

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА СУЛЬФОНОЛА

Э.П. Дяченко, младший научный сотрудник, И.Ю. Алексанян, заведующий кафедрой, Л.М. Титова, заведующий лабораторией

Инновационно – внедренческий центр биотехнологии ФГОУ ВПО АГТУ;
кафедра Технологические машины и оборудование ФГОУ ВПО АГТУ;

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Астраханский государственный технический университет»
e-mail: amed-nauka@yandex.ru

Исследована статика процесса обезвоживания и свойства синтетического поверхностно-активного вещества сульфонола как объекта сушки. Экспериментально получены и математически описаны изотермы сорбции сульфонола. В результате анализа кривых сорбции сделаны выводы об изменении формы связи влаги с материалом, даны рекомендации по выбору конечной влажности высушиваемого продукта. Проведен анализ термодинамики внутреннего массопереноса при взаимодействии сульфонола с водой.

Ключевые слова: химическая технология, термодинамика, тепломассообмен, тепломассоперенос, теплофизика.

Статика процесса сушки является одним из основных этапов при разработке и исследовании различных способов обезвоживания, базой для научно обоснованного анализа кинетики процессов влагоудаления и оценки движущей силы процесса. Сушка многих продуктов химической промышленности происходит в области гигроскопического состояния, поэтому для расчета процесса используются кривые сорбции – десорбции, по которым можно определить форму и энергию связи влаги с материалом, вычислить соответствующий расход тепла десорбции и определить равновесную влажность материала при данных условиях процесса.

Ввиду сложного механизма процессов сорбции – десорбции реальных материалов, теоретически описывающие их зависимости можно получить лишь для простейших типов изотерм на основании принятых моделей процесса. Поэтому возникает необходимость экспериментального исследования равновесного состояния влажного материала с газом.

Исследования гигроскопических свойств поверхностно-активного вещества сульфонола (алкилбензолсульфоната натрия) проводились тензиметрическим методом, подробно описанным в работе [1]. Согласно данному статическому методу образцы материала с заранее определенным влагосодержанием выдерживались в эксикаторах над водным раствором серной кислоты, при этом каждой концентрации растворов соответствовало при данной температуре определенное парциальное давление пара, т.е. значение

относительной влажности воздуха φ . Образцы периодически взвешивались на аналитических весах Adventurer OHAUS AR3130, соответствующих 2 классу точности по ГОСТ 24104-88, до достижения постоянной массы, при которой их влажность соответствует равновесной. Проводились три повторных измерения для каждой экспериментальной точки.

Относительная ошибка при измерении равновесного влагосодержания продукта U_p , кг/кг не превышала 6 %. На рис. 1 приведены значения изотерм сорбции сульфонола (кривые 1 и 2), анализ которых показывает значительную зависимость сорбционной способности сульфонола от температуры.

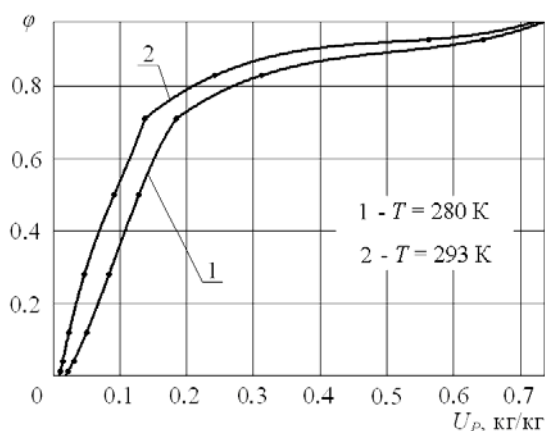


Рис. 1. Экспериментальные изотермы сорбции паров воды сульфонолом (•) и их аппроксимирующие зависимости (кривые 1 и 2).

Кроме того, характер кривых сорбции свидетельствует о сложном механизме процесса, при

этом наличие точек перегиба свидетельствует об изменении механизма сорбции, а значит, происходит качественное изменение формы связи удаляемой влаги. Влагосодержание $U_p = 0.03 - 0.05$ кг/кг соответствует образованию «монослоя», кривая на участке от начального влагосодержания до первой критической точки имеет характерную для мономолекулярной адсорбции выпуклость к оси влагосодержаний. Поглощение жидкости на этом участке сопровождается значительным выделением тепла. Далее, ввиду увеличения количества адсорбированной влаги, тепловые колебания молекул воды, расшатывая молекулярные цепи, позволяют им принимать энергетически выгодные конформации, при этом сами молекулы воды в связи с поляризацией последующих слоев предыдущими, продолжают находиться в ориентированном состоянии [2], т.е. следует процесс полимолекулярной адсорбции (участок кривой $U_p = 0.05 - 0.50$

$$\varphi_i = (a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^3 + (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p^2 + (k_i \cdot T + l_i) \cdot U_p + (m_i \cdot T + n_i) \quad (1)$$

где i – порядковый номер участка изотермы, $a_i, b_i, c_i, d_i, k_i, l_i, m_i$ и n_i – эмпирические коэффициенты (табл. 1).

Таблица 1. Значения эмпирических коэффициентов уравнения (1).

Коэффициент	$i = 1$	$i = 2$
	$1\% < \varphi < 71\%$	$71\% < \varphi < 98\%$
a	36.057	0.088
b	-10276.059	6.076
c	-9.308	-0.109
d	2655.966	2.933
k	0.742	0.0138
l	-206.394	4.812
m	-0.004	0.007
n	1.138	-2.178

При этом величина достоверности аппроксимации составляла $R^2=0.999$. Из графиков сорбционного равновесия, представленных на рис. 1, видно, что расчетные изотермы сорбции (кривые 1 и 2) достаточной точностью описывают экспериментальные данные (отмечены точками).

Процесс сушки, являясь типично неравновесным, можно описать законами термодинамики неравновесных процессов. Неизотермический перенос влаги обуславливает перемещение ее внутри материала не только за счет градиента влажности (явления влагопроводности), но и градиента температуры (явление термовлагопроводности или термическая диффузия). Во влажных материалах явление термовлагопроводности (эффект Лыкова [3]) подобен явлению термодиффузии в растворах и газах (эффект Соре) и является причиной перемещения влаги по направлению потока тепла, что препятствует про-

кг/кг), затем капиллярной конденсации влаги (участок кривой $U_p = 0.50 - 0.74$ кг/кг). В точке пересечения кривой изотермы с прямой $\varphi = 1.0$ достигается максимальная гигроскопическая влажность сульфанола $U_p = 0.74$ кг/кг.

Одной из основных целей изучения гигроскопических свойств являются рекомендации по выбору конечной влажности высушиваемых продуктов, при этом целесообразным для длительного хранения является влагосодержание, соответствующее образованию «монослоя», т.к. в этом случае влага наиболее сильно связана с материалом. Для сульфанола емкость «монослоя» составляет $U_p = 0.03 - 0.05$ кг/кг.

Для математического описания процесса сорбции сульфанола кривые сорбции были условно разбиты на два участка и получены для каждой зоны аппроксимирующие зависимости относительной влажности воздуха от равновесного влагосодержания продукта U_p , кг/кг температуры T , К:

движению влаги из внутренних слоев к поверхности материала, так как их температура ниже температуры наружных. В этом случае создается градиент температуры, противоположный градиенту влажности.

Таким образом, движение влаги может происходить в виде молекулярного переноса пара и в виде переноса жидкости, обусловленных созданием в материале градиентов влажности и температуры. При отсутствии массопереноса термодинамический параметр, определяющий отношение перепада влагосодержания к перепаду температуры, есть термоградиентный коэффициент δ_p [3], который зависит от влагосодержания материала, т.е. термическое перемещение влаги так же, как и влагопроводность обусловлено формой связи влаги с материалом.

$$\delta_p = \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_{q_m=0} \quad (2)$$

Перепад влагосодержания ΔU равен произведению средней удельной влагоемкости на перепад потенциала влагопереноса:

$$\Delta U = c_m \cdot \Delta \theta, \quad (3)$$

где в качестве потенциала влагопереноса для влажных материалов в области гигроскопического состояния θ можно принять разность химических потенциалов $\Delta \mu = \mu - \mu_o$, т.к. при изотермических условиях в качестве нулевого значения принимают химический потенциал влагопереноса при $\varphi=1$, т.е. химический потенциал свободной воды μ_o ;

Удельная изотермическая влагоемкость

определяется выражением $c_m = \left(\frac{\partial U_p}{\partial \Delta \mu} \right)_{T=\text{const}}$, при этом надо учесть, что при зональной аппроксимации c_m в точках сопряжения зон i имеет два значения, что приводит к разрывности функции $\delta_p = f(U_p)$ в этих точках. Для графической аппроксимации примем значения c_m равные средним значениям c_{m_i} между величинами соседних участков.

$$\delta_p = \left(\frac{\partial U_p}{\partial \Delta \mu} \right)_{T=\text{const}} \cdot \left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} \right)_{U=\text{const}} \quad (4)$$

А.В. Лыковым и Л.М. Никитиной [3]

$$E = -\Delta \mu = -RT \cdot \ln((a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^3 + (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p^2 + (k_i \cdot T + l_i) \cdot U_p + (m_i \cdot T + n_i)) \quad (6)$$

где $R = 8.314$ – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Тогда

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} \right)_{U=\text{const}} = \left(\frac{\partial (R \cdot T \cdot \ln((a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^3 + (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p^2 + (k_i \cdot T + l_i) \cdot U_p + (m_i \cdot T + n_i)))}{\partial T} \right)_{U=\text{const}}$$

или

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} \right)_{U=\text{const}} = R \cdot \ln((a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^3 + (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p^2 + (k_i \cdot T + l_i) \cdot U_p + (m_i \cdot T + n_i)) + \frac{R \cdot T \cdot (a_i \cdot U_p^3 + c_i \cdot U_p^2 + k_i \cdot U_p + m_i)}{(a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^3 + (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p^2 + (k_i \cdot T + l_i) \cdot U_p + (m_i \cdot T + n_i)} \quad (7)$$

Из уравнения (2):

$$\left(\frac{\partial U_p}{\partial \Delta \mu} \right)_{T=\text{const}} = \left(\left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial U_p} \right)_{T=\text{const}} \right)^{-1} = \frac{(a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^3 + (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p^2 + (k_i \cdot T + l_i) \cdot U_p + (m_i \cdot T + n_i)}{R \cdot T \cdot (3 \cdot (a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^2 + 2 \cdot (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p + (k_i \cdot T + l_i))} \quad (8)$$

Учитывая все выше сказанное, рассчитана температурного коэффициента δ_p от влагосодержания функциональная зависимость термогради- U_p (рис. 2).

$$\delta_p = \frac{(a_i \cdot U_p^3 + c_i \cdot U_p^2 + k_i \cdot U_p + m_i)}{(3 \cdot (a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^2 + 2 \cdot (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p + (k_i \cdot T + l_i))} + \frac{\ln((a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^3 + (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p^2 + (k_i \cdot T + l_i) \cdot U_p + (m_i \cdot T + n_i))}{T \cdot (3 \cdot (a_i \cdot T + b_i) \cdot U_p^2 + 2 \cdot (c_i \cdot T + d_i) \cdot U_p + (k_i \cdot T + l_i))} \quad (9)$$

при сорбции паров воды сульфенолом.

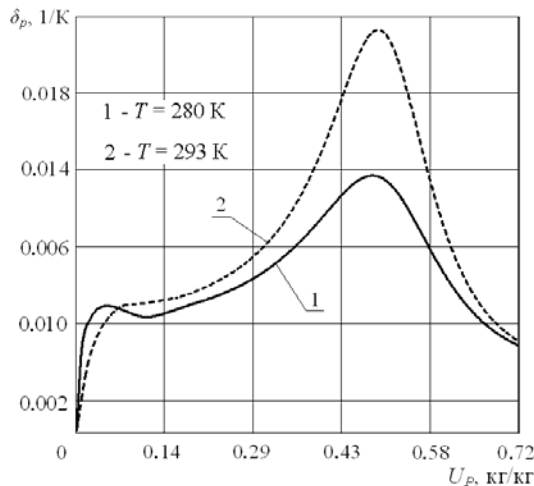


Рис. 2. Зависимость термоградиентного коэффициента δ_p от равновесного влагосодержания U_p

доказано, что химический потенциал в гигроскопической области по абсолютной величине равен энергии связи влаги E или изменению свободной энергии Гельмгольца F . Тогда:

$$\Delta \mu = -E = - \left(- \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial U_p} \right) \right) = RT \ln \varphi, \quad (5)$$

потому потенциалом влагопереноса можно принять E .

Зная зависимость (1), описывающую сорбционное равновесие сульфенола и влажного воздуха, можно определить числовые значения энергии связи E :

Кривая изменения δ_p имеет экстремальный характер, максимум которой соответствует границе между коллоидно-связанной и свободной (капиллярной) влагой. При этом до экстремальной точки кривая монотонно возрастает, что обусловлено перемещением влаги в этой области преимущественно в виде пара за счет диффузионных сил. На участке $U_p < 0.09$ кг/кг коэффициент δ_p имеет отрицательное значение, что связано с явлением относительной термодиффузии в газовых смесях: имеющий большую молекулярную массу воздух диффундирует по направлению потока тепла, более легкий водяной пар перемещается против потока

тепла, причем эффект относительной термодиффузии значительно усиливается благодаря явлению теплового скольжения.

После достижения максимума при дальнейшем увеличении равновесной влажности наблюдается обратная зависимость, т.к. на этом участке влага движется главным образом в виде жидкости за счет действия заземленного воздуха. При полном насыщении жидкостью и отсутствии заземленного воздуха $\delta_p \approx 0$.

Таким образом, технологические свойства сульфанола как объекта сушки непосредст-

венно связаны с его термодинамическими характеристиками: потенциалы переноса обуславливают интенсивность и механизм переноса влаги в материале, термо-градиентный коэффициент определяет эффективность термической диффузии влаги. Используя термодинамический подход, основанный на известных законах классической термодинамики, получено математическое описание конечных энергетических изменений исследуемого процесса сорбции, на основе которого сделаны выводы о его механизме и движущей силе сорбции паров воды сульфанола.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гинзбург, А. С. Массовлагообменные характеристики пищевых продуктов / А. С. Гинзбург, И. М. Савина. – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 280 с.
2. Алексанян, И. Ю. Высокоинтенсивная сушка пищевых продуктов. Пеносушка. Теория. Практика. Моделирование / И. Ю. Алексанян, А. А. Буйнов. – Астрахань : АГТУ, 2004. – 380 с.
3. Лыков, А. В. Сушка в химической промышленности / А. В. Лыков. – М. : Химия, 1970. – 499 с.