol, which is the active polymer solvent.

Zur Frage der Beschreibung des Prozesses des Trokens der Polymere von der Gleichung der molekularen Diffusion

Zusammenfassung: Am Beispiel des Blattcellulosenitrats ist die Möglichkeit der Anwendung der Phenomengleichung der molekularen Diffusion von Fick für die Beschreibung der inneren Massenübertragung bei dem Konvektivtrocknen von dem Äthanolamin, das das aktive Lösungsmittel des Polymers ist, vorgeschlagen.

Sur le problème de la description du processus du séchage des polymères par une équation de la diffusion moléculaire

Résumé: A l'exemple de nitrate de cellulose en feuilles est examinée la possibilité de l'application de l'équation phénoménologique de la diffusion moléculaire de Fick pour la description du transfert intérieur de masse lors du séchage conventionnel à partir de l'éthanol étant un dissolvant actif du polymère.

Авторы: *Климов Анатолий Михайлович* – кандидат технических наук, профессор кафедры «Технологии продовольственных продуктов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; *Рудобаишта Станислав Павлович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Теплотехника и энергообеспечение предприятий», ФГБОУ ВПО «Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина», г. Москва; *Нечаев Василий Михайлович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические процессы и аппараты»; *Тепляков Юрий Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Дмитриев Вячеслав Михайлович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Безопасность жизнедеятельности», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
