

УДК 677.017.632

ОПИСАНИЕ СТАТИКИ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ - ДЕСОРБЦИИ ДЛЯ ГИГРОСКОПИЧНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Г. И. Ефремов¹, Л. В. Кравчинская¹, М.Ю. Говорова²

*1. Кафедра процессов и аппаратов химической и нефтехимической промышленности,
Московский государственный открытый университет, Москва, Россия*

*2. Кафедра технологии химических волокон, Московский государственный текстильный уни-
верситет, Москва, Россия*

Введение

Статика в системе газ (жидкость) – твердое тело включает в себя два процесса сорбции и десорбции. Впервые детально описал механизм статики в системе влажный воздух – твердое тело академик А.В. Лыков в одной из первых своих работ [1]. Важность описания статики этих процессов обусловлена тем, что для расчетов сушки необходимо знание значений равновесного влагосодержания при различных температурах и относительной влажности воздуха. Если проводится неглубокая сушка, то удаляется лишь свободная влага, процесс ограничивается первым ее периодом и она описывается традиционными уравнениями квазистационарного теплообмена [2, 3]. Если сушка капиллярно-пористых материалов проводится до значений близких к равновесной влажности, то в целом процесс в этом случае описывается уравнениями нестационарной кинетики [4], причем для его расчета необходимо знать конечное равновесное влагосодержание материала.

Для процесса увлажнения равновесное влагосодержание материала определяет изотерма сорбции, а для процесса сушки - изотерма десорбции. В лабораторных условиях изотермы сорбции-десорбции обычно снимаются в условиях неподвижной среды газ (жидкость), в то время как в реальных процессах равновесие достигается, как правило, при движении потока среды. Имеется определенное различие в значениях равновесных концентраций, вследствие разных скоростей потока среды. Поэтому динамическое равновесное влагосодержание в реальных условиях сушки может отличаться от статического. Полученные изотермы сорбции-десорбции являются важнейшей характеристикой гигроскопичности материалов. Они построены не только для водяного пара, но и для ряда жидкостей [1], в том числе для растворов красителей [5], едкого натра [6] и др. Изотермы сорбции-десорбции для одного и того же материала, как правило, не совпадают, т.к. влага легче поглощается (изотерма сорбции лежит выше) и труднее удаляется из материала. Эти изотермы образуют так называемую петлю гистерезиса.

Механизм сорбции может быть различным, в зависимости от пористой структуры и энергии связи влаги с материалом. Так для капилляров радиусом $r > 10$ мкм величина свободного пробега молекул меньше радиуса капилляра и перенос вещества подчиняется закону Фика. Для капилляров радиусом $r < 10$ мкм закономерности сорбции будут описываться молекулярной (кнудсеновской) диффузией, т.к. длина свободного пробега молекул больше радиуса капилляра. Если радиус пор близок к радиусу молекулы сорбированного материала, то диффузия в этом случае уже не является кнудсеновской, здесь определяющими являются силы молекулярного отталкивания, диффузия требует большой энергии активации, достигающих иногда величин, значительно превышающих теплоту адсорбции. Такая диффузия имеет больше сходства с растворением газов в твердых телах. Таким образом, количество сорбированного вещества определяет порис-

тая структура материала и формы связи влаги с материалом. В работе [7] экспериментально показано, что при объемной сорбции заполняются только микрокапилляры (радиус $r < 10$ мкм). Макрокапилляры заполняются только при непосредственном контакте с жидкостью. Граничное значение объема сорбированной жидкости изменяется с температурой. У материалов с нежесткой структурой, например, для волокнистых и пищевых материалов, с ростом температуры происходит набухание при сорбции и усадка при десорбции. У материалов с жесткой структурой граничный объем уменьшается за счет уменьшения сил взаимодействия между поверхностью материала и адсорбируемой жидкостью.

Уравнения изотерм сорбции - десорбции

Наиболее полной характеристикой гигроскопичности материалов являются изотермы сорбции-десорбции, построенные для полного диапазона изменения относительной влажности воздуха φ . Строго теоретического описания изотерм сорбции-десорбции пока не существует. В работе [8], например, отмечено, что, вероятно, невозможно найти общее уравнение изотерм сорбции-десорбции, годное для всего интервала изменения относительной влажности воздуха φ , однако для частных случаев, как показано в данной работе, такие зависимости могут быть получены.

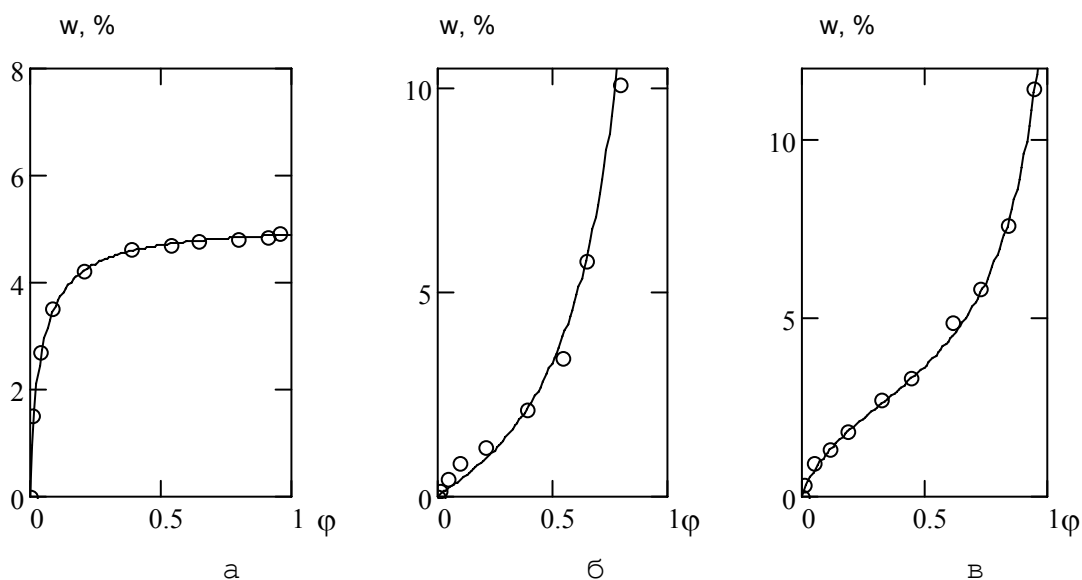


Рис. 1 Изотермы первого (а), второго (в) и третьего (б) типов классификации БЭТ на примере сорбции паров бензола силикагелями С3, С6 и С7, соответственно.

На Рис. 1 представлены первые три (основные) типа изотерм классификации БЭТ (по первым буквам фамилии авторов: Брунауэра, Эммета и Теллера). Остальные типы изотерм являются производными и отличаются только формой петли гистерезиса [9]. Следует отметить, что второй тип изотерм (S-образные) может быть получен при суммировании первого (выпуклые изотермы) и третьего (вогнутые изотермы) типов. Поэтому логичнее классифицировать изотермы так: первый тип - выпуклые, второй тип - вогнутые, третий тип - сумма первого и второго типов, S-образные. Форма изотерм классификации БЭТ связана с пористой структурой материала. Необходимо отметить, что дисперсные структуры пор часто являются полимодальными. Это иллюстрирует пример изотерм сорбции паров бензола при температуре 20°C силикагелями различной структуры пор [10]. Так изотерма БЭТ первого типа характерна для микропористых силикагелей С3 (Рис. 1а). Сорбционный процесс здесь завершается примерно при значении относительной влажности $\varphi = 0,4$. Для макропористых силикагелей С6 характерна изо-

терма БЭТ третьего типа (Рис. 1а), основным процессом здесь является капиллярная конденсация. Для силикагелей С7, имеющих смешанную структуру пор, характерна изотерма БЭТ второго типа (Рис. 1б). Необходимо отметить, что на начальном участке изотермы второго типа для силикагелей С6 (Рис. 1а) также имеется небольшой начальный участок с выпуклостью, что говорит и о небольшом количестве микропор и в этих силикагелях. По-видимому, если рассматривать более детально, система пор здесь бимодальная.

Из литературы известны уравнения для равновесного влагосодержания w^* в частных случаях сорбции [11, 12]. Одно из первых полутеоретических уравнений дано Ленгмюром для мономолекулярной сорбции (изотерма первого типа классификации БЭТ, Рис. 1а)

$$w = \frac{a \cdot \varphi}{1 + b \cdot \varphi}, \quad (1)$$

Здесь и далее звездочка при обозначении равновесного влагосодержания для упрощения уравнений опущена.

В монографии [12] показано, что кинетика адсорбции на однородной поверхности подчиняется изотерме Ленгмюра. Таким образом, уравнение (1) может быть использовано для описания изотермы для силикагеля С3 (Рис. 1а). В этом случае получены [9] значения коэффициентов $a = 117$, $b = 23$. Как следует из Рис. 4.1а, согласование опытных значений [10] с расчетом при указанных значениях коэффициентов достаточно хорошее. Из уравнения (1) для низких давлений ($b \cdot \varphi \ll 1$) следует линейное уравнение Генри.

$$w = a \cdot \varphi. \quad (2)$$

Уравнение акад. А.В. Лыкова применяется для объемной сорбции при относительной влажности воздуха $\varphi = 0,1 \div 0,9$ (т.е. до начала капиллярной конденсации)

$$w = \frac{a \cdot \varphi}{b - \varphi}. \quad (3)$$

При делении членов дроби на b , уравнение (3) формально совпадает с уравнением (1) со сменой знака в знаменателе (т.е. при отрицательном значении коэффициента b в уравнении Ленгмюра). Это уравнение может быть использовано для описания изотермы для силикагеля С6 (Рис. 1а). В этом случае для уравнения (3) получены [9] значения коэффициентов: $a = 3,56$, $b = 1,05$. Как следует из Рис. 1а, согласование опытных значений [10] с расчетом при указанных значениях коэффициентов вполне удовлетворительное. Как было отмечено, в нижней части изотермы для силикагеля С6 имеется очень небольшой участок выпуклой формы, т.к. здесь имеется небольшое количество микропор. Таким образом, изотермы первого и третьего типов классификации БЭТ могут быть описаны одним уравнением вида

$$w = \frac{a \cdot \varphi}{1 \pm b \cdot \varphi}, \quad (4)$$

где знак «+» для выпуклых изотерм по уравнению Ленгмюра и знак «-» для вогнутых изотерм по уравнению Лыкова.

Рассмотренный выше пример S-образных выпукло-вогнутые изотерм (Рис. 1б) может быть описан, как сумма изотерм первого и третьего типов классификации БЭТ

$$w = \frac{a \cdot \varphi}{1 + b \cdot \varphi} + \frac{c \cdot \varphi}{1 - d \cdot \varphi}. \quad (5)$$

Если выше были рассмотрены 2-х параметрические уравнения, то уравнение (4.5) уже 4-х параметрическое и, следовательно, более точное. На Рис. 4.1б показано математическое описание этим уравнением опытных данных изотермы для силикагеля С7 [10]. Для этого случая получены [9] следующие значения коэффициентов $a = 13,7$; $b = 4,5$; $c = 1,7$; $d = 0,86$. Как следует из Рис. 4.1б, согласование опытных значений [10] с расчетом при данных значениях коэффициентов очень хорошее. Уравнение (5) можно рассматривать как общее уравнение для всех трех типов изотерм классификации БЭТ. При $c = 0$ остается только первое слагаемое в правой части этого уравнения и оно переходит в уравнение (1) Ленгмюра (изотермы 1-го типа), при $a = 0$ остается только второе слагаемое в правой части уравнения и оно переходит в уравнение (3) Лыкова (изотермы 3-го типа). Если участвуют оба слагаемые, как было показано выше, уравнение (5) описывает второй тип изотерм БЭТ.

В литературе известно также двухпараметрическое уравнение Фрейндлиха для области средних давлений водяного пара

$$w = a \cdot \varphi^{1/n}. \quad (6)$$

В рассмотренных уравнениях (4.1) – (4.6) числовые коэффициенты a, b, c, d и n определяются из опыта. Для полимолекулярной сорбции рекомендовано двухпараметрическое уравнение БЭТ, рекомендуемое для значений $\varphi = 0,05 \div 0,35$ [13]

$$w = \frac{a_m \cdot c \varphi}{(1 - \varphi)[1 + (c - 1) \cdot \varphi]}, \quad (7)$$

где a_m - величина адсорбции, отвечающая образованию статического монослоя, c - константа, связанная с «чистой» теплотой адсорбции для 1-го слоя. Уравнение (7) в зависимости от величины константы c описывает выпуклый начальный участок изотерм первого и второго типов или вогнутый - третьего типа. (см. Рис. 1). Оно сводится к уравнению Ленгмюра при $\varphi \ll 1$ и $c \gg 1$. Недостатком двухпараметрического уравнения (7) является то, что сравнительно узок диапазон его применения. Известна также трехпараметрическая модификация этого уравнения для пористых сорбентов [10]. Преимуществом же уравнения (5) является то, что оно является универсальным, переходящим в частных случаях в уравнения Ленгмюра и Лыкова, и может быть использовано в широком диапазоне $\varphi = 0 \div 0,92$. Однако оно содержит четыре неизвестных параметра, больше чем в других рассмотренных уравнениях. В уравнении (5) коэффициенты a и c можно рассматривать, как аналоги весовых коэффициентов γ_i при суммировании изотерм для бимодального распределения пор по объему. Применение принципа аддитивности для полимодального распределения пор по объему с использованием весовых коэффициентов a_i приводит к суммированию влагосодержаний, что описывает обобщенное уравнение изотерм [9] вида

$$w = \sum_i^n a_i \frac{\varphi}{1 \pm b_i \cdot \varphi}. \quad (8)$$

Приведенная на Рис. 1в изотерма для силикагелей со смешанной структурой пор, подтверждают возможность использования уравнения (8) для описания различного вида изотерм, описывающих полимодальное распределение пор.

Описание изотерм сорбции–десорбции волокнистых материалов

Ниже рассмотрено, в качестве примера, описание изотерм сорбции – десорбции для некоторых волокнистых и пищевых зерновых материалов. Наибольшая доля в общем объеме производства и применения волокнистых материалов приходится на гигроскопичные материалы. Гигиеничность и комфортность изготавливаемой из различных тканей одежды в значительной степени определяется гигроскопичностью волокон. В процессах

переработки, хранения и эксплуатации волокнистых материалов они многократно подвергаются воздействию влаги и температуры. Вследствие высокой чувствительности многих волокнистых материалов к влаге, при обработке происходит изменение их формы и размеров (набухание и усадка). Механические характеристики изделий также зависят от гигроскопичности волокон и нитей, причем их гигроскопичность в значительной степени связана с пористой структурой волокон. Следует отметить также, что волокнистые материалы легко деформируются и их сорбционные свойства изменяются с деформацией. Высокой гигроскопичностью обладают, как правило, природные волокна, такие как шерсть, хлопок, шелк и волокна, полученные на основе природного целлюлозного сырья (ацетатное, вискозное, медноаммиачное и др.). Синтетические химические волокна, например, капрон, нейлон и др. обладают меньшей гигроскопичностью. Но и в этой группе материалов есть волокна с высокой гигроскопичностью, например, новое волокно тогилен, созданное в ЛенНИИ «Химволокно» [9].

Изотермы для гигроскопичных волокнистых материалов, отличающихся широким спектром размеров пор, имеют, как правило, форму второго типа классификации БЭТ - S-образные, выпукло-вогнутые. Для расчета равновесной сорбции волокон в литературе рекомендуется [13] полуэмпирическое, теоретико-вероятностное уравнение равновесной сорбции (ТВМ), применяемое до относительной влажности $\varphi = 95\%$ (т.е. до начала капиллярной конденсации).

$$w = w_0 \exp[-(RT \ln(\varphi) / E)n + \alpha(T - T_0)], \quad (9)$$

где T - температура опыта, К; w - влажность волокна при заданных условиях (T, φ), %; w_0 - предельное поглощение водяных паров аморфной частью полимера при $\varphi \rightarrow 1$ и температуре T , %; E - характеристическая энергия сорбции, кДж/моль; n - ранг распределения, для гидрофильных материалов $n = 0,7$; α - температурный коэффициент сорбции, K^{-1} ; T_0 - температура, при которой определены коэффициенты.

Следует отметить, что это уравнение содержит ряд трудно определяемых параметров, для расчета которых авторы применяют программы на ЭВМ. В практических расчетах надежны более простые эмпирические и полуэмпирические зависимости. Например, для описания S-образных изотерм волокнистых материалов может быть использовано приведенное выше 4-х параметрическое уравнение (5).

В работах [2, 5] отмечено, что S-образные кривые скорости сушки и изотермы могут быть описаны подобными по форме уравнениями. На основании этого, используя уравнение подобной зависимости скорости сушки (см. далее гл. 5), предложено [9] достаточно простое двухпараметрическое эмпирическое уравнение изотерм десорбции для волокон с высокой гигроскопичностью, применимое в достаточно широком интервале относительной влажности $\varphi = 0 \div 0,92$

$$\varphi = 1 - \exp\left(-\frac{w^n}{A}\right). \quad (10)$$

При логарифмировании получим его в другой форме

$$\ln(1 - \varphi) = -\frac{w^n}{A}. \quad (11)$$

Решая последнее относительно w , находим:

$$w = [-A \cdot \ln(1 - \varphi)]^{1/n}, \quad (12)$$

где A и n - числовые коэффициенты.

Для изотерм сорбции предложено [9] уравнение, как модификация уравнения (12), с еще одним дополнительным коэффициентом B

$$w = B \cdot \varphi + [-A \cdot \ln(1 - \varphi)]^{1/n}. \quad (13)$$

В процессе обработки волокон и волокнистых материалов, они подвергаются многократной влажностотермической обработке. При этом для капиллярно-пористых материалов, а к ним относятся и многие волокнистые материалы, в процессе обработки значения равновесного влагосодержания снижаются (явление усталости), а петля гистерезиса (между изотермами сорбции и десорбции) сужается. В связи с этим, иногда используются для изотерм осредненные данные по адсорбции и десорбции [15,17].

На Рис. 2 приведены в качестве примера осредненные изотермы сорбции-десорбции для хлопка сырца по данным [15] при различных температурах, а на Рис. 3 - изотермы десорбции льняного волокна [18]. Из этих рисунков следует, что при любых $\varphi = \text{Const}$ равновесная влажность понижается с ростом температуры.

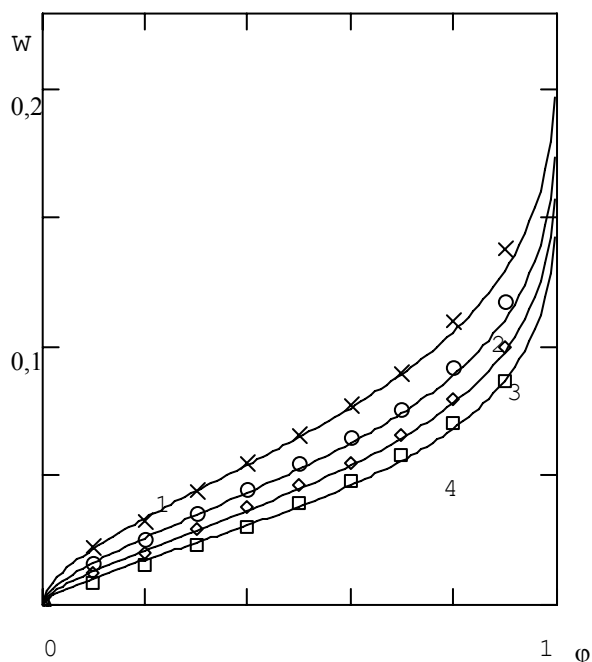


Рис. 3 Изотермы десорбции для льняного волокна при температурах 1-25; 2-50; 3-65 °С.

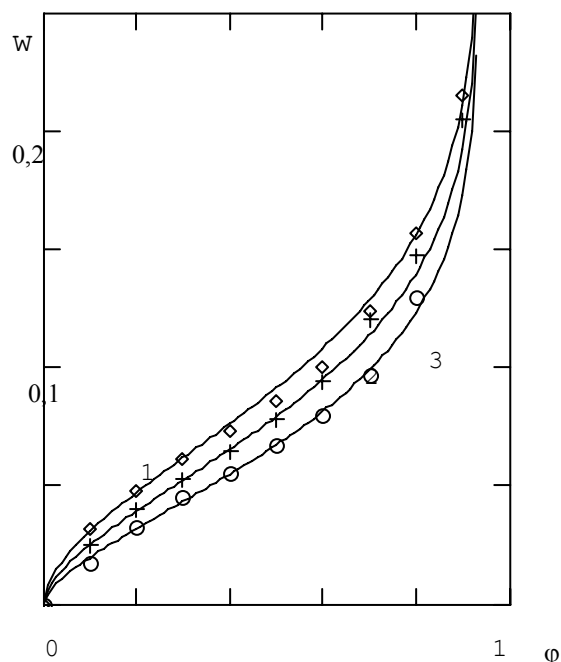


Рис. 2 Осредненные изотермы для хлопка-сырца при температурах 1-40; 2-59; 3-74 и 4-90 °С.

В работе [16] показано, что для волокнистых материалов для полной стабилизации сорбционных свойств необходимо осуществить около 6 циклов сорбции-десорбции при заданной температуре. По данным [16] значение равновесного влагосодержания для вязкого волокна при температуре 363 К, например, после стабилизации снизилось почти в 2 раза. При стабилизации изотерм для пищевых материалов - пшеницы [17] при температуре 323 К уже после третьего цикла изотерма сорбции практически совпала с изотермой десорбции. В работе [16] при стабилизации изотерм сорбции-десорбции для волокна терилена, отличающегося пониженной гигроскопичностью, при температурах 303, 323, 343 и 363 К обе кривые также совпали для всех указанных температур. Отсутствие анализа стабилизации при снятии изотерм является, по-видимому, причиной разброса приводимых в литературе опытных данных для изотерм. В плане сказанного, вытекает также необходимость более детального анализа изотерм десорбции, т.к. именно они определяют равновесное конечное влагосодержание при сушке, определение которого является очень важным для расчета этого процесса.

Рассмотрим более детально уравнение изотермы десорбции (10). Разложение экспоненты, входящей в это уравнение, в непрерывную (цепную) дробь имеет вид

$$e^x = 1 + \frac{x}{1 - \frac{x}{2 + \frac{x}{3} \dots}} \quad (14)$$

Можно использовать также разложение в степенной ряд

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} + \dots, \quad (15)$$

Ограничиваясь первыми двумя членами этих разложений, имеем для (10)

$$\varphi = \frac{w^n}{A} \quad (16)$$

Решая это уравнение относительно w , получим уравнение Фрейндлиха (6). Если ограничиться первыми тремя членами разложения (14), то получим

$$\varphi = \frac{w^n / A}{1 + \frac{w^n}{2A}} \quad (17)$$

Это уравнение при $n = 1$ эквивалентно уравнению Лыкова (3) или при отрицательном значении коэффициента в знаменателе - уравнению Лэнгмюра. Таким образом, простое эмпирическое уравнение (10) в частных случаях сводится к уравнениям Фрейндлиха, Ленгмюра, Лыкова и Генри, т.е. является наиболее общим. Дважды логарифмируя уравнение (10) получим линейное уравнение вида

$$\ln[\ln(1 - \varphi)] = n \cdot \ln w - \ln(-A) \quad (18)$$

По этому уравнению изотерма может быть линеаризована и численно или графически могут быть легко найдены значения коэффициентов n и A .

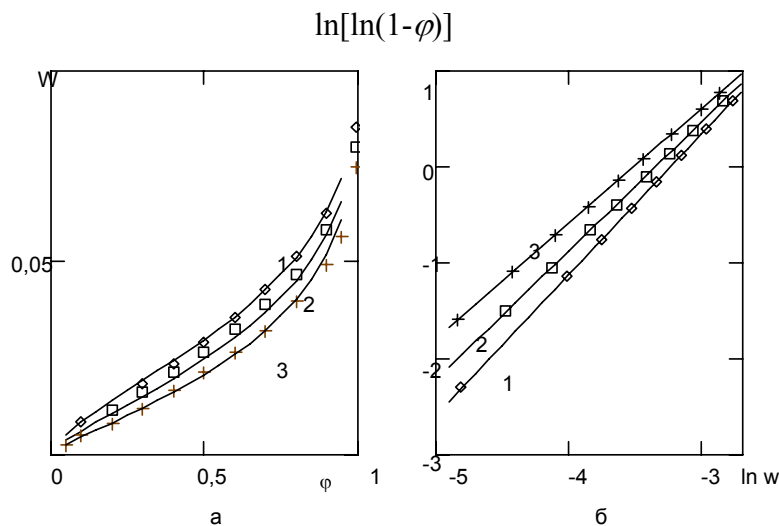


Рис. 4 Изотермы десорбции для волокна найлон при различных температурах (а) и линеаризация (б) этих изотерм в координатах $\ln[\ln(1-C\varphi)]$ и $\ln w$: 1 - 303 К, 2 - 323 К, 3 - 363 К.

На Рис. 4 приведены изотермы десорбции для волокна найлон при трех температурах в обычных (а) и логарифмических (б) координатах по уравнениям (11) и (18), соответственно. Константы n и A могут быть определены как по линеаризованным кривым, так и по уравнениям (17) и (18). Следует отметить, что в соответствии с принятой формой уравнения (10) значения равновесного влагосодержания w асимптотически воз-

растают при приближении φ к единице. Для реальных изотерм гигроскопичных волокнистых материалов значения w при $\varphi = 1$ имеют конкретные значения. В связи с этим, для точного описания полного интервала изменения φ в уравнение (12) введен дополнительно коэффициент C . При описании изотерм для волокон с пониженной гигроскопичностью, оказалось необходимым ввести также коэффициент снижения гигроскопичности K . С учетом указанных изменений, уравнение изотермы (12) станет более точным, четырех параметрическим и примет следующий вид

$$w = K \cdot [-A \cdot \ln(1 - C\varphi)]^{1/n}. \quad (19)$$

Влияние температуры на положение изотерм

Наиболее интенсивно процесс сушки различных материалов происходит при повышенных температурах. В ранних публикациях [14, 36] не было отмечено влияние температуры на положение изотерм. Позже многие авторы изучали это влияние. В то же время, экспериментальное определение изотерм при повышенных температурах связано с определенными трудностями. Поэтому представляет интерес пересчет изотерм, снятых при сравнительно низких температурах, на более высокие, используя температурные зависимости. В расчетные уравнения, предложенные в ряде работ [13, 15-18] входит экспоненциальная температурная зависимость. В работе [9] проведен анализ пересчета изотерм, полученных при относительно низких температурах на более высокие тремя различными методами: методом Пасса по точкам росы, методом потенциальной теории Поляни и на основе аналитических зависимостей равновесного влагосодержания от температуры. Все три метода сравнивали с опытными изотермами сорбции паров воды хлопком. В результате сравнения найдено, что среднее квадратичное отклонение составляет 25-30 %, что приемлемо для приближенных расчетов. В расчетные зависимости указанных двух методов также входит экспоненциальная температурная зависимость.

Можно учитывать [9] влияние температуры на положение изотерм зависимостью в форме уравнения Аррениуса. Аналогичный этому уравнению вид влияния температуры при сорбции молекул на поверхности твердого тела, получен из анализа изменения энергии сорбированных молекул и приведен в монографии [19]. В соответствии со сказанным, применяя зависимость в форме уравнения Аррениуса, показатель степени уравнений (12), (13) и (19) можно записать в следующем виде

$$\frac{1}{n} = a \cdot \exp\left(-\frac{b}{T}\right). \quad (20)$$

С учетом зависимости (20) уравнение изотерм (13) примет вид

$$w = B \cdot \varphi + [-A \cdot \ln(1 - \varphi)]^{a \cdot \exp\left(-\frac{b}{T}\right)}. \quad (21)$$

Это четырех параметрическое уравнение учитывает влияние φ и t . Предложено также [9] более точное пяти параметрическое уравнение, учитывающее влияние φ и t

$$w = K \cdot [-A \cdot \ln(1 - C\varphi)]^{a \cdot \exp\left(-\frac{b}{T}\right)}. \quad (22)$$

Коэффициенты a и b в уравнениях (20- 22) находятся экспериментально.

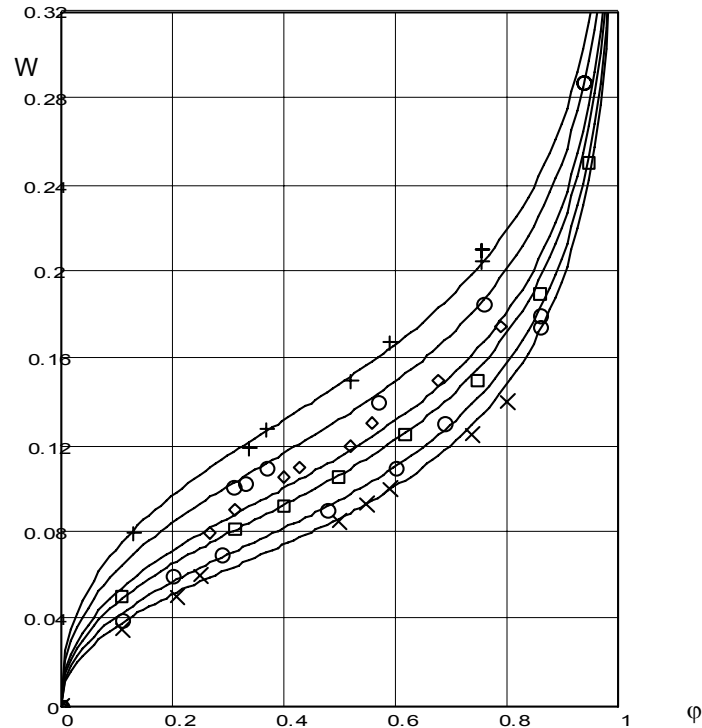


Рис. 5 Изотермы адсорбции влаги для зерен кукурузы при температурах + -40, о- 60, \diamond -86, \square -100, о-122, х-140 °F.

Для иллюстрации температурной зависимости на Рис. 5 приведены опытные данные равновесного влагосодержания [17] для изотерм десорбции влаги из зерен кукурузы при различных температурах. На основании обработки опытных данных получены значения коэффициентов для изотерм десорбции влаги из зерен кукурузы при различных температурах. Значения коэффициентов составляют: $A = 0,066$; $B = -0,14$; $a = 1,568$ и $b = 320$. Кривая на Рис. 5 построена по уравнению (21), с учетом этих значений. Как следует из рисунка, получено хорошее согласование расчета с опытом..

На основании обработки опытных данных [16] получены [9] также значения коэффициентов уравнения (22) для стабилизированных изотерм десорбции различных волокнистых материалов. Значения температурных коэффициентов a и b , а также значения A , C , K для различных типов волокон приведены в таблице 1. Здесь же, для сравнения приведены те же значения и для нестабилизированных изотерм десорбции льна [9] и шерсти [16].

Для иллюстрации полученной температурной зависимости на Рис. 6 приведены опытные данные равновесного влагосодержания для изотерм десорбции шерсти при различных температурах, но при постоянном значении $\varphi = 0,4$. Кривая на этом рисунке построена по уравнению (22). Получено хорошее согласование расчета изотермы с опытом. На Рис. 2 сплошные линии осредненных изотерм для хлопка-сырца при 4-х различных температурах также построены по температурной зависимости (22). Для построения расчетных кривых использовали коэффициенты таблицы 1 для хлопка. Как следует из Рис. 2, согласование опытных данных для изотерм с расчетом по уравнению (22) хорошее. Аналогично могут быть найдены зависимости для изотерм других гигроскопичных материалов.

Таблица 1. Коэффициенты уравнения изотермы десорбции для различных волокнистых материалов.

Наименование	Интервал φ	A	C	K	a	b	Коэф. корреляции
Шерсть [16]	$0 \leq \varphi < 1$	0,0171	1	1	1,733	407,6	0,981
Шерсть [9]	$0 \leq \varphi < 1$	0,0171	1	1	1,324	330	0,975
Вискоза [44]	$0 \leq \varphi \leq 0,95$	0,021	1,04	1	1,748	375	0,955
Хлопок [16]	$0 \leq \varphi < 1$	0,014	0,99	1	2,161	407	0,971
Хлопок мерсеризованный [16]	$0 \leq \varphi < 1$	0,021	1,04	1	2,625	467	0,961
Лен [18]	$0 \leq \varphi \leq 1$	0,022	1,07	0,96	1,73	331	0,95
Найлон [16]	$0 \leq \varphi \leq 1$	0,142	0,95	0,15	2,310	368,6	0,98

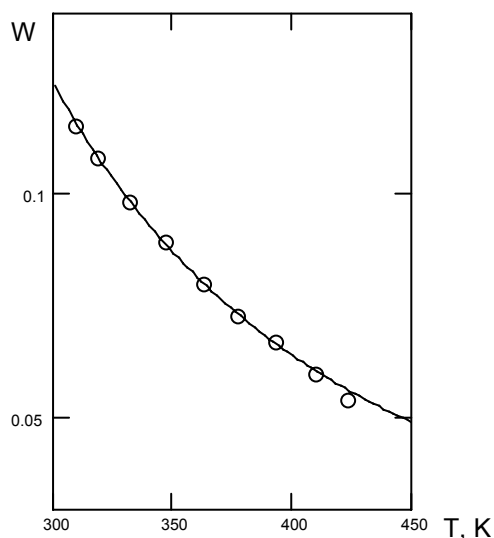


Рис. 6 Температурная зависимость равновесной влажности для нестабилизированной шерсти [9] при $\varphi=0,4$.
+ -40, o- 60, \diamond -86, \square -100, o-122, x-140°F.

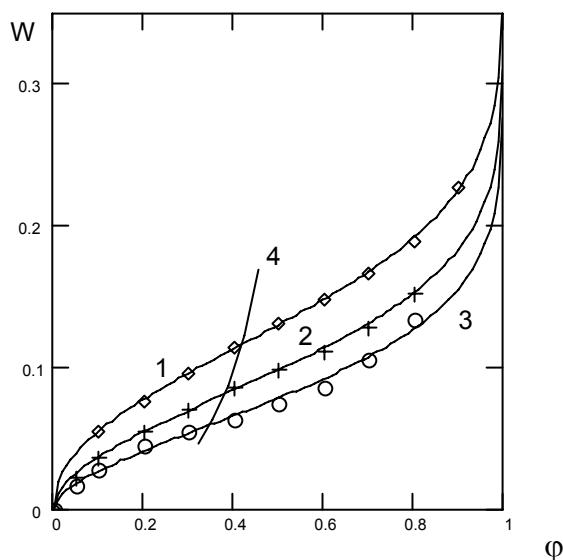


Рис. 7 Изотермы десорбции для шерсти [16] при различных температурах : 1 - 303 К, 2 - 323 К, 3- 363 К, 4- линия точек перегиба.

На Рис. 7 приведены опытные данные [16] стабилизированных изотерм десорбции для шерсти и кривые, построенные по уравнению (22), с учетом соответствующих коэффициентов (табл.1) для трех разных температур. Здесь же представлена линия 4 точек перегиба изотерм. Получено хорошее согласование расчета с опытом.

На Рис. 4a сплошные линии изотерм десорбции для найлона при различных температурах и на Рис. 3 сплошные линии изотерм десорбции для льняного волокна при различных температурах также построены по температурной зависимости (22). Для построе-

ния расчетных кривых использованы коэффициенты табл. 1. Из представленных рисунков следует, что получено хорошее согласование расчетных изотерм, учитывающих влияния температуры, с опытными данными.

Политермы сорбции – десорбции

На основании зависимостей (21) и (22) могут быть построены политермы, т.е. изотермы для различных температур на одном графике [9]. Политермы для различных материалов могут быть представлены также в пространственных декартовых координатах, где по осям координат $x - y - z$ откладывают, соответственно, относительную влажность воздуха, температуру и влагосодержание. Необходимо отметить, что политермы, по сравнению с обычными изотермами, имеют большую наглядность влияния факторов, чем простые изотермы, построенные при различных температурах в плоской системе координат.

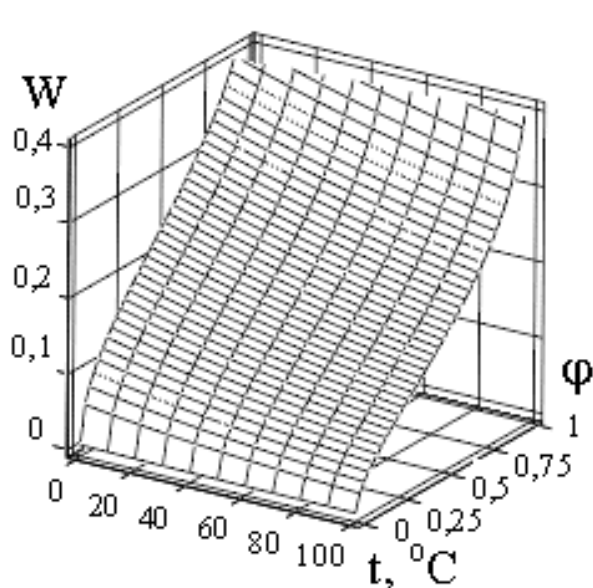


Рис. 8 Политерма сорбции для зерен кукурузы.

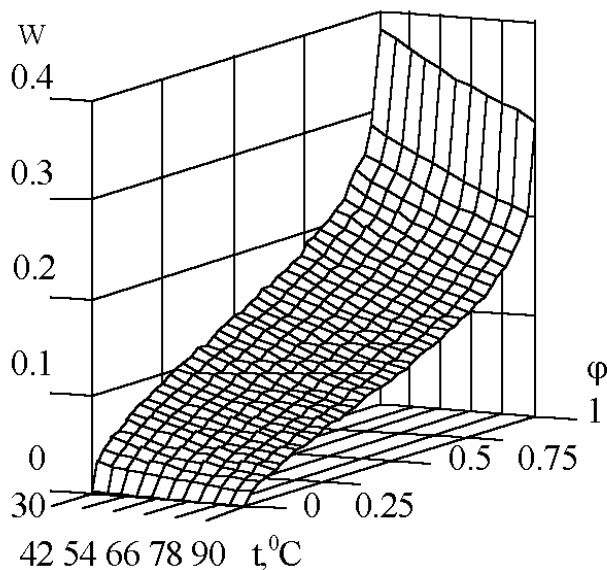


Рис. 9 Политерма десорбции для шерсти.

На Рис. 8, в качестве примера политерм зернопродуктов, приведена политерма десорбции для зерен кукурузы. Политерма построена по зависимости (22), на основе изотерм разной температуры (Рис. 5), с учетом соответствующих данному материалу значений коэффициентов, указанных выше. На Рис. 9, в качестве примера политерм для волокон, приведена пространственная политерма десорбции влаги из шерсти. Эта политерма построена по зависимости (22), с учетом соответствующих данному материалу коэффициентов, приведенных выше в табл. 1. Обе политермы построены на компьютере в среде MathCad. Из Рис. 8 и 9 видно, что изотермы с повышением температуры становятся более пологими, это сильно проявляется для шерсти и для зерен кукурузы. Аналогично изотермам сорбции-десорбции влаги из воздуха для волокнистых материалов построены [9] изотермы сорбции-десорбции для ряда сыпучих материалов и других поглощенных веществ (органических растворителей).

Литература

[1] Лыков А.В. Кинетика и динамика процессов сушки и увлажнения. Гизлегпром, М-Л.; 1938.- 590 с.

- [2] Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. М.: 2005, 576 с.
- [3] Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии, М.: 2005, 753 с.
- [4] Ефремов Г.И. Кинетика конвективной сушки волокнистых материалов на основе решения уравнения диффузии // «Химические волокна» N 6, 1998.- с. 53 - 56.
- [5] Филоненко Г.К. Кинетика сушильного процесса. М.; Оборонгиз, 1939.- 138 с.
- [6] Щеголев А.А., Разработка обобщенного метода расчета процесса промывки хлопчатобумажных тканей в высокоскоростных машинах, Дис. канд. тех. наук, МГТА, 1982.- 260 с.
- [7] Кавказов Ю.А. Взаимодействие кожи с влагой. М.; 1962.- 184 с.
- [8] Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.; Химия, 1976.- 231 с.
- [9] Ефремов Г.И. Макрокинетика процессов переноса. Изд. МГТУ, 2001, 289 с.
- [10] Дубинин М.М. Адсорбция газов и паров и структура адсорбентов // В кн. «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел» М.; Изд. АН СССР, 1953.- с.72-85.
- [11] Сажин Б.С. Сажин В.Б. Научные основы техники сушки. М. Наука, 1997, 447 с.
- [12] Франк -Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М.; Наука, 1987.- 490 с.
- [13] Перепелкин К.Е., Теплоухова М.В. Прогнозирование гигроскопичных характеристик волокон и волокнистых материалов // Текст. Химия, 1995, № 2.- с. 40-49.
- [14] Филоненко Г.К., Лебедев П.Д. Сушильные установки, М-Л, : Госэнергоиздат, 1952, 262 с.
- [15] Герасимов М.Н., Телегин Ф.Ю., Мельников Б.Н. Применение паровой обработки для интенсификации процессов текстильного производства. М.; Легпромбытиздат, 1993.- 145 с.
- [16] Jeffries R. Journal of Textile Institute 1960, v. 51, N9,10, pp. T339-374, T399-418.
- [17] Chung D.S., Pfof H.V. Trans. of ASAE, 1967, v. 10, N4, pp. 556-557.
- [18] Никитина Л.М. Таблицы равновесного удельного влагосодержания и энергии связи влаги с материалами. М-Л.; Госэнергоиздат, 1963.- 76 с.
- [19] Физика и химия твердого состояния органических соединений (Под ред. Фокса Д.). М.; Мир, 1967.- 738 с.

Аннотация

Рассмотрены уравнения для изотерм сорбции - десорбции гигроскопичных волокнистых материалов. Предложено четырех параметрическое уравнения для реальных изотерм десорбции, используемых при сушке материалов и экспоненциальная температурная зависимость для изотерм с пятью параметрами. На основании полученных зависимостей построены также пространственные политермы сорбции-десорбции гигроскопичных материалов. Параметры изотерм найдены методом наименьших квадратов. Аналогично изотермам сорбции-десорбции влаги из воздуха для волокнистых материалов построены изотермы сорбции-десорбции для ряда сыпучих материалов и других поглощенных веществ (органических растворителей).

