А. В. ЛЫКОВ

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ ТЕЛАХ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТЕХНИКО-ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1954

АННОТАЦИЯ

В данной книге дано систематическое изложение явлений переноса тепла и поглощенного вещества в коллоидных капиллярно-пористых телах. Перенос тепла и вещества рассматривается в их неразрывной связи методами молекулярно-кинетической теории и термодинамики. Сделана первая попытка решения проблемы потенциала переноса вещества в растворах и во влажных телах. Кроме аналитических и экспериментальных методов, дается практическое применение теории тепла и массообмена к исследованию технологических процессов (гигротермическая обработка строительных материалов, сушка и увлажнение различных материалов и т. д.), а также к изучению явлений переноса тепла и влаги в почвах и грунтах.

Книга рассчитана на научных работников, аспирантов, инженеров и студентов теплофизических специальностей.

А. В. Лыков. Явления переноса в капиллярно-пористых телах.

Редактор *П. И. Шушпанов.*

Техн. редактор *Н. Я. Мурашова.* Корректор *И. Л. Едская.*

Сдано в набор 12/II 1954 г. Подписано к печати 24/IV 1954 г. Бумага 60×92¼₁₆. Физ. печ. л. 18,5. Условн. печ. л. 18,5. Уч.-изд. л. 19,28. Тираж 4000 экз. Т-03120. Цена книги 11 р. 65 к. Заказ № 1183.

Государственное издательство технико-теоретической литературы. Москва, Б. Калужская, 15.

4-я типография им. Евг. Соколовой Союзполиграфпрома Главиздата Министерства культуры СССР. Ленинград. Измайловский пр., 29.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 9
Введение 9

Глава I. **Основные свойства капиллярно-пористых коллоидных тел** 14

§ 1. Классификация форм связи коллоидных капиллярно-пористых тел с поглощенной жидкостью 15

а) Физико-химическая связь (15). б) Осмотическое поглощение и иммобилизация жидкости (24). в) Физико-механическая связь жидкости (26)

§ 2. Термодинамические соотношения для элементарных капилляров и пористых тел (поглощенное вещество находится в жидком состоянии) 31

а) Элементарные капилляры (31). б) Капиллярно-пористые тела (35). в) Пористые тела (43)

§ 3. Основные молекулярно-кинетические закономерности вещества, поглощенного в капиллярно-пористых телах 45

а) Явления переноса в микрокапиллярах (45). б) Явления переноса в макрокапиллярах (50). в) Циркуляция газа в пористых телах (55).

§ 4. Гигротермическое равновесное состояние капиллярно-пористых коллоидных тел 56

а) Изотермы коллоидных тел (57). б) Изотермы капиллярно-пористых тел (61). в) Изотермы капиллярно-пористых коллоидных тел (64). г) Приближенные уравнения изотерм сорбции и десорбции (68)

Глава II. **Механизм переноса вещества, поглощенного капиллярно-пористыми коллоидными телами** 70

§ 5. Перенос вещества, поглощенного капиллярно-пористыми телами . . 70

а) Капиллярное впитывание жидкости (70). б) Капиллярное движение жидкости при испарении и конденсации влаги (76). в) Неизотермическое капиллярное движение жидкости (80). г) Изотермический перенос пара в капиллярно-пористых телах (84). д) Неизотермический перенос пара в капиллярно-пористых телах (94)

§ 6. Перенос вещества, поглощенного коллоидными телами 98

а) Изотермический перенос вещества (98). б) Неизотермический перенос вещества (103)

§ 7. Перенос вещества, поглощенного капиллярно-пористыми коллоидными телами 106

Глава III. Термодинамика переноса вещества 116

§ 8. Основные термодинамические параметры переноса вещества (массосодержание, потенциал, массоемкость) 117

а) Диффузионный перенос пара в паровоздушной смеси (117). б) Молекулярный перенос пара внутри пористого тела (119). в) Молекулярный и молярный перенос вещества (122)

§ 9. Основной закон переноса вещества 125

а) Диффузионный перенос пара в паровоздушной смеси (125). б) Молекулярный перенос пара в капиллярно-пористом коллоидном теле (126). в) Перенос жидкости и пара в капиллярно-пористых коллоидных телах (127)

§ 10. Опыт построения шкалы потенциала вещества 131

§ 11. Экспериментальные термодинамические соотношения для переноса вещества 134

Глава IV. Перенос тепла в капиллярно-пористых коллоидных телах 138

§ 12. Стационарный теплообмен 138

а) Теплообмен в капиллярно-пористых телах (140). б) Теплообмен в капиллярно-пористых коллоидных телах (146). в) Термические коэффициенты влажных тел (149)

§ 13. Нестационарный тепло- и массообмен 153

а) Нестационарный перенос тепла (153). б) Система дифференциальных уравнений тепло- и массообмена (155)

§ 14. Критерии подобия для случая переноса тепла и вещества 159

а) Значение теории подобия при изучении процессов переноса (159). б) Критерии подобия (160).

Глава V. Экспериментальные методы 163

§ 15. Тензиметрический метод исследования связи поглощенного вещества с материалами 163

§ 16. Методы определения термических коэффициентов влажных материалов 166

§ 17. Методы определения коэффициентов переноса вещества 168

Определение коэффициента потенциалопроводности (влагопроводности) 168

а) Методы стационарного массообмена (168). б) Методы нестационарного массообмена (170).

Определение термоградиентного коэффициента (коэффициента термовлагопроводности) 174

а) Методы стационарного теплообмена (174). б) Методы нестационарного потока тепла (180).

§ 18. Методы определения потенциала, массоемкости и коэффициента массопроводности поглощенного вещества 191

а) Метод термодинамического равновесия (191). б) Метод нестационарного потока вещества при изотермических условиях (192).

§ 19. Методы определения коэффициентов тепло- и массообмена 199

Глава VI. Применение уравнений переноса к гигротермическим процессам 203

§ 20. Перенос тепла и вещества в процессе сушки 204

а) Период постоянной скорости (204). б) Период падающей скорости (213).

§ 21. Тепло- и массообмен в процессах сушки и увлажнения 231

§ 22. Перенос тепла и вещества в почвах и грунтах 243

а) Перенос вещества, поглощенного модельной капиллярно-пористой почвой (244). б) Перенос вещества, поглощенного капиллярно-пористой коллоидной почвой (252).

Глава VII. Перенос вещества и тепла в газовых смесях и растворах 259

§ 23. Перенос вещества в бинарных смесях 259

а) Молекулярный перенос вещества (259). б) Молекулярный и молярный перенос вещества (263). в) Перенос вещества при неизотермических условиях (264). г) Перенос тепла (267).

§ 24. Перенос в молекулярных и коллоидных растворах 267

а) Основные свойства растворов (267). б) Изотермическая диффузия в растворах (269). в) Неизотермическая диффузия в растворах (271). г) Перенос тепла в растворах (275).

Заключение 276

Приложения (таблицы) 278

Литература 291

Алфавитный указатель 294

39, 3911

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемая вниманию читателей монография является первой попыткой систематического изложения физики переноса тепла и вещества, поглощенного коллоидными капиллярно-пористыми телами. Она подводит итог многолетней работы автора в этой области.

Перенос тепла рассматривается в неразрывной связи с переносом поглощенного вещества, так как во влажных материалах теплообмен неотделим от массообмена.

Теория переноса тепла и вещества, поглощенного капиллярно-пористыми коллоидными телами, сначала создавалась и разрабатывалась как часть агрофизики, применительно к почвам и грунтам. В дальнейшем по настоятельному требованию практики эта теория стала применяться в сушильной технике и в конце концов вылилась в специальную теплофизическую дисциплину — теорию сушки.

В настоящее время основные положения теории переноса тепла и поглощенного вещества во влажных материалах применяются для решения различных инженерно-технических проблем, как-то: термическая обработка железо-бетонных конструкций, нормирование теплоизоляционных сооружений, производство новых видов топлива, товаров широкого потребления, продуктов питания и т. п.

В связи с этим появилась насущная потребность в обобщении и систематизации всех исследований по физике переноса тепла и поглощенного вещества в капиллярно-пористых коллоидных телах.

В отличие от монографии автора по теории сушки в данной книге рассматривается не только молекулярный механизм переноса поглощенного вещества и тепла, но и сделаны первые шаги в построении термодинамики переноса вещества. С нашей точки зрения, применение термодинамических методов к исследованию переноса вещества в капиллярно-пористых телах, где молекулярная картина необычайно сложна, имеет особо важное значение. Классическая термодинамика с ее характерной системой понятий и представлений может быть с успехом применена и к переносу поглощенного вещества, тем более, что перенос тепла во влажных материалах неотделим от переноса поглощенного вещества.

В данной работе такой важный вопрос, как вопрос о переносе тепла и вещества в бинарных газовых смесях и растворах молекулярных

и коллоидных, получил совершенно новое освещение, что изложено в специально выделенной главе.

Внимательное изучение молекулярного механизма явлений переноса в капиллярно-пористых коллоидных телах позволило разработать научную теорию целого ряда технологических процессов. Применение этой теории к технологическим процессам производства продовольственных и промышленных товаров широкого потребления дает возможность не только интенсифицировать процессы, но и улучшать качество готовых товаров и продуктов питания. Такое же большое практическое значение имеет теория явлений переноса для сельского хозяйства, где новые методы орошения и обработки почвы позволяют увеличить в несколько раз урожайность полей основных культур.

Дальнейшее развитие теории явлений переноса в капиллярно-пористых коллоидных телах и ее широкое практическое применение в производственных процессах и сельском хозяйстве будет способствовать совершенствованию техники социалистического производства.

Автор сознает, что данная работа по исследованию явлений переноса в капиллярно-пористых коллоидных телах, как и всякая первая попытка такого рода, обладает рядом недостатков. Поэтому все предложения читателей, направленные на дальнейшее улучшение этой книги, автор заранее принимает с благодарностью.

ВВЕДЕНИЕ

Кинетическая теория материи и механическая теория теплоты сложились в единую теорию в середине второй половины XIX столетия. Потребовался труд многих выдающихся ученых, чтобы соединить разрозненные исследования в одну стройную теорию теплоты. Исключительная роль в этой области науки по праву принадлежит гениальному русскому ученому М. В. Ломоносову. Еще в середине XVIII столетия М. В. Ломоносов создал единую теорию теплоты и строения вещества, содержавшую в себе все основные положения той теории, которая сложилась на Западе только лишь в конце XIX столетия.

Всеобщий закон сохранения в природе был впервые сформулирован М. В. Ломоносовым еще в 1748 г. в его историческом письме к Эйлеру. Закон сохранения массы доказан им экспериментально в 1756 г., т. е. за 17 лет до опытов Лавуазье. К открытию своих всеобщих законов сохранения вещества и движения М. В. Ломоносов пришел значительно раньше 1748 г., как это можно судить из его многочисленных работ более раннего периода.

Принципиальной основой всех физических и химических исследований М. В. Ломоносова является его кинетическая теория вещества! В своей механической теории теплоты М. В. Ломоносов рассматривает теплоту как форму движения материальных частиц, находящихся в беспорядочном перемещении, что на столетие вперед предвосхищает дальнейшее развитие молекулярно-кинетических взглядов на теплоту.

Рассматривая теплоту как результат движения атомов, он распространяет законы сохранения механических движений и на движения молекулярные. Важно подчеркнуть то обстоятельство, что М. В. Ломоносов пользуется законами сохранения как практическим средством для выяснения целого ряда важнейших физико-химических свойств веществ. Например, исходя из кинетических представлений, М. В. Ломоносов впервые в истории науки дает в общем совершенно правильное объяснение механизма теплопроводности. Им было предвосхищено открытие абсолютного нуля температуры, введено понятие теплоемкости тела и т. д. Здесь нет возможности перечислить хотя бы кратко все богатство идей, содержащихся в исследованиях Ломоносова вообще и в его механической теории теплоты в частности.

Необходимо отметить, что теория теплоты разрабатывалась М. В. Ломоносовым не отвлеченно, а в сочетании с опытными исследованиями по накаливанию металлов и т. п. Такое тесное сочетание теории и практики, как известно, является характерной особенностью всей научной деятельности М. В. Ломоносова, у которого мы по-прежнему должны учиться.

Одновременно с М. В. Ломоносовым в Петербургской академии наук вопросами теплоты занимался также Г. Рихман. К числу важнейших результатов, полученных Рихманом, необходимо отнести исследования по испарению жидкости, в которых был открыт эффект «мокрого термометра», установлен закон конвективного теплообмена (скорость охлаждения прямо пропорциональна разности температур между телом и окружающей средой), разработана методика определения теплоемкости тел и т. д.

Начатые Ломоносовым и Рихманом термометрические исследования продолжались в русских научных учреждениях и после смерти этих выдающихся ученых. Первой русской теоретической работой в области теории теплопроводности была работа крупнейшего русского математика М. Б. Остроградского [58], опубликованная им в 1831 г., где было дано общее и строгое решение уравнения теплопроводности для твердого тела.

Русскими учеными были впервые разработаны и созданы экспериментальные методы определения термических коэффициентов различных материалов. Проф. Ф. Ф. Петрушевским [80] и его учениками разработана оригинальная методика определения коэффициентов теплопроводности. Проф. Р. Э. Ленц [42] в своих исторических опытах преодолел такие экспериментальные трудности, которые для многих ученых того времени казались непреодолимыми.

Блестящее и оригинальное изложение теории теплопроводности мы встречаем в лекциях проф. А. Г. Столетова [77], прочитанных им в 1881—1882 гг. Эти лекции замечательны тем, что в них в полном объеме излагаются теория теплопроводности и термодинамика в неразрывном единстве. Таким образом, А. Г. Столетова [77] можно считать одним из создателей термодинамики переноса тепла.

Наши замечательные соотечественники Н. А. Умов и Н. Н. Шиллер заложили прочный фундамент для развития теоретических основ термодинамики. Первый из них дал замечательную по своей глубине трактовку термодинамических потенциалов, а второй — исчерпывающую формулировку второго начала термодинамики.

Ведущую роль русской науки в области учения о переносе вещества трудно переоценить.

Как было отмечено выше, закон испарения (внешнего массообмена) был впервые установлен Г. Рихманом, которым было введено также понятие температуры «мокрого термометра».

Развитие учения о внутреннем переносе вещества, поглощенного в пористых телах, связано с историей возникновения агрофизики и

почвоведения. Исключительно большая роль принадлежит здесь известному русскому ученому В. В. Докучаеву [18] и его ученикам — А. А. Измаильскому [24] и П. С. Коссовичу [33].

Трудами этих выдающихся ученых заложены основы теории связывания поглощаемого вещества (влаги) с веществом скелета капиллярно-пористого тела.

Проф. Коссовичем впервые была установлена периодичность процесса сушки почвы с различными закономерностями в отдельных периодах. Предложенный им молекулярный механизм переноса влаги при испарении жидкости подтвержден многочисленными экспериментами и содержит в себе все основные элементы современной теории массообмена в капиллярно-пористых коллоидных телах.

Особенно большой размах приобрели исследования тепло- и массообмена в настоящее время. Великая Октябрьская революция смела все преграды на пути развития науки в нашей стране. Советская теплофизика, как и вся советская наука, развивается на основе подлинно научного марксистско-ленинского мировоззрения и тесно связана с практикой, что обеспечивает ей небывало быстрые успехи.

Выдающимися работами чл.-корр. АН СССР А. С. Предводителева [67—68] и его учеников по теории переноса тепла и вещества в процессах горения и по исследованию механизма молекулярного переноса создано новое, оригинальное направление в теплофизике, вылившееся в большую советскую школу, успешно решающую сложнейшие вопросы современной теплотехники.

Акад. М. В. Кирпичевым и проф. А. А. Гухманом была разработана теория теплового подобия, на основе которой созданы методы моделирования тепловых процессов. Эти методы теплового моделирования находят широкое применение в теплотехнике.

Советскими учеными (Г. М. Кондратьев, А. А. Померанцев, В. Л. Шевельков, Д. Л. Тимрот, В. С. Лукьянов, А. И. Вейник, А. Г. Темкин и др.) созданы оригинальные скоростные методы определения теплофизических свойств различных материалов и найдены новые закономерности нестационарного температурного поля. Работы всех этих советских ученых намного опередили работы зарубежных исследователей по данному вопросу.

Характерной особенностью советской теплофизики является ее неразрывная связь с техникой, с технологическими процессами производства. Трудами советских теплофизиков (И. М. Федорова, Я. М. Миниовича, Ю. Л. Кавказова, Г. К. Филоненко, И. И. Палеева, П. Д. Лебедева, Н. М. Михайлова и др.) создана новая отрасль теплотехники — сушильная техника, которая быстро развивается во всех отраслях промышленности.

Продолжая ломоносовские традиции русской науки, сушильная техника базируется в своей теории не только на теплофизике, но и на специальных разделах физической и коллоидной химии и, в частности, на современном учении о формах связи вещества (влаги)

с влажными материалами. Это учение было создано в работах акад. С. М. Липатова и акад. П. А. Ребиндера. Оно является основой современной теории тепло- и массообмена в коллоидных капиллярно-пористых телах.

Теория тепло- и массообмена широко используется в строительной технике при расчетах на теплоустойчивость зданий различных ограждающих конструкций, теплоизоляционных сооружений и т. п. (работы Н. И. Костромина, М. Д. Головко, А. М. Шкловера, Ф. В. Ушкова, В. Н. Богословского и др.).

Основные теплофизические закономерности по переносу тепла и вещества в почвах и грунтах были установлены в работах агрофизиков А. Ф. Лебедева, Ф. Е. Колясева, А. Н. Костякова, В. Г. Корнева, А. Ф. Чудновского и др. Эти закономерности позволяют разрабатывать новые методы орошения почвы и новые агрофизические приемы ее обработки для повышения урожайности полей нашей социалистической Родины.

Естественно, что здесь упомянуты далеко не все работы, заслуживающие внимания, так как мы не ставили перед собой задачи дать сколько-нибудь полный обзор основных работ по переносу тепла и вещества. Однако даже из приведенного выше краткого перечня работ ясно, что основные проблемы в теплофизике были поставлены и решены именно в нашей стране. На этом основании можно утверждать, что нашей отечественной науке бесспорно принадлежит ведущая роль в создании современного учения о переносе тепла и вещества.

В данной монографии рассмотрены явления переноса тепла и вещества в коллоидных капиллярно-пористых телах. В главе I изложены основные термодинамические свойства влажных тел и современное учение о формах связи поглощенного вещества с веществом скелета тела. Помимо этого, здесь рассматривается также перенос тепла и массы поглощенного вещества в микрокапиллярах тела.

Более углубленно и детально, чем обычно, исследован механизм переноса вещества, поглощенного коллоидными телами, что нашло отражение в новой модели коллоидного тела. В связи с этим прежние представления о влиянии формы связи поглощенной влаги на изменение коэффициентов переноса вещества были несколько уточнены (см. гл. II).

Комплексное рассмотрение переноса тепла и поглощенного вещества позволило наметить пути решения проблемы потенциала переноса вещества не только в растворах (гл. VII), но и в капиллярно-пористых коллоидных телах (гл. III).

Выведена система дифференциальных уравнений тепло- и массообмена, из которой были получены основные критерии гигротермического подобия (гл. IV).

В главе V изложены экспериментальные методы определения основных термодинамических параметров и коэффициентов переноса

тепла и поглощенного вещества на основании последних работ в этой области.

Особое внимание уделено термогигрометрическим и термопсихрометрическим методам исследования полей температур и парциальных давлений пара как вблизи поверхности тела, так и внутри капиллярно-пористых сред.

Глава VI посвящена применению установленных закономерностей переноса тепла и вещества к конкретным гигротермическим процессам. При этом широко использованы не только аналитические решения системы дифференциальных уравнений тепло- и массообмена, но и методы теории подобия.

В конце работы дается небольшое заключение, подводящее итог монографии.

ГЛАВА I

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ КОЛЛОИДНЫХ ТЕЛ

Влажные материалы являются капиллярно-пористыми коллоидными телами. Все их свойства определяются молекулярным взаимодействием вещества тела с окружающей средой. Коллоидные, капиллярно-пористые тела принадлежат к классу связнодисперсных систем, в которых частицы дисперсной фазы образуют более или менее жесткие, пространственные структуры — сетки или каркасы. Эти системы называются гелями (уголь, торф, древесина, ткани, бумага, кожа и т. д.).

Все влажные материалы в зависимости от их основных коллоидно-физических свойств можно разделить на три вида:

1. Типичные коллоидные тела (эластичные гели). При удалении жидкости эти тела значительно изменяют свои размеры (сжимаются), но сохраняют свои эластичные свойства (желатина, агар-агар, прессованое мучное тесто и т. д.).

2. Капиллярно-пористые тела (хрупкие гели). При удалении жидкости эти тела становятся хрупкими, мало сжимаются и могут быть превращены в порошок (слабо обожженные керамические материалы, увлажненные в воде, влажный кварцевый песок, древесный уголь и т. д.).

3. Капиллярно-пористые коллоидные тела, обладающие свойствами первых двух видов. Стенки их капилляров эластичны и при поглощении жидкости набухают. К числу этих тел принадлежит большинство материалов, подвергаемых сушке и применяемых в строительной технике (торф, древесина, картон, ткани, уголь, зерно, кожа, глина, почва, грунты и т. д.). Коллоидные тела (эластичные гели) поглощают наиболее близкие по полярности жидкости. При этом они увеличивают свои размеры — набухают. Капиллярно-пористые тела впитывают любую смачивающую их жидкость независимо от ее химического состава.

По способности набухания эластичные гели можно разделить на неограниченно набухающие, которые способны растворяться в жидкости, образуя золь, и ограниченно набухающие. Эти последние гели при погружении в жидкость поглощают

определенное количество ее, что и служит мерой максимального набухания. При изменении физических условий, например при повышении температуры растворителя, ограниченно набухающий гель может быть неограниченно набухающим и наоборот.

Влажные материалы, подвергаемые термической обработке или периодическому воздействию тепла и влаги, изменяют свои физические свойства. Эти изменения обусловлены молекулярным характером связи поглощенной жидкости с веществом тела. Кроме того, перенос поглощенной жидкости или пара (а также тепла) внутри коллоидного, капиллярно-пористого тела зависит от характера молекулярной связи жидкости, содержащейся в теле, с веществом скелета тела. Поэтому анализ видов связи вещества, поглощенного коллоидными капиллярно-пористыми телами, представляет особый интерес для физики переноса тепла и массы.

§ 1. Классификация форм связи коллоидных капиллярно-пористых тел с поглощенной жидкостью

Процесс удаления жидкости из тела сопровождается нарушением связи ее с телом, на что затрачивается определенная энергия. Поэтому классификация форм связи веществ должна быть построена по принципу изучения интенсивности энергии связи. По такому принципу построена схема акад. П. А. Ребиндера.

Каждая форма связи по П. А. Ребиндеру характеризуется семью основными признаками (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что все формы связи делятся на три большие группы: 1) химическая связь, 2) физико-химическая связь, 3) физико-механическая связь.

Химически связанная вода удерживается наиболее прочно и при нагревании тела до 120—150° не удаляется. Останавливаться на этой форме связи мы не будем.

а) Физико-химическая связь жидкости

Многочисленными и разнообразными опытами было установлено, что процесс связывания жидкости с коллоидным телом в первой стадии аналогичен процессу смешивания двух жидкостей с разными молекулярными весами, например растворению серной кислоты в воде.

При поглощении жидкости коллоидным телом выделяется некоторое количество тепла Q (теплота набухания) аналогично тому выделению тепла, которое имеет место при растворении кислоты в воде. Количество тепла, выделившегося при набухании коллоидного тела, по мере поглощения жидкости увеличивается. Оно может быть рассчитано по следующей эмпирической формуле:

$$Q = \frac{au}{b+u}, \qquad (1.1)$$

Классификация форм связи вещества (влаги)

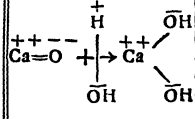
	I. Химическая связь (связь в точных количественных соотношениях)		II. Физико-хими (связь в различных, нестрого	
Характер данной формы связи	Ионная связь	Молекулярная связь (гидратная вода)	Адсорбционная (связь влаги в гидратных	
Условия образования данной формы связи с влагой	Химические реакции (гидратация)	Кристаллизация из раствора (образование кристаллогидратов)	Растворение в воде, предел адсорбции влаги молекулами и ионами, образование сольватных оболочек	Адсорбция
Причина, обусловливающая данную форму связи	Первичная валентность (электростатические силы взаимодействия)	Вторичные валентности	Молекулярное силовое	
			всех молекул	молекул и мицелл внешней и внутренней поверхности
Примеры тел, образующих данную форму связи		$CuSO_4 + 5H_2O$	Тела, образующие ионно-дисперсные или молекулярно-дисперсные водные растворы	Гидро (лио-)- фильные тела
Интенсивность (энергия) связи	Очень сильная связь	Сильная связь	Связь средней интен	
			несбратимая	трудно обратимая
Условия нарушения связи	Химическое взаимодействие, иногда прокаливание	Прокаливание	Испарение влаги	Десорбции
Изменение тела и воды вследствие осуществления данной формы связи с влагой	Образуется новое тело. Вода как таковая исчезает и входит в состав нового вещества	Тело резко меняет свои свойства. Вода входит в структуру кристалла	Тело спонтанно диспергируется до ионов или молекул, так как энергия образования сольвата больше сил сцепления частиц вещества между собой. Вода входит в сольватные оболочки и находится в свободном состоянии. Образуется истинный раствор. Вода, входящая в сольватные оболочки, не меняет своих свойств	Тело меняет свои свойства — пластифицируется. Вода является понизителем твердости — пластификатором. Происходит набухание материала вследствие внедрения воды — дисперсной среды в межмицеллярные пространства. В пределе образуется коллоидный раствор. Вода теряет свои свойства

Таблица 1

с материалом по схеме акад. П. А. Ребиндера

ческая связь определенных соотношениях)			III. Физико-механическая связь (удержание воды в неопределенных соотношениях)		
связь оболочках)	Осмотическая связь	Структурная связь	Связь в микрокапиллярах	Связь в макрокапиллярах	Связь смачивания
влаги	Избирательная диффузия через полупроницаемую оболочку	Образование геля	Поглощение воды из влажного воздуха либо непосредственным соприкосновением	Поглощение воды непосредственным соприкосновением в сквозных капиллярах и поглощение из влажного воздуха в замкнутых капиллярах	Прилипание воды при непосредственном соприкосновении с поверхностью тела
поле молекул внешних поверхностей	Осмотическое давление	Вода захватывается при образовании структуры геля	Капиллярное давление, обусловленное кривизной поверхности жидкости	То же	Поверхностное натяжение характеризуется углом смачивания $\theta < 90°$
Гидро(лио-)-фобные тела	Растительные клетки с концентрированным раствором, в которые вода проникает из менее концентрированного раствора—среды	Студнеобразующие тела (1% твердой фазы + 99% воды)	Тело с капиллярами $r < 10^{-5}$ см	Тело с капиллярами $r > 10^{-5}$ см	Непористые смачиваемые (гидрофильные) тела
сивности сбратимая	Слабая обратимая связь—удерживание	Механическое удерживание воды, мономолекулярный слой связан адсорбционно	Механическая связь воды (слой у стенок связан адсорбционно)		Механическое удержание воды (слой влаги у поверхности тела связан адсорбционно)
Дезадсорбции	Влагоотнятие, образование более концентрированного раствора вне клетки	Испарение, отжатие влаги давлением, нарушением структуры	Давление большее, чем капиллярное; испарение		Механические способы, испарение
Поверхностный слой меняет свои свойства вследствие того, что образуется поверхностный слой воды (мономолекулярный слой связан наиболее сильно). Связанная часть влаги теряет свои свойства	Набухание тела	Тело меняет свои свойства, образуется квазитвердое тело. Происходит иммобилизация воды в структуре. Вода меняет свои свойства	Основная масса удержанной воды является свободной и сохраняет свои свойства. Слой воды, связанной адсорбционно, меняет свои свойства. Тело сохраняет свои основные свойства, изменяя некоторые в связи с образованием адсорбционно связанной воды		

БИБЛИОТЕКА
Белорусского Политехнического
ИНСТИТУТА
имени И. В. СТАЛИНА
Инв. № 220354

где Q — интегральная теплота набухания в *ккал/кг*, u — количество поглощенной жидкости в *кг/кг* сухого тела (удельное массосодержание тела, если поглощение жидкости происходит абсолютно сухим телом), a и b — постоянные.

При поглощении жидкости происходит контракция (сжатие) системы коллоидное тело — жидкость. Тело, поглощая жидкость, увеличивает свои размеры, но объем набухшего тела ($V_{н.\,т}$) меньше суммы объемов тела ($V_{с.\,т}$) и поглощенной жидкости ($V_{ж}$). Разность ΔV между этой суммой и объемом набухшего тела характеризует величину сжатия системы; она может быть вычислена по аналогичной эмпирической формуле

$$\Delta V = \frac{a_1 u}{b_1 + u}, \qquad (1.2)$$

где $\Delta V = [(V_{с.\,т} + V_{ж}) - V_{н.\,т}]$ — контракция системы, a_1 и b_1 — постоянные.

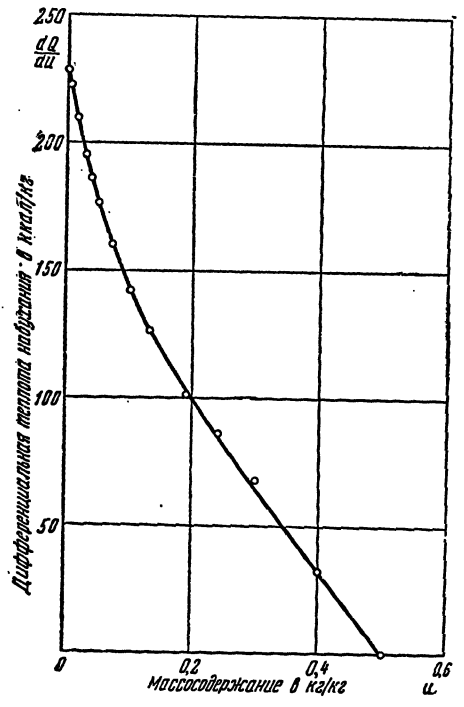


Рис. 1. Зависимость между дифференциальной теплотой набухания и удельным массосодержанием желатины.

Опыты показывают, что отношение $\frac{\Delta V}{Q}$ является величиной постоянной для данной системы тело — жидкость. Точно такие же соотношения мы имеем при растворении серной кислоты в воде. В этом случае тоже выделяется теплота растворения Q_1, наблюдается контракция системы кислота — вода ΔV_1, и отношение $\frac{\Delta V_1}{Q_1}$ есть величина постоянная. Обычно тепловой эффект набухания характеризуется дифференциальной теплотой набухания Q'_u, т. е. количеством тепла в *ккал*, выделившегося при поглощении 1 *кг* жидкости. Из соотношения (1.1) получаем:

$$Q'_u = \frac{dQ}{du} = \frac{ab}{(b+u)^2}. \qquad (1.3)$$

С увеличением u дифференциальная теплота набухания уменьшается. Максимальный тепловой эффект набухания будет в начале процесса. Его можно оценить величиной Q'_u при $u = 0$, т. е.

$$Q'_0 = \frac{a}{b}. \qquad (1.4)$$

Обычно максимальную теплоту набухания (Q'_0) определяют по экспериментальным данным. Для этого строят график $Q'_u = f(u)$, так что отрезок, отсекаемый кривой на оси ординат (рис. 1), как раз и дает величину Q'_0. Кривая пересекает ось абсцисс в некоторой точке, которой соответствует максимальное количество жидкости, поглощаемое телом с выделением тепла ($u_г$). Из приведенного на рис. 1 графика, соответствующего набуханию желатины, получаем:

$$Q'_0 = 228 \text{ ккал/кг}, \text{ а } u_г = 0{,}5 \text{ кг/кг}.$$

Максимальные теплоты набухания некоторых тел приведены в табл. 2.

Таблица 2

Максимальные дифференциальные теплоты набухания и растворения в воде

Набухание в воде		Растворение в воде	
Коллоидное тело	Q'_0 ккал/кг	Жидкость	Q'_0 ккал/кг
Желатина	228	Серная кислота	550
Агар	265	Фосфорная кислота	150
Казеин	265	Глицерин	20
Целлюлоза	390		
Инулин	420		
Мука	440		
Искусственный крахмал	315		
Различные волокна древесины	265		
Иловатая глина	176		
Глина	263		
Гумусная почва	625		

Из табл. 2 видно, что теплота набухания, характеризующая активность коллоидного тела к воде, сравнима с величиной теплоты растворения. Такая аналогия между растворением и поглощением жидкости коллоидным телом распространяется довольно далеко. Тело, поглощающее жидкость, обладает давлением набухания, аналогичным осмотическому давлению растворенного вещества. С увеличением количества поглощенной жидкости давление набухания быстро уменьшается.

Давление набухания зависит от концентрации сухого тела в жидкости и от температуры. В качестве приближенного соотношения можно принять зависимость в виде:

$$P = \frac{C}{\mu} RT + AC_1^K, \qquad (1.5)$$

где μ — молекулярный вес тела,

$$C_1 = \frac{C\gamma_т}{C+\gamma_т},$$

$C = \frac{\gamma_ж}{u}$ — концентрация сухого вещества в жидкости, величина, обратная массосодержанию тела, $\gamma_т$ и $\gamma_ж$ — соответственно плотности тела и жидкости, A и K — постоянные (постоянная K близка к 3).

Первый член соотношения (1.5) является аналогом осмотического давления растворенного твердого вещества в жидкости, второй член учитывает взаимодействие частиц тела с растворителем. При малых массосодержаниях (u), когда концентрация (C) значительна, а молекулярный вес μ тела велик, первым членом можно пренебречь. Тогда давление набухания будет равно:

$$P = AC_1^K.$$

Пользуясь обычными термодинамическими соотношениями, можно установить связь между давлением набухания и относительной упругостью пара данной жидкости в теле (φ).

Возьмем два одинаковых тела, отличающихся только степенью набухания, а следовательно, имеющих давления набухания, соответственно равные P_1 и P_2. Рассмотрим круговой процесс при изотермических условиях. Выжмем из первого тела количество жидкости dM так, чтобы оно целиком перешло во второе тело. При этом будем иметь уменьшение объема тела на величину dV. Работа такого перехода будет равна:

$$dW_1 = (P_1 - P_2)\,dV.$$

Перегоним это количество жидкости dM из второго тела в первое. Тогда, если давления пара жидкости в первом и втором теле соответственно равны p_1 и p_2, то работа изотермической перегонки будет равна:

$$dW_2 = \frac{RT}{\mu} \ln \frac{p_1}{p_2}\,dM.$$

При замкнутом процессе система вернулась в исходное состояние, следовательно,

$$dW_1 + dW_2 = 0,$$

откуда

$$\frac{1}{P_1 - P_2} \ln \frac{p_1}{p_2} = -\frac{\mu}{RT}\frac{dV}{dM} = -\frac{\mu}{RT\gamma_ж}, \qquad (1.6)$$

где $\gamma_ж = \frac{dM}{dV}$ — плотность жидкости.

Из полученного соотношения следует, что (так как величина $\frac{\mu}{RT\gamma_ж} > 0$) если $P_2 > P_1$, то $p_2 < p_1$, и наоборот. Таким образом, тело с большим давлением набухания имеет меньшую упругость пара.

Давление пара жидкости в теле при полном насыщении жидкостью будет равно давлению насыщенного пара жидкости ($p_2 = p_н$), давление набухания будет равно нулю ($P_2 = 0$). Из соотношения (1.6) получаем:

$$P = -\frac{RT}{\mu}\gamma_ж \ln\frac{p}{p_н} = -\frac{RT}{\mu}\gamma_ж \ln\varphi, \qquad (1.7)$$

где $\varphi = \frac{p}{p_н}$ — относительное давление пара жидкости в теле.

Соотношение (1.7) между давлением набухания и относительной упругостью пара жидкости в теле тождественно соотношению между осмотическим давлением раствора и относительной упругостью пара (см. гл. VII).

Такая термодинамическая аналогия между набуханием и растворением дает возможность рассматривать процесс набухания коллоидного тела как процесс образования твердого раствора, а теплоту набухания считать теплотой гидратации.

Эта аналогия объясняется на основе схемы акад. П. А. Ребиндера. При набухании имеет место адсорбция молекул жидкости молекулами внешней и внутренней поверхности мицелл тела, а при растворении — молекулами растворенного вещества. Известно, что процесс адсорбции сопровождается выделением большого количества тепла, поэтому теплота набухания (теплота гидратации) обусловлена теплотой адсорбции.

Наибольшее количество тепла выделяется при образовании первого мономолекулярного слоя. Этот слой молекул жидкости находится под большим давлением, обусловленным молекулярным силовым полем, в результате чего плотность воды увеличивается, а следовательно, получается контракция (сжатие) системы. Так как процессы поглощения жидкости коллоидным телом и растворение вещества определяются адсорбцией, то гидратационная влага коллоидного тела является адсорбционно связанной влагой.

Связанная вода обладает рядом свойств, которые отличают ее от обычной воды. Одним из этих свойств является неспособность к растворению электролитов и других растворимых веществ, например сахара, что было использовано А. В. Думанским [22] при разработке методов определения количества связанной воды. При этом надо иметь в виду, что не только адсорбционно связанная жидкость не растворяет легко растворимые вещества, но и свободная жидкость, если она находится в замкнутой клетке, а растворимое вещество не может диффундировать внутрь клетки.

Связанная вода обладает свойствами упругого твердого тела, тонкие пленки связанной воды толщиной около 0,1 μ обладают расклинивающим свойством [15]. Такие водные пленки были получены не только на плоской поверхности тела, но и на песках (отсеянные фракции). Толщина пленки уменьшается с увеличением дисперсности, например для песка фракции 10 меш толщина пленки $h_{10} = 0{,}285$ μ,

для песка фракции 20 меш $h_{20} = 0{,}214$ μ, затем $h_{40} = 0{,}135$ μ и $h_{50} = 0{,}114$ μ. Из числа других свойств связанной воды следует указать на повышенную плотность. Связанная вода почвы (чернозем) имеет плотность от 1,74 при влажности почвы 1,64% до 1,13 при влажности почвы 13,87%.

Удельная теплоемкость связанной воды меньше единицы согласно исследованиям П. И. Андриянова (удельная теплоемкость связанной

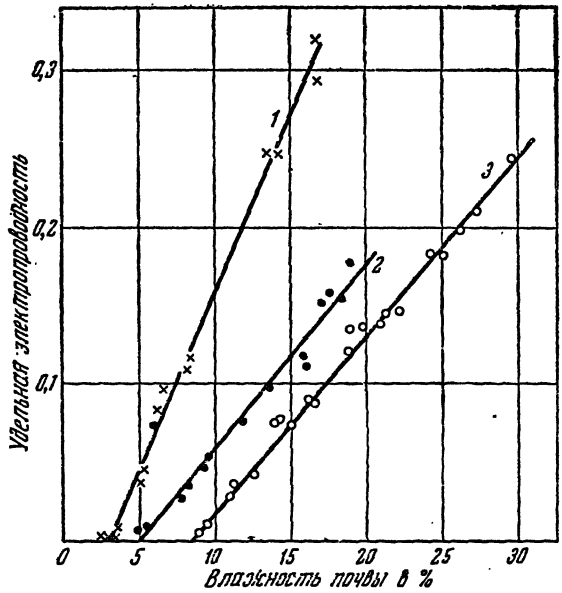


Рис. 2. Зависимость между удельной электропроводностью и влажностью почвы:

прямая *1*—серозем, прямая *2*—подзолистая почва, прямая *3*—чернозем.

воды в песках, глинах, торфе и их смесях изменяется от 0,5 (торф) до 0,79 (кварцевый песок), а в среднем равна 0,70 [4]). Связанная вода отличается тем, что она замерзает при температуре, значительно более низкой, чем 0° С, при этом первая часть связанной воды не замерзает даже при температуре —78° С.

С. И. Долговым [20] было экспериментально установлено, что удельное сопротивление связанной воды очень велико (удельная проводимость практически равна нулю по сравнению в проводимостью свободной воды), что объясняется отсутствием в связанной воде растворенных веществ, а электропроводность воды, лишенной электролитов, ничтожна. Пользуясь этим свойством, С. И. Долгов определил количество связанной воды в почвах; оно оказалось равным для серозема 3%, чернозема 8% и подзолистой почвы 5%. Экспериментальная зависимость между удельной проводимостью тела и его влажно-

стью, как видно из рис. 2, близка к линейной. Прямые пересекают ось влажности в точках, соответствующих максимальному количеству связанной воды в теле.

Н. В. Книппер [28] предложил новый метод определения связанной воды в сыпучих влажных материалах; он основан на независимости коэффициента K (произведение тангенса угла потерь $\operatorname{tg}\vartheta$ на диэлектрическую проницаемость ε) от частоты ν для связанной воды (коэффициент K для свободной воды резко изменяется в зависимости от

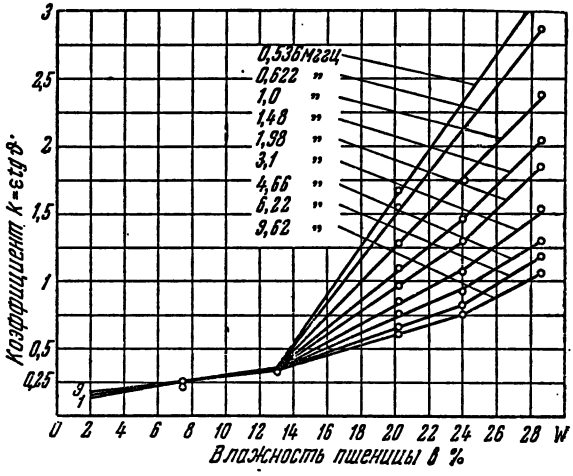


Рис. 3. Зависимость между коэффициентом K и влажностью пшеницы (сорт «украинка») при различных частотах от 0,536 до 9,62 *мгц*.

частоты; рис. 3). Этим методом было установлено, что количество связанной воды в пшенице (сорт «украинка») и ржи примерно одинаково и равно $13{,}5\%$.

В заключение необходимо отметить, что не вся связанная жидкость имеет одинаковые свойства. Наиболее прочно связан молекулярный слой жидкости, свойства которой резко отличны от свойств обычной жидкости. Последующие слои связанной жидкости менее прочно связаны и свойства их постепенно приближаются к свойствам обычной свободной жидкости.

Толщина такого слоя полимолекулярной адсорбции примерно равна нескольким сотням диаметров молекул жидкости.

Под адсорбционно связанной жидкостью надо понимать не только жидкость, адсорбированную на внешней поверхности коллоидных частиц (мицелл), но и адсорбированную на внутренних поверхностях мицеллы. Поэтому связанная жидкость возможна как интрамицеллярная, так и интермицеллярная (в обоих случаях при адсорбции происходит выделение тепла).

б) Осмотическое поглощение и иммобилизация жидкости

Процесс поглощения (набухания), как уже было сказано выше, только в первой стадии аналогичен процессу растворения. При дальнейшем поглощении жидкости ни выделения тепла, ни контракции системы не наблюдается. Поэтому весь процесс поглощения можно разделить на две стадии: 1) поглощение с выделением тепла и контракцией системы (адсорбция вещества мицеллами тела) и 2) присоединение жидкости без выделения тепла и контракции системы (собственно набухание).

Количество жидкости, поглощаемое без выделения тепла, во много раз больше. Например, количество гидратационной влаги для желатины порядка 50%, а общее количество воды, которое может поглощать желатина, — от 1000 до 2000% на сухое вещество, т. е. больше примерно в 20—40 раз в зависимости от температуры воды. Границу между первой и второй стадией поглощения жидкости коллоидным телом можно приближенно определить по отрезку, отсекаемому на оси абсцисс (ось массосодержания) кривой «дифференциальная теплота набухания — удельное массосодержание тела».

Величина гидратационной влажности приведена в табл. 3 (удельное массосодержание, выраженное в процентах, обычно называют влажностью тела $U = 100u$).

Таблица 3

Гидратационная влажность некоторых коллоидных капиллярно-пористых тел

Тело	$U_г$ %	Тело	$U_г$ %
Желатина *)	50	Пшеница «украинка» .	13,0
Агар-агар	37	Рожь	13,5
Крахмал	32	Серозем	3,0
Гольевой порошок недубленый	73	Подзолистая почва . . .	5,0
Гольевой порошок хромового дубления . . .	50	Чернозем	8,0

Табл. 3 показывает, что количество воды, поглощаемое с выделением тепла для большинства тел, указанных в таблице, сравнительно невелико. Некоторое количество воды поглощается без выделения тепла.

*) По данным С. М. Липатова гидратационная влажность желатины равна 30%; приведенные данные взяты из работы Винецкой [10].

Для системы жидкость — тело можно написать основное уравнение термодинамики в виде

$$T\,ds = P\,dV + dE,$$

где dE и ds — соответственно изменение внутренней энергии и энтропии.

Из этого соотношения получаем:

$$P = T\left(\frac{ds}{dV}\right)_T - \left(\frac{dE}{dV}\right)_T.$$

Если давление набухания P пропорционально абсолютной температуре, а поглощение жидкости телом происходит без выделения тепла, то $\left(\frac{dE}{dV}\right)_T = 0$. В этом случае увеличение объема тела происходит за счет увеличения энтропии. Такой процесс набухания, очевидно, связан с изменением кинетической энергии коллоидных частиц.

Теория набухания коллоидного тела в этой стадии была детально разработана акад. С. М. Липатовым. Согласно теории С. М. Липатова коллоидное тело состоит не из однородных частиц, а из смеси фракций различного молекулярного веса (различной степени дисперсности). Фракции высокомолекулярного веса нерастворимы в жидкости, а низкомолекулярного веса — растворимы. Коллоидное тело представляет собой скелет из замкнутых клеток, стенки которого состоят из фракций высокомолекулярного веса. В этих клетках (ячейках) находится растворимая фракция, которая не может пройти через стенку клетки. Она попадает внутрь клетки в процессе формирования коллоидного тела.

Растворимая фракция находится не только внутри клетки, но и на внешней ее поверхности. Так как концентрация растворимой фракции внутри больше, чем вне клетки, то жидкость проникает внутрь путем избирательной диффузии (осмоса) через стенку клетки.

Таким образом, замкнутая клетка является осмотической ячейкой, и диффузия жидкости обусловлена разностью осмотических давлений растворимой фракции. Теория подтверждается прямыми экспериментами, показывающими зависимость набухания от концентрации растворимых фракций во внешней жидкости. Так, например, если желатину, набухшую в чистой воде, поместить в раствор, содержащий растворимую фракцию, то произойдет отбухание (процесс, обратный набуханию, сопровождающийся уменьшением объема тела).

Поглощение жидкости без выделения тепла и контракции называется собственным набуханием, а поглощенная жидкость — осмотической (физико-химическая связь). Поглощаемая осмотически жидкость по своим свойствам не отличается от обычной жидкости.

К осмотически поглощенной жидкости надо отнести и жидкость, находящуюся внутри клетки, захваченную при образовании коллоидного

тела (структурная связь по классификации П. А. Ребиндера), т. е. жидкость иммобилизованную.

Некоторые исследователи первую стадию процесса поглощения жидкости (поглощение жидкости адсорбционными силами) называют гидратацией, а вторую стадию (осмотическое поглощение жидкости) — набуханием. Тогда осмотически поглощенную и иммобилизованную жидкость можно назвать жидкостью набухания. По своим свойствам она является свободной жидкостью.

в) Физико-механическая связь жидкости

Под физико-механически связанной жидкостью мы понимаем жидкость, находящуюся в капиллярах, и жидкость смачивания.

Капиллярная связь жидкости характеризуется коэффициентом поверхностного натяжения σ и капиллярным давлением (P_c). Коэффициентом поверхностного натяжения называют свободную потенциальную энергию молекул жидкости, находящихся в поверхностном слое, рассчитанную на единицу площади поверхности жидкости (*эрг/см*^{2}). Коэффициент поверхностного натяжения численно равен силе, действующей вдоль поверхности жидкости и приложенной к единице длины междуфазной границы раздела (*дина/см*).

Сила σ является измеряемой величиной во всех случаях, когда поверхность жидкости имеет границу раздела, например в явлениях смачивания. Явления смачивания наблюдаются на границе раздела трех фаз, одна из которых обычно является твердым телом (фаза 3), а две другие — жидкостью (фаза 1) и газом (фаза 2). При неполном смачивании жидкая поверхность раздела пересекает твердую поверхность по некоторой линии, называемой периметром смачивания, и образует с ней конечный краевой угол (θ). Косинус краевого угла ($\cos\theta$) является мерой смачивания (B), так как он связан с коэффициентами поверхностного натяжения σ_{12}, σ_{31} и σ_{32} соотношением

$$B = \cos\theta = \frac{\sigma_{32} - \sigma_{31}}{\sigma_{12}}. \qquad (1.8)$$

Возможны два случая смачивания: 1) $0 < B < 1$, когда капля жидкости растекается по твердой поверхности, образуя разновесный краевой угол $\theta < 90°$. Такая поверхность называется лиофильной; 2) когда $-1 < B < 0$ ($\sigma_{31} > \sigma_{32}$), капля жидкости образует на твердой поверхности краевой угол $\theta > 90°$; такая поверхность называется лиофобной.

Величина угла смачивания зависит от того, какая поверхность твердого тела, сухая или предварительно смоченная, приходит в соприкосновение с жидкостью. Например, при погружении сухой стеклянной пластинки в воду угол смачивания больше, чем при вынимании пластинки из воды. Это явление носит название гистерезиса смачивания. Природа его не вполне ясна. Возможно, что этот «ги-

стерезис» обязан своим происхождением адсорбции поверхностью твердого тела вещества, в том числе и воздуха.

Если разность $\sigma_{32} - \sigma_{31}$ не только положительна, но равна или больше σ_{12}, то жидкость полностью растекается по твердой поверхности, краевого угла не образуется и поверхностное натяжение сохраняет лишь значение избытка свободной энергии поверхностного слоя.

В этом случае смачивание не может быть определено величиной $B = \cos\theta$, а характеризуется свободной энергией (E) смачивания на единицу смоченной поверхности (S) твердого тела в процессе растекания капли.

Удельная работа $\left(\frac{dW}{dS}\right)$ или коэффициент растекания равен:

$$\frac{dW}{dS} = -\frac{dE}{dS} = \sigma_{32} - \sigma_{31} - \sigma_{12}. \qquad (1.9)$$

Для обычных жидкостей σ_{12} изменяется от 16—18 до 73 *эрг/см*^{2}. С увеличением температуры коэффициент поверхностного натяжения уменьшается приблизительно по линейному закону. Например, для воды эта зависимость имеет вид

$$\sigma_t = 75{,}7\,(1 - 0{,}0020t). \qquad (1.10)$$

Молекулярное давление (P_ρ) поверхностного слоя жидкости, обусловленное силами молекулярного сцепления, зависит от кривизны поверхности, а именно

$$P_\rho = P_0 + 2\sigma_{12}\left(\frac{\overline{1}}{\rho}\right), \qquad (1.11)$$

где P_0 — молекулярное давление для плоской поверхности, $\left(\frac{\overline{1}}{\rho}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right)$ — средняя кривизна поверхности жидкости, ρ_1 и ρ_2 — радиусы кривизны двух главных сечений (сечение поверхности двумя взаимно перпендикулярными поверхностями, проходящими через нормаль к данной точке). Для выпуклых поверхностей молекулярное давление (P_ρ) больше, чем для плоской поверхности $\left(\frac{\overline{1}}{\rho}\right) > 0$, для вогнутых поверхностей $P_\rho < P_0$, а средняя кривизна $\left(\frac{\overline{1}}{\rho}\right) < 0$. Разность давлений ($P_\rho - P_0$) называется капиллярным давлением (P_σ):

$$P_\sigma = P_\rho - P_0 = 2\sigma_{12}\left(\frac{\overline{1}}{\rho}\right); \qquad (1.12)$$

для выпуклых поверхностей оно положительно, для вогнутых — отрицательно и для плоской поверхности равно нулю. Если поверхность жидкости принять за сферическую ($\rho_1 = \rho_2 = \rho$), то капиллярное давление будет равно:

$$P_\sigma = \frac{2\sigma_{12}}{\rho}. \qquad (1.13)$$

Капиллярное давление обусловливает поднятие смачивающей жидкости или опускание несмачивающей жидкости в капиллярной трубке на некоторую высоту h, так как поверхность жидкости в капиллярной трубке благодаря явлению смачивания искривлена. Высота поднятия смачивающей жидкости в цилиндрической капиллярной трубке определяется формулой Жюрена

$$h = \frac{2\sigma_{12}}{\rho g (\gamma_ж - \gamma_п)}, \tag{1.14}$$

где $\gamma_ж$ и $\gamma_п$ — соответственно плотности жидкости и пара, g — ускорение силы тяжести, ρ — радиус мениска жидкости.

Если мениск жидкости принять за сферическую поверхность, то между радиусом капилляра (r) и радиусом мениска существует простая зависимость

$$r = \rho \cos\theta. \tag{1.15}$$

При полном смачивании ($\cos\theta = 1$) радиус мениска равен радиусу капилляра ($\rho = r$).

Формулу (1.14) можно написать в виде

$$h = \frac{2\sigma_{12}\cos\theta}{rg\gamma_ж}, \tag{1.16}$$

так как $\gamma_ж \gg \gamma_п$.

Из формулы (1.16) следует, что высота поднятия жидкости обратно пропорциональна радиусу капилляра. Например, для воды при полном смачивании ($\cos\theta = 1$) и при температуре $t = 20°C$ высота поднятия равна:

$$h = \frac{0{,}15}{r}.$$

В капиллярах с радиусом $r = 10^{-6}$ *см* возможное капиллярное поднятие равно 1,5 *км*, а всасывающая сила равна примерно 150 *кГ/см*^{2}. Капиллярные поры подобных размеров имеются в таких пористых телах, как уголь, силикагель. Если капилляр имеет длину, меньшую, чем h, то стремление вогнутого мениска уменьшить свою поверхность создает отрицательное давление, вызывающее уменьшение плотности жидкости, в отличие от адсорбционно поглощенной жидкости, которая находится в сжатом состоянии. Стенки капилляра будут испытывать действие сил, стремящихся вызвать их сжатие, в результате чего происходит деформация скелета эластичного тела.

Капиллярное давление обусловливает то обстоятельство, что давление насыщенного пара над выпуклой поверхностью выше, а над вогнутой ниже, чем над плоской поверхностью. Эта зависимость известна под названием формулы Томсона (Кельвина)

$$\varphi = \frac{p_r}{p_0} = \exp\left(-\frac{2\sigma_{12}\gamma_п}{p_0\gamma_ж\rho}\right), \tag{1.17}$$

где φ — относительная упругость пара, равная отношению давления насыщенного пара (p_r) над искривленной поверхностью жидкости к давлению насыщенного пара (p_0) над плоской поверхностью.

Формула Томсона может быть применена для капилляров, радиус которых лежит в пределах

$$0{,}5 \cdot 10^{-7} < r < 10^{-5} \text{ см}.$$

Нижний предел обусловлен размерами молекул тела, так как если радиус капилляра сравним с радиусом молекул $\approx 10^{-8}$ *см*, то соотношение (1.17) теряет свой физический смысл. Для капилляров с радиусом, большим 10^{-5} *см*, давление насыщенного пара над мениском капилляра практически равно давлению насыщенного пара над плоской поверхностью.

В работах последнего времени формула Томсона проверялась прямыми экспериментами. К. В. Чмутов [89] опытами по капиллярной конденсации паров различных жидкостей в щели показал, что формула Томсона неприменима к вычислению радиусов пор сорбентов.

Таким образом, значения радиусов цилиндрического капилляра, получаемые по формуле (1.17) в зависимости от относительной упругости пара (табл. 4), надо считать грубо ориентировочными.

Таблица 4

Зависимость между давлением водяного пара над мениском воды при полном смачивании и радиусом капилляра

Температура воды 20° С

φ	$r \cdot 10^7$	φ	$r \cdot 10^7$	φ	$r \cdot 10^7$
0,05	0,36	0,50	1,56	0,95	21,9
0,10	0,46	0,55	1,80	0,96	26,3
0,15	0,57	0,60	2,11	0,97	35,3
0,20	0,67	0,65	2,50	0,98	53,3
0,25	0,78	0,70	3,01	0,99	107,5
0,30	0,89	0,75	3,73	0,999	1077,0
0,35	1,02	0,80	4,83	0,9999	1077,0
0,40	1,17	0,85	6,61	1,000	
0,45	1,34	0,90	10,25		

Из табл. 4 видно, что при $\varphi = 0{,}1$ (давление насыщенного пара над мениском капилляра в 10 раз меньше давления насыщенного пара над плоской поверхностью) радиус капилляра равен $0{,}46 \cdot 10^{-7}$. Для радиуса капилляра $r = 1{,}07 \cdot 10^{-5}$ *см* давление насыщенного пара практически не отличается от давления насыщенного пара над плоской поверхностью.

Такой вывод послужил одной из причин, позволяющей считать капилляры с радиусом $r > 10^{-5}$ *см* макрокапиллярами в отличие от микрокапилляров, радиус которых $r < 10^{-5}$ *см*.

Основная причина деления капилляров на микро- и макрокапилляры обусловлена разными механизмами переноса газообразного вещества в этих капиллярах. В капиллярах, радиус которых меньше средней длины свободного пробега молекулы l, механизм один, а в капиллярах с радиусами $r > l$ механизм переноса иной (при нормальном барометрическом давлении $l \approx 10^{-5}$ *см*; подробно см. § 3).

В капиллярах происходит процесс капиллярной конденсации, если в капилляре имеется мениск жидкости. Мениск может образоваться в результате адсорбции пара с последующим сжижением на дне капилляра. Если капилляр сквозной (без дна), то мениск образоваться не может. В случае полного смачивания стенки капилляра покрываются слоем ожиженного пара (толщина слоя $\approx 10^{-5}$ *см*).

Если радиус сквозного капилляра меньше 10^{-5} *см*, то этот микрокапилляр заполняется путем образования пленок на его стенках, если же радиус сквозного капилляра больше 10^{-5} *см*, то этот макрокапилляр не может быть полностью заполнен водой путем сорбции пара. Такой капилляр может быть заполнен водой только при непосредственном соприкосновении. В несквозных капиллярах мениски образуются при наличии адсорбированного ожиженного слоя на стенках независимо от величины радиуса.

Экспериментальное обоснование деления капилляров на макро- и микрокапилляры было дано Ю. Л. Кавказовым. Им было показано, что капиллярно-пористые тела, капилляры у которых больше 10^{-5} *см*, не сорбируют влагу из влажного воздуха, а наоборот, отдают всю влагу в атмосфере, насыщенной водяными парами (подробно см. § 4).

Поэтому все капилляры с радиусом больше 10^{-5} *см* мы считаем макрокапиллярами. Давление насыщенного пара для таких капилляров равно давлению пара над плоской поверхностью. Капилляры, радиусы которых меньше 10^{-5} *см*, мы называем микрокапиллярами. Давление насыщенного пара в микрокапиллярах зависит от кривизны мениска.

Некоторые авторы, например Викке [109], микрокапиллярами считают капилляры, радиус которых меньше 10^{-6} *см*. Такое деление на основании вышесказанного нам кажется необоснованным. Несмотря на это, некоторое представление о соотношении макро- и микрокапилляров в ряде случаев дает и такое деление.

Внутренняя поверхность микрокапилляров очень велика по сравнению с поверхностью макрокапилляров. Так, для активированного угля поверхность микрокапилляров с радиусом $r = 10^{-7}$ *см* равна от 900 до 1500 $м^2/г$, а поверхность макрокапилляров с радиусом $r = 10^{-4}$ *см* равна от 0,35 до 1,7 $м^2/г$. Поэтому в процессах сорбции и десорбции большое количество пара проходит через макрокапилляры. В заключение этого раздела необходимо отметить, что поры тела мы считаем капиллярными, если поверхность жидкости

в них принимает форму, обусловленную силами поверхностного натяжения и мало искаженную силами тяжести. Как будет показано ниже, если влажное пористое тело имеет размеры около 10 *см*, то поры, радиус которых меньше 10^{-3} *см*, можно считать капиллярами (влиянием силы тяжести в таких порах можно пренебречь с точностью примерно до 6%). Все поры, бо́льшие 10^{-3} *см*, не являются капиллярными, и поведение жидкости в таких порах необходимо рассматривать с учетом влияния силы тяжести. Жидкость, находящаяся в таких порах, еще менее прочно удерживается лиофильной поверхностью.

Таким образом, мы выделили два основных вида связи жидкости с материалом: 1) физико-химическая связь (адсорбция, осмотическое набухание и иммобилизация жидкости), 2) физико-механическая связь (жидкость макро- и микрокапилляров, жидкость смачивания и пор). Эти основные виды связи жидкости с коллоидными капиллярно-пористыми телами имеют решающее значение для механизма переноса тепла и вещества в таких телах.

§ 2. Термодинамические соотношения для элементарных капилляров и пористых тел (поглощенное вещество находится в жидком состоянии)

а) Элементарные капилляры

Капилляры правильной геометрической формы мы называем элементарными капиллярами (цилиндрические, конические капиллярные трубки, капиллярные щели и т. д.). Такие капилляры являются моделями капиллярных пор и применяются для анализа поведения жидкости в капиллярно-пористых телах.

Рассмотрим основные соотношения для элементарных капилляров. Выше было отмечено, что высота поднятия жидкости в капиллярной трубке радиуса r определяется известным соотношением Жюрена

$$h = l \sin \vartheta = \frac{2\sigma \cos \theta}{rg\gamma_{ж}}, \qquad (1.18)$$

где ϑ — угол наклона капиллярной трубки к горизонту (рис. 4).

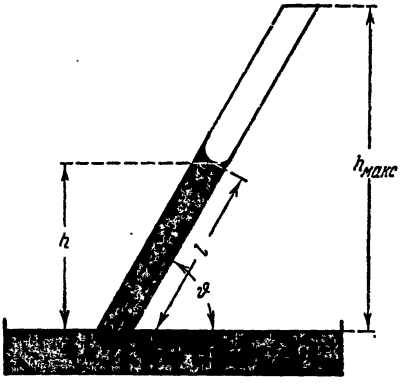


Рис. 4. Высота поднятия жидкости в наклонном цилиндрическом капилляре.

В работе А. П. Порхаева [64] было показано, что это соотношение выполняется достаточно строго при хорошем смачивании ($\cos \theta \to 1$), при неполном смачивании высота поднятия жидкости в наклонном капилляре немного меньше, чем это следует из формулы Жюрена.

Если капилляр не цилиндрический, а имеет вид узкой щели, то соотношение (1.18) остается тем же, но только под величиной r надо понимать ширину щели.

В четочных капиллярах может иметь место не одно, а несколько равновесных состояний столбика жидкости со свободной поверхностью. Четочными капиллярами называются такие капилляры, радиус которых периодически увеличивается и уменьшается (рис. 5). Допустим, что расширения и сужения все одинаковы и в сечении дают окружность радиуса r_1 и r_2. Если четочный капилляр погрузить в смачивающую жидкость, то она поднимется на высоту h_1, соответствующую высоте поднятия жидкости в цилиндрическом капилляре, радиус которого равен r_1 (радиус расширения четочного капилляра). Если же четочный капилляр погрузить весь в жидкость, а затем поднять так, чтобы нижний конец остался в жидкости, то высота столбика жидкости будет равна h_2, т. е. соответствовать высоте поднятия узкого капилляра, у которого радиус равен радиусу сужения четочного капилляра (r_2). Задержка жидкости на более высоком уровне, обусловливаемая нахождением мениска в суженном участке капилляра, называется «капиллярным гистерезисом».

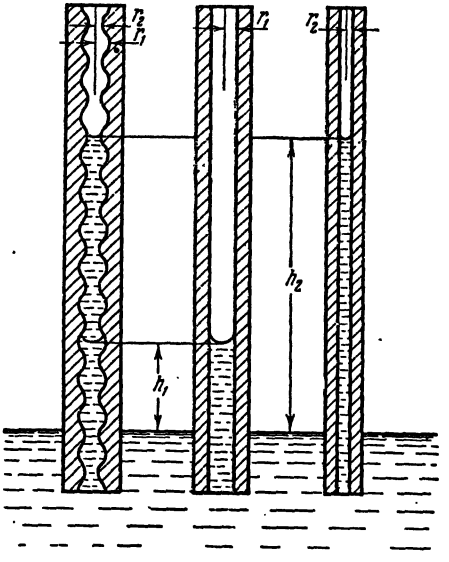


Рис. 5. Равновесие жидкости в четочном капилляре.

По аналогии с потенциалом земного поля введем понятие капиллярного потенциала *).

Капиллярным потенциалом будем называть потенциальную энергию поля капиллярных сил, отнесенную к единице массы жидкости (*эрг/г*).

Для цилиндрического капилляра капиллярный потенциал равен:

$$\psi_к = hg = \frac{2\sigma}{\gamma_ж}\left(\frac{1}{\rho}\right), \qquad (1.19)$$

*) Потенциалом поля тяжести называется величина, равная $\psi = \frac{Mgh}{M} = gh$, где h есть высота над уровнем моря и M — масса тела.

где h — высота капиллярного поднятия, $\left(\overline{\frac{1}{\rho}}\right)$ — средняя кривизна мениска ($\rho = r/\cos\theta$).

Для смачивающей жидкости капиллярный потенциал отрицателен, так как кривизна $\left(\frac{1}{\rho}\right)$ вогнутой поверхности отрицательна, а для несмачивающей жидкости — положителен $\left(\frac{1}{\rho} > 0\right)$. В обоих случаях капиллярный потенциал зависит от коэффициента поверхностного натяжения, радиуса капилляра (r) и свойств поверхности стенок капилляра ($\cos\theta$).

Смачивающая жидкость перемещается от низшего потенциала к высшему (узкий капилляр высасывает жидкость из широкого капилляра), а несмачивающая жидкость, наоборот, — от высшего к низшему.

Соотношение (1.19) справедливо для капилляра, один конец которого находится в соприкосновении с жидкостью. Для конического

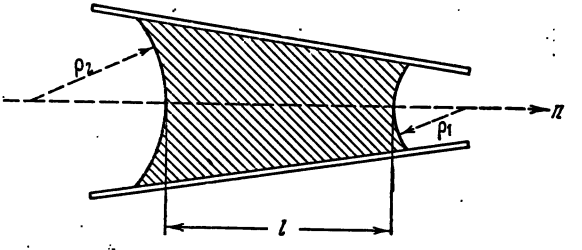


Рис. 6. Жидкость в коническом капилляре.

капилляра с радиусами менисков ρ_1 и ρ_2 (рис. 6) капиллярный потенциал равен:

$$\psi_к = \frac{2\sigma}{\gamma_ж}\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right). \qquad (1.20)$$

В таком капилляре смачивающая жидкость перемещается в сторону более узкого конца до тех пор, пока мениск не займет крайнее положение. Если капилляр цилиндрический ($\rho_1 = \rho_2 = \rho$), то его капиллярный потенциал равен нулю. Столбик жидкости в таком капилляре может быть расположен в любом месте и перемещение жидкости в нем отсутствует.

Между радиусом мениска (ρ) и радиусом капилляра (r) существует простая зависимость ($r = \rho\cos\theta$). В случае полного смачивания ($\cos\theta \geqslant 1$) на стенках капилляра образуется слой адсорбированной влаги толщиной $\delta \approx 10^{-5}$ *см*. Зависимость между радиусом капилляра и радиусом мениска будет такова:

$$\rho = r - \delta - \frac{\delta}{a}, \qquad (1.21)$$

где a — некоторая постоянная, зависящая от свойств жидкости и поверхности стенки капилляра.

В первом приближении можно считать:

$$\rho = r - \delta. \tag{1.22}$$

В капиллярной трубке с ограниченным количеством жидкости форма мениска не зависит от силы тяжести, а определяется только взаимодействием жидкости со стенками капилляра. Если трубка недостаточно малого радиуса, форма мениска зависит от действия силы тяжести, т. е. от количества жидкости в трубке (рис. 7). Гидростатическое давление столбика жидкости высотой l в вертикальной цилиндрической трубке радиуса r уравновешивается разностью капиллярных давлений верхнего и нижнего мениска. Если в качестве приближения поверхности менисков принять за сферические, то можно написать:

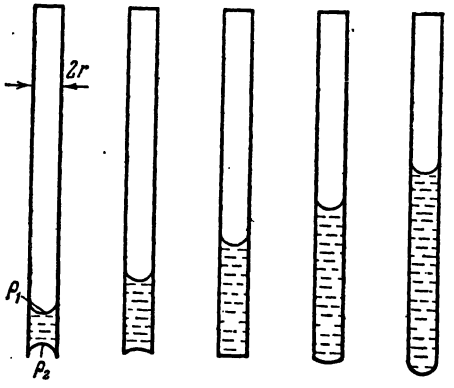


Рис. 7. Смачивающая жидкость в тонкой цилиндрической трубке.

$$l\gamma_{ж} g = -2\sigma\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right), \tag{1.23}$$

где ρ_1 и ρ_2 — соответственно радиусы верхнего и нижнего менисков, знак минус поставлен потому, что кривизна вогнутых менисков отрицательна.

Из соотношения (1.23) видно, что $\frac{1}{\rho_1} > \frac{1}{\rho_2}$, т. е. радиус кривизны ρ_1 верхнего мениска меньше, чем нижнего ρ_2. Зависимость между кривизной нижнего и верхнего мениска можно написать так:

$$\frac{1}{\rho_2} = \frac{1}{\rho_1}\left(1 - \frac{l}{h_1}\right), \tag{1.24}$$

где $h_1 = \frac{2\sigma}{\rho_1 \gamma_{ж} g}$ — максимальная высота поднятия жидкости в цилиндрической трубке радиуса $r_1 = \rho_1 \cos\theta$, определяемая из формулы Жюрена.

Из соотношения (1.24) видно, что по мере увеличения высоты поднятия жидкости l радиус кривизны ρ_2 нижнего мениска возрастает (кривизна уменьшается). При $l = h_1$ радиус кривизны ρ_2 становится равным бесконечности (поверхность мениска плоская); при дальнейшем увеличении l кривизна нижнего мениска $\left(\frac{1}{\rho_2}\right)$ сделается величиной положительной, а поверхность выпуклой. Таким образом, по мере

увеличения столбика жидкости нижний мениск из вогнутого становится выпуклым с постепенно уменьшающимся радиусом кривизны (см. рис. 7) вплоть до полного отрыва капли с нижнего конца трубки.

Трубку будем считать капиллярной, если величина $\frac{l}{h_1} \ll 1$, т. е. кривизна верхнего и нижнего мениска одинакова. Например, при $l = 10$ *см* величиной $\frac{l}{h_1}$ можно пренебречь (с точностью до 6%), если радиус трубки $r \leqslant 10^{-3}$ *см* и соблюдается условие полного смачивания ($\cos\theta = 1$).

Таким образом, для пористого тела с размером $l = 10$ *см* поры можно считать капиллярными, если радиус их меньше 0,01 *мм*, а само тело можно считать капиллярно-пористым. Как видно из соотношения (1.24), понятие капиллярных пор данного тела зависит от его размеров. Если размеры тела увеличить в десять раз (слой грунта толщиной $l = 1$ *м*), то соответственно уменьшаются и капиллярные поры, так как радиус их должен быть $r \leqslant 0{,}001$ *мм* и т. д. При этом считается, что жидкость в порах может образовать непрерывную трубку высотой в наибольший размер тела.

б) Капиллярно-пористые тела

Тело мы считаем капиллярно-пористым, а поры капиллярными, если капиллярный потенциал значительно больше потенциала поля тяжести ($\psi_к \gg \psi_{п.т}$). В этом случае действием силы тяжести на жидкость в капилляре можно пренебречь.

Если капиллярный потенциал сравним с потенциалом поля тяжести, то тело будем называть просто пористым телом. Обычно поры тела уподобляют системе цилиндрических капилляров, связанных между собой. Более тонкие капилляры впитывают жидкость из более широких, так что скорость движения жидкости в каждом капилляре зависит от наличия других капилляров.

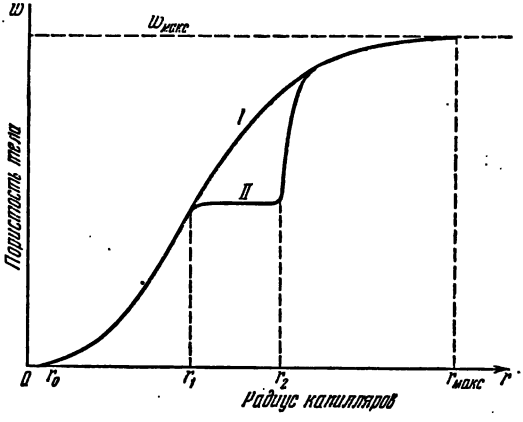


Рис. 8. Интегральная кривая распределения пор по радиусу.

Большое значение имеет закон распределения пор по радиусу. Если по оси ординат мы будем откладывать объем пор (w) в единице объема тела, а по оси ординат — радиус капилляра, то получим интегральную кривую распределения пор по радиусу (рис. 8).

Начиная с некоторого значения r_0 (минимальный радиус капиллярной поры) объем пор увеличивается. В области больших значений радиуса ($\sim r_{макс}$) кривая становится пологой и, наконец, пересекает прямую $w_{макс}$ (объем всех пор в единице объема тела или пористость тела в $м^3/м^3$). Это значение $w_{макс}$ достигается суммированием объема всех пор, радиус которых лежит от r_0 до $r_{макс}$. Зависимость между производной $\frac{dw}{dr}$, численно равной тангенсу угла наклона касательной к интегральной кривой, и радиусом пор называется дифференциальной кривой распределения пор

$$\frac{dw}{dr} = f_v(r)$$

или дифференциальным уравнением объемной характеристики пор.

Если на некотором участке от r_1 до r_2 нет пор такого размера, то кривая на этом участке превращается в прямую, параллельную оси абсцисс (см. кривую *II* рис. 8).

На участке от r_1 до r_2 для кривой *II* $f_v(r) = 0$ (производная равна нулю), поэтому на этом участке дифференциальная кривая распределения пор обрывается и совпадает с осью абсцисс (рис. 9).

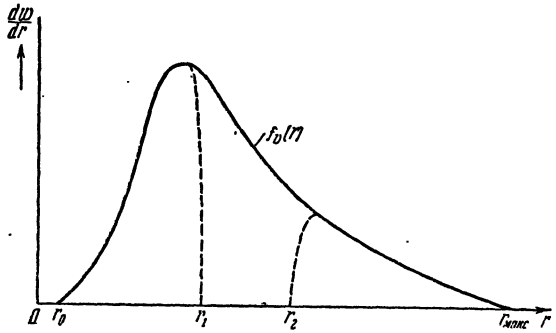


Рис. 9. Дифференциальная кривая распределения пор по радиусу.

Площадь под кривой на любом участке дает нам объем пор, радиусы которых изменяются в пределах этого участка.

Таким образом, суммарный объем всех пор в единице объема тела будет равен:

$$w_{макс} = \int_{r_0}^{r_{макс}} \frac{dw}{dr} dr = \int_{r_0}^{r_{макс}} f_v(r)\, dr, \qquad (1.25)$$

а максимальное объемное содержание жидкости $\omega_{макс}$ (максимальное объемное массосодержание или концентрация жидкости) равно:

$$\omega_{макс} = w_{макс}\gamma_ж = \gamma_ж \int_{r_0}^{r_{макс}} f_v(r)\,dr,$$

где $\gamma_ж$ — плотность жидкости.

Количество жидкости в пористом теле характеризуется удельным массосодержанием u или влажностью тела $U(U = 100u)$:

$$u = \frac{1}{\gamma_0}\omega = \frac{\gamma_ж}{\gamma_0}\int_{r_0}^{r} f_v(r)\,dr, \tag{1.26}$$

где γ_0 — плотность абсолютно сухого тела.

Плотность потока вещества (i) определяется количеством переносимого вещества в единицу времени через единицу площади, нормальной к некоторой поверхности, проведенной внутри тела. С целью определения плотности потока вещества введем понятие дифференциальной кривой поверхностной пористости тела.

Пусть площадь сечения тела равна 1 $см^2$; часть этой площади занимают капилляры (дырки), остальную часть — вещество самого тела. Предположим, что все капилляры заполнены жидкостью, тогда удельное содержание жидкости u (удельное массосодержание) будет равно:

$$u = \frac{M_ж}{M_0} = \frac{\int_0^L \gamma_ж S_ж\,dL}{\gamma_0 \cdot 1 \cdot L},$$

где $S_ж$ — площадь, занимаемая жидкостью, т. е. площадь всех дырок, заполненных жидкостью и находящихся на 1 $см^2$ сечения тела.

Обозначим количество цилиндрических капилляров в данном сечении, имеющих радиус от r до $r + dr$, через dn_s, тогда $S_ж$ будет равно:

$$S_ж = \int_{r_0}^{r} \pi r^2 \frac{dn_s}{dr}\,dr. \tag{1.27}$$

Если $S_ж$ не зависит от L, т. е. пористость одинакова в каждом сечении тела, что равнозначно равенству поверхностной и объемной пористости тела, то можно написать:

$$u = \frac{\gamma_ж}{\gamma_0} S_ж = \frac{\gamma_ж}{\gamma_0}\int_{r_0}^{r} \pi r^2 \frac{dn_s}{dr}\,dr, \tag{1.28}$$

где n_s — количество капилляров, приходящихся на единицу площади сечения тела.

Для большинства пористых тел поверхностная пористость изменяется по координатам тела, поэтому наряду с дифференциальной объемной характеристикой пор $f_v(r)$ необходимо пользоваться поверхностной характеристикой в виде

$$\frac{dS_{ж}}{dr} = \pi r^2 \frac{dn_s}{dr} = f_s(r). \quad (1.29)$$

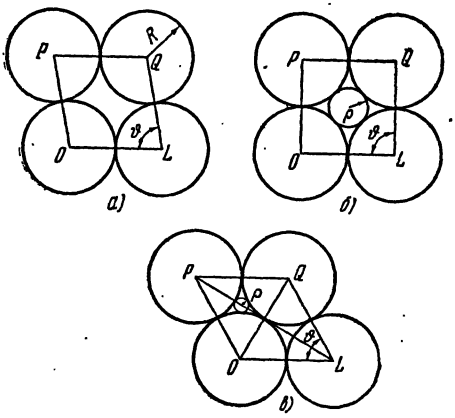


Рис. 10. Укладка сферических частиц при образовании ячейки:

а — общий случай укладки, *б* — кубическая укладка $\vartheta = 90°$, *в* — гексагональная укладка $\vartheta = 60°$.

Полученные соотношения (1.26) и (1.29) будут применены при рассмотрении переноса вещества в капиллярно-пористом теле.

Другой моделью капиллярно-пористого тела может служить система, состоящая из сферических частиц достаточно малого радиуса и одинакового размера. Рассмотрим основные свойства такой модели.

Сферические частички могут быть уложены различным способом. От вида укладки зависят величина и форма пор между ними. Угол ϑ (рис. 10, *а*) изменяется в пределах от $\vartheta = 90°$ (рис. 10, *б*) до $\vartheta = 60°$ (рис. 10, *в*). Первый случай соответствует наименее плотной укладке (кубическая укладка), а второй случай — наиболее плотной

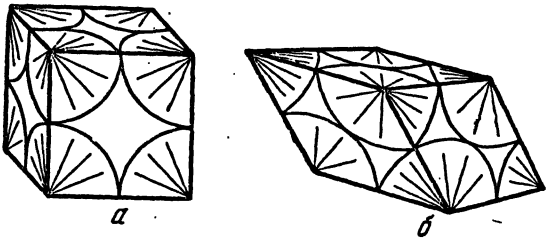


Рис. 11. Единичная ячейка:

а — кубическая укладка, *б* — гексагональная укладка.

(гексагональная укладка). Пористость такой среды не зависит от диаметра частиц, а зависит только от вида укладки, т. е. определяется величиной ϑ.

При кубической укладке ($\vartheta = 90°$) пористость равна 47,64%. Каждая элементарная пора имеет форму октаэдра с вогнутыми сферическими гранями (рис. 11). Радиус наиболее узких проходов, со-

единяющих соседние поры между собой (радиус окружности, вписанной между четырьмя соседними частицами), равен $0{,}41R$, где R — радиус сферической частицы. Радиус же поры в наиболее широкой части, измеряемой радиусом шара, вписанного между восемью соприкасающимися частицами, равен $0{,}73R$.

При гексагональной укладке каждая частица соприкасается с двенадцатью соседними частицами. Пористость системы при такой укладке — $25{,}95\%$. Элементарные поры имеют двоякую форму: тетраэдрическую и ромбоэдрическую; число последних в два раза превышает число первых. Поровое пространство приобретает очень сложное очертание. Радиус наиболее узких проходов (см. рис. 10, *в*) равен $0{,}155R$.

Радиусы шаров, вписанных в тетраэдрическую и ромбоэдрическую поры, т. е. поперечники последних в наиболее широкой части, равны: для поры тетраэдрической $0{,}288R$, для поры ромбоэдрической $0{,}414R$.

Доля объема, который приходится на поры тетраэдрические, равна $7{,}36\%$, а на поры ромбоэдрические $18{,}58\%$.

Такая дисперсная система представляет собой тело, пронизанное капиллярными трубками с кривой осью, которая совпадает с ходом поверхности сферических частиц. Капилляры представляются в сечении треугольными; площадь их поперечного сечения испытывает правильные чередующиеся изменения от некоторого максимума до минимума.

Если считать, что наибольшая высота капиллярного подъема жидкости в таком модельном теле определяется поперечниками узких проходов, то максимальный капиллярный потенциал будет равен:

$$\psi_к = hg = \frac{2\sigma \cos\theta}{\gamma_ж AR}, \qquad (1.30)$$

где R — радиус сферической частицы, A — постоянная, зависящая от вида укладки и способа подвода жидкости (влияние капиллярного гистерезиса). Если поглощение жидкости происходит снизу и сухим телом, то надо брать радиус наиболее широкой части поры; если поглощение происходит сверху или тело было предварительно смочено, то надо брать радиус наиболее узкой части поры.

Максимальная высота поднятия воды в сухом теле (в высокой колонне, состоящей из сферических частиц, достаточно малого размера) при температуре 20° С будет равна:

при кубической укладке $h = \frac{0{,}15}{0{,}73R} = \frac{0{,}205}{R}$,

при гексагональной укладке $h = \frac{0{,}15}{0{,}288R} = \frac{0{,}52}{R}$.

Высота капиллярного поднятия в смоченном теле будет равна:

при кубической укладке $h = \frac{0{,}15}{0{,}41R} = \frac{0{,}366}{R}$,

при гексагональной укладке $h = \frac{0{,}15}{0{,}155R} = \frac{0{,}968}{R}$.

Таким образом, высота капиллярного подъема h в модельном грунте может изменяться в следующих пределах:

$$\frac{0{,}205}{R} \leqslant h \leqslant \frac{0{,}968}{R}. \qquad (1.31)$$

Опытная проверка показывает, что в большинстве случаев высота капиллярного подъема в пористых средах укладывается в полученное соотношение (1.31).

Капиллярный потенциал таких сред изменяется в пределах

$$\frac{201}{R} \leqslant \psi_к \leqslant \frac{948}{R} \left(\frac{эрг}{г} \text{ или } \frac{см^2}{сек^2}\right). \qquad (1.32)$$

Капиллярный потенциал можно определить экспериментально следующим методом.

Если капиллярно-пористое тело привести в соприкосновение с жидкостью, то последняя будет подниматься под действием капиллярного потенциала, преодолевая потенциал силы тяжести. В состоянии равновесия капиллярный потенциал тела в любой точке равен потенциалу поля тяжести:

$$\psi_к = \psi_{п.т.} = hg. \qquad (1.33)$$

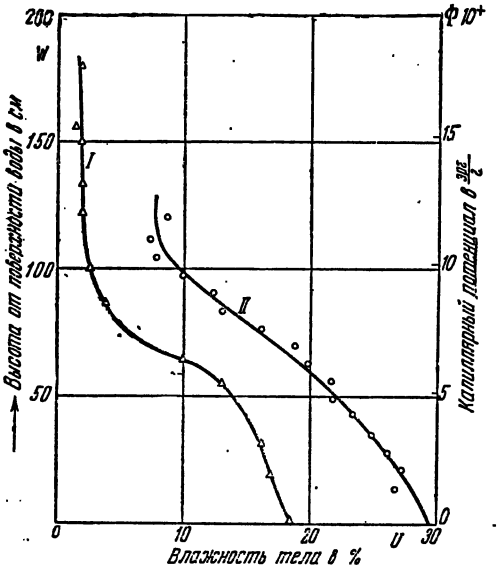


Рис. 12. Изменение капиллярного потенциала от влажности для тонкозернистого песка (кривая *I*) и для глинистого песка (кривая *II*).

Если построить кривую распределения влажности U по высоте тела h, то мы получаем одновременно экспериментальную зависимость между капиллярным потенциалом и влажностью тела (для этого необходимо масштаб высоты h умножить на 981 *см/сек*²).

На рис. 12 приведена кривая изменения капиллярного потенциала от влажности для тонкозернистого песка (песчаная колонна была предварительно смочена) по данным С. М. Проскурникова [69] и для монолита тонких глинистых песков по данным И. С. Васильева [7]. Рис. 12 показывает, что капиллярный потенциал увеличивается с уменьшением влажности. При максимальной влажности тела, соответствующей уровню жидкости, этот потенциал равен нулю. Жидкость перемещается от низшего к апиллярного потенциала к высшему аналогично передаче тепла в области отрицательных температур, если

температура измеряется градусами Цельсия. При малых влажностях капиллярный потенциал резко увеличивается, что соответствует особому состоянию капиллярной жидкости, для которой капиллярный потенциал перестает быть характеристикой переноса жидкости (область связанной жидкости).

Пользуясь модельным телом, можно рассмотреть поведение капиллярной жидкости при разных заполнениях пор. В точке контакта частиц по мере поступления жидкости образуется скопление жидкости, которое имеет вид двояковогнутой линзы. Боковая поверхность этой линзы является выпукловогнутой (рис. 13). Двоякая кривизна ее боковой поверхности измеряется радиусами ρ_1 и ρ_2, при этом ρ_2 есть радиус вогнутой поверхности, а ρ_1 — выпуклой. Средняя кривизна такой поверхности равна:

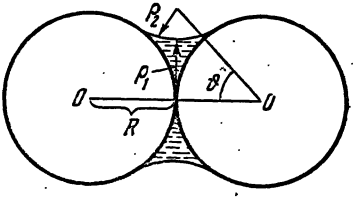


Рис. 13. Жидкостная манжета (стыковая жидкость) между двумя сферическими частицами.

$$\left(\frac{1}{\rho}\right)=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\rho_2}-\frac{1}{\rho_1}\right), \tag{1.34}$$

что будет соответствовать вогнутой поверхности, так как $\rho_2<\rho_1$. Радиусы кривизны при полном смачивании определяются радиусом частицы R и углом ϑ:

$$\rho_2=R(\sec\vartheta-1), \quad \rho_1=R(1+\operatorname{tg}\vartheta-\sec\vartheta). \tag{1.35}$$

Такое скопление жидкости называется жидкостной манжетой, а жидкость — стыковой (пендулярной). Капиллярное давление стыковой жидкости будет равно:

$$P_\sigma=\sigma\left(\frac{1}{\rho_2}-\frac{1}{\rho_1}\right)=\frac{\sigma}{R}\Pi, \tag{1.36}$$

где Π — некоторая постоянная, зависящая только от угла ϑ.

Объем отдельной манжеты равен:

$$V=2\pi R^3(\sec\vartheta-1)^2\left[1-\left(\frac{\pi}{2}-\vartheta\right)\operatorname{tg}\vartheta\right]. \tag{1.37}$$

Если жидкости мало, то она распределена дискретными разобщенными кольцами в точках соприкосновения частиц (капиллярно-разобщенное состояние или состояние защемленной жидкости). Если размеры частиц малы, то по мере поступления жидкости манжеты постепенно увеличиваются и сливаются между собой. Такое слияние происходит при угле $\vartheta=30°$ (рис. 14).

В этот момент капиллярное давление при наиболее плотной укладке равно:

$$P_{\sigma_1} = 4{,}1\frac{\sigma}{R}, \qquad (1.38)$$

а содержание жидкости согласно соотношению (1.3) составляет 22,6% от объема пор (18,3% при кубической укладке).

Клинья жидкости находятся теперь в контакте между собой; имеется, следовательно, возможность непрерывного перехода от одной точки жидкой пленки к другой. По мере увеличения количества жидкости пленка утолщается в перехвате; ρ_2 увеличивается (см. рис. 14), и, наконец, ячейка полностью заполняется водой. Наступает так называемое капиллярное состояние. Тогда капиллярное давление становится равным

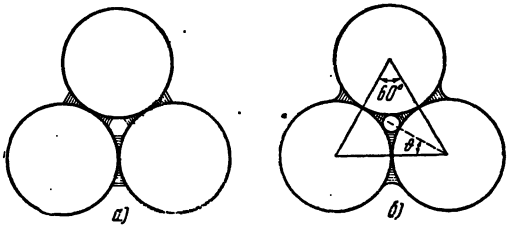


Рис. 14. Переход от стыкового состояния (защемленная вода) в канатное состояние (защемленный воздух).

$$P_{\sigma_2} = 6{,}9\frac{\sigma}{R}, \qquad (1.39)$$

что соответствует переходу канатного состояния в капиллярное при поглощении жидкости *).

В обратном процессе (постепенное уменьшение жидкости), при переходе от капиллярного состояния в канатное, вначале образуется мениск в поверхностных порах, который продвигается внутрь. Капиллярное давление увеличивается и при вступлении мениска в наиболее узкую часть поры становится равным

$$P_{\sigma_3} = 12{,}9\frac{\sigma}{R}. \qquad (1.40)$$

Затем мениск продвигается в следующую ячейку. Этот момент соответствует неустойчивому состоянию; расширение мениска происходит внезапно, жидкость перераспределяется с небольшим уменьшением P_σ.

Таким образом, при удалении жидкости из пористого тела капиллярное состояние заменяется канатным (состояние защемленного воздуха), затем стыковым (состояние защемленной жидкости). В последнем случае давление равно: $P_\sigma = 12{,}9\frac{\sigma}{R}$, в то время как при поглощении

*) Канатным состоянием жидкости называется такое состояние, когда имеется непрерывная жидкая пленка, обволакивающая частицы тела. Капиллярное состояние отличается от канатного наличием хотя бы одной свободной поверхности для образования мениска капилляра.

жидкости давление $P_\sigma = 4{,}1\frac{\sigma}{R}$. Отсюда следует, что процесс поглощения и удаления капиллярной жидкости необратим.

Эти критические значения капиллярных давлений были подтверждены экспериментально для дисперсной системы, состоящей из песка, зерна которого имели средний радиус около 0,64 *мм*. Такая дисперсная система не является капиллярно-пористой, и результаты этих опытов будут рассмотрены ниже.

в) Пористые тела

Слой песка толщиной около 10 *см* можно считать пористым телом, если радиус зерна больше величины $\frac{0{,}01}{0{,}41} \approx 0{,}025$ *мм* (при кубической укладке $R \geqslant 0{,}025$ *мм* и $R \geqslant 0{,}065$ *мм* при гексагональной укладке).

На такой грубопористой системе можно проверить зависимость между критическими давлениями, полученными выше, и влажностью тела. Экспериментальные зависимости между всасывающим давлением и влажностью песка (средний радиус зерен 0,64 *мм*) и слоя бисера (мелкие стеклянные шарики радиуса 0,19 *мм*) приведены на рис. 15.

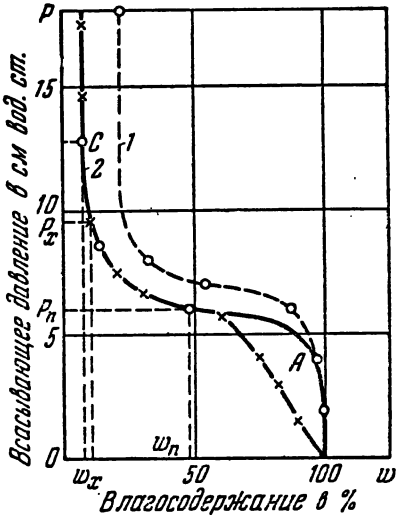


Рис. 15. Зависимость между всасывающим давлением и влагосодержанием бисера (кривая *1*) и песка (кривая *2*).

Эти кривые получаются следующим образом: песок или бисер слоем толщины от 0,5 до 2,54 *см* насыпают на фильтровальную бумагу, уложенную внутри бюхнеровской воронки, которая соединяется с бюреткой и манометром. Поднимая уровень воды в бюретке, можно получить ряд значений всасывающего давления при разной начальной влажности тела. Соответствующее увеличение или уменьшение влажности при наступлении равновесия определяется отсчетом по бюретке.

На рис. 15 видно, что на кривой $P = f(w)$ имеются две характерные точки A и C. Точке C соответствует давление 12,5 *см*, точке A — 4 *см* вод. столба.

Первому значению соответствует критическое капиллярное давление $P_C = 12{,}9\frac{\sigma}{R} = 15$ *см* вод. столба, второму $P_A = 4{,}1\frac{\sigma}{R} = 3{,}4$ *см* вод. столба. Для бисера были получены более близкие совпадения.

До точки A проникновение воздуха в процессе обезвоживания происходит только в отдельных местах, после чего начинается массовое проникновение воздуха в ячейки (поры в поверхностном слое имеют радиус, равный радиусу ромбоидальной ячейки при плотной укладке). При этом 80% воды можно удалить при приблизительно постоянном давлении 6—8 *см* водн. столба. В точке C канатное состояние жидкости заменяется стыковым (защемленная вода), что обнаруживается по резкому прекращению движения воды из-за разрыва пленки.

Пользуясь экспериментальной кривой $P=f(w)$, можно расчетным путем построить кривые распределения влажности по толщине слоя песка. Пусть влагосодержание поверхностного слоя песка, выраженное в процентах насыщения пор водой, равно $w_{\text{п}}$. Тогда по кривой $P=f(w)$ находим соответствующее давление $P_{\text{п}}$ (см. рис. 15). Так как тело пористое, то давление P_x на некоторой глубине x от поверхности равно:

$$P_x = P_{\text{п}} + x.$$

Далее по кривой $P=f(w)$ определим соответствующее влагосодержание w_x для данного слоя. В результате получим кривые распределения $w_x = F(x)$ по толщине слоя песка для различных значений $w_{\text{п}}$. Путем графического интегрирования можно найти среднее влагосодержание слоя песка, соответствующее данному распределению.

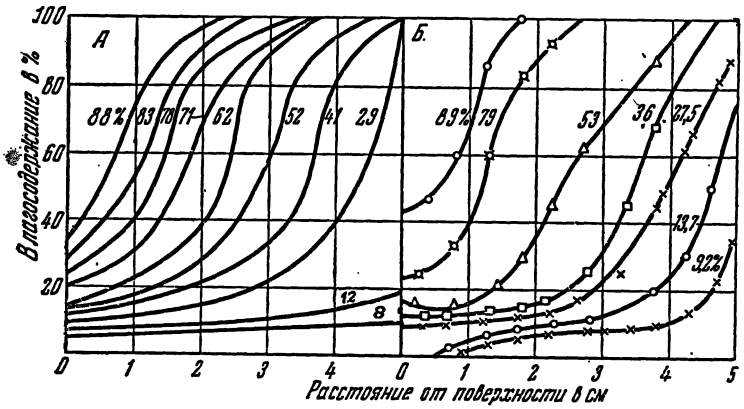


Рис. 16. Кривые распределения влагосодержания по толщине слоя песка высотой в 5,08 *см*:

А—кривые, построенные по формуле; *Б*—кривые, полученные при сушке песка.

Построенные таким способом кривые приведены на рис. 16, *А* для различного среднего влагосодержания от 8 до 88%. Рядом приведены (см. рис. 16, *Б*) кривые распределения влагосодержания, полученные опытным путем при сушке песка в слое толщины 5,08 *см*.

Из рис. 16 видно, что экспериментальные кривые распределения влагосодержания близки к теоретическим. Следовательно, основные теоретические положения о состоянии влаги в пористом теле подтверждаются опытами.

§ 3. Основные молекулярно-кинетические закономерности вещества, поглощенного в капиллярно-пористых телах

Капиллярно-пористые тела имеют поры различных размеров, поэтому перенос вещества и тепла в таких телах необходимо рассматривать с учетом величины радиуса капилляров. Молекулярный механизм переноса тепла и вещества в капиллярах тела зависит от отношения средней длины свободного пробега молекулы (l) к радиусу (r) капилляра. Если величина $\frac{l}{r} \ll 1$ (средняя длина свободного пробега молекулы значительно меньше радиуса капилляра), то перенос вещества в газообразном состоянии внутри капилляра можно рассматривать макроскопическим образом, как это делается в газодинамике. Такое рассмотрение становится, однако, неприменимым, если средняя длина свободного пробега сравнима по величине с радиусом капилляра. При нормальном барометрическом давлении 760 *мм* рт. столба и при температуре 15° С средняя длина свободного пробега молекулы воздуха равна $l = 0{,}64 \cdot 10^{-5}$ *см*, а молекулы водяного пара $0{,}42 \cdot 10^{-5}$ *см*. С повышением температуры средняя длина свободного пробега увеличивается прямо пропорционально абсолютной температуре.

а) Явления переноса в микрокапиллярах

Если радиус капилляров меньше 10^{-5} *см* ($r < 10^{-5}$ *см*), то закономерности переноса будут обусловлены молекулярным режимом. В этом случае ламинарное течение Пуазейля и закон диффузии Фика выполняться не будут. При наличии перепада давления молекулы газа в таких капиллярах движутся не отдельными слоями, а независимо друг от друга, постоянно сталкиваясь со стенками капилляра. При этом принимается, что происходит полная аккомодация газа, т. е. молекулы, отражаемые от каждого элемента поверхности капилляра, имеют такое же распределение скоростей, какое имели бы молекулы в пучке, входящем в капилляр из полости, содержащей газ при температуре, равной температуре тела. Другими словами, при полной аккомодации рассеиваемый от поверхности капилляра газ приходит в тепловое равновесие с телом. Молекулы газа будут проходить через капилляр независимо одна от другой, образуя «молекулярный пучок», в котором каждая молекула движется с той скоростью, какую она имела при входе в капилляр. Такое движение молекул газа называется кнудсеновским течением или эффузией. Число

молекул, выходящих из капилляра в единицу времени, равно числу соударений, которые имели бы место с поверхностью стенки, равной площади отверстия капилляра. Обычный статистический расчет приводит к соотношению

$$i = \frac{1}{\pi r^2}\frac{dM}{d\tau} = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}}\, r\frac{(P_1 - P_2)}{L}, \qquad (1.41)$$

где i — плотность потока вещества, т. е. количество газа, протекающего в единицу времени через единицу площади сечения капилляра, $P_1 - P_2$ — перепад давления на концах капилляра длиной L, R — универсальная газовая постоянная.

Таким образом, скорость течения $\left(\frac{dM}{d\tau}\right)$ прямо пропорциональна кубу радиуса капилляра, градиенту давления и обратно пропорциональна корню квадратному из абсолютной температуры газа.

Представляет интерес сравнить скорости течения газа при обычном молярном движении с рассматриваемым здесь случаем движения. Если газ мало сжимаемый (скорости течения газа незначительны), то плотность потока газа, определенная по известному соотношению Пуазейля, будет равна:

$$i = \frac{r^2\gamma}{8\eta}\frac{dP}{dx} = \frac{r^2}{8\nu}\left(\frac{P_1 - P_2}{L}\right), \qquad (1.42)$$

где $\nu = \frac{\eta}{\gamma}$ — коэффициент кинематической вязкости.

Сравнивая формулы (1.41) и (1.42), мы видим, что при молекулярном течении зависимость от радиуса становится менее значительной. Несмотря на это, скорость молекулярного течения значительно больше. Например, при градиенте давления 10 *мм* рт. столба/*см* и температуре 15°С интенсивность молекулярного течения воздуха через микрокапилляр радиуса $r = 10^{-6}$ *см* будет равна $0{,}49 \cdot 10^{-6}\ \frac{г}{см^2 сек}$. Если бы течение было молярным, то при этих условиях интенсивность течения была бы равна $i = 0{,}12 \cdot 10^{-7}\ \frac{г}{см^2 сек}$, т. е. в 40 раз меньше.

Таким образом, в микрокапилляре не может образоваться аэродинамический поток ни ламинарного, ни турбулентного характера. Под влиянием разности давлениий газ не может перемещаться целыми объемами, а будет перемещаться только под влиянием теплового движения молекул.

Если в капилляре имеется смесь газов (например, воздуха и пара) и движение молекул обоих газов будет попрежнему происходить независимо друг от друга, то диффузионный перенос, обусловленный разностью парциальных давлений, будет отсутствовать. Соотношение (1.41) остается в силе, но вместо $(P_1 - P_2)$ надо брать разность парциальных давлений.

Иные закономерности имеют место в микрокапиллярных системах при наличии разности температур. Известно, что если соединить два сосуда трубкой ($r \gg l$), то в сосудах устанавливается равновесие независимо от разности температур газа в этих сосудах. Рассмотрим этот случай подробно (рис. 17).

Столбик газа, отмеченный на рисунке пунктирными линиями, в результате большого числа столкновений молекул будет находиться в равновесии, ибо средний импульс за единицу времени, приходящийся на единицу площади сечения трубки, со стороны сосуда A будет уравновешиваться встречным импульсом, приходящимся со стороны сосуда B. Совершенно иначе будет происходить в микрокапиллярной трубке ($r \ll l$). В этом случае молекулы сталкиваются преимущественно со стенками капилляра, и следовательно, будут иметь место два встречных потока молекул, проходящих навстречу друг другу. Поэтому в установившемся состоянии число уходящих из каждого сосуда молекул будет равно числу молекул, попадающих в этот сосуд через отверстие капилляра. Условием механического равновесия будет не равенство импульсов, как было раньше, а равенство числа молекул потока. Число попадающих в отверстие молекул зависит от числа ударов молекул, приходящихся на единицу площади. Число ударов пропорционально числу частиц в единице объема и средней скорости теплового движения молекул, т. е. произведению $\gamma\sqrt{T}$, где γ — плотность газа. Таким образом, в состоянии равновесия имеет место равенство

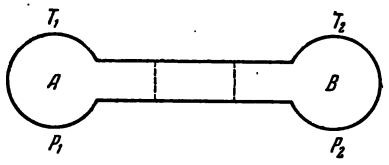


Рис. 17. Равновесие газа в сосудах, соединенных капиллярной трубкой, при наличии разности температур; $T_1 > T_2$; $p_1 > p_2$.

$$\gamma_1\sqrt{T_1} = \gamma_2\sqrt{T_2}. \tag{1.43}$$

Так как давление газа пропорционально произведению плотности на абсолютную температуру $\left(P = \frac{1}{\mu}\gamma RT\right)$, то из равенства (1.43) получаем:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{\gamma_1 T_1}{\gamma_2 T_2} = \frac{\sqrt{T_1}}{\sqrt{T_2}}, \tag{1.44}$$

т. е. в сосудах, сообщающихся через микрокапиллярную трубку, давления не равны, а пропорциональны корням квадратным из абсолютных температур этих сосудов. Соотношение (1.44) можно получить непосредственно из (1.41). Действительно, если число молекул во встречных потоках газа внутри капилляра одинаково, то плотности потоков равны ($i_1 = i_2$), а следовательно, должны быть равны и отношения

$$\frac{P_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{P_2}{\sqrt{T_2}}. \tag{1.45}$$

Таким образом, если при разности температур в капиллярно-пористом теле будут иметься одинаковые давления, то газ будет перетекать к местам с более высокой температурой. Этот замечательный результат неоднократно проверялся на опыте. Экспериментальная установка состоит из двух камер, которые соединены между собой капиллярно-пористой пластинкой (рис. 18). Одна камера нагревается, а другая охлаждается при помощи специального нагревателя и холодильника. Давление в камерах измеряется при помощи обычного манометра. При установившемся тепловом состоянии давление больше в горячей камере, так как газ через пористую пластинку перетекает в направлении против потока тепла (в горячую камеру) до тех пор, пока давление в ней соответственно не повысится. Если открыть кран (рис. 18) и дать давлениям выравняться, то по его закрытии через некоторое время снова устанавливается разность давлений.

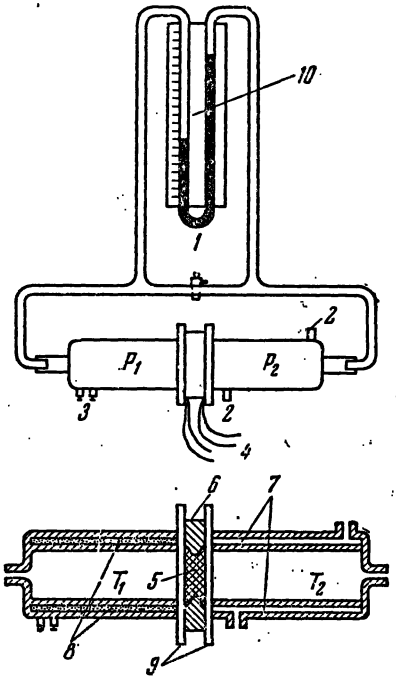


Рис. 18. Схема экспериментальной установки по исследованию молекулярного течения газа в капиллярно-пористых телах. Условные обозначения:

1—перекрывающий кран, *2*—патрубки для воды, *3*—входные клеммы электронагревателя, *4*—термопары для измерения температурного перепада в пластинке, *5*—пористая пластинка, *6*—резиновое кольцо, *7*—рубашка для водяного охлаждения, *8*—электронагреватель, *9*—зажимные фланцы, *10*—дифференциальный манометр.

Результаты экспериментов для некоторых пористых тел приведены в табл. 5.

Из рассмотрения табл. 5 видно, что при одном и том же перепаде температур ΔT разность давлений ΔP зависит от пористости тела. Это происходит потому, что разность давлений, определяемая соотношением (1.44), уменьшается благодаря наличию молярного движения газа по макрокапиллярам и порам тела из горячей камеры в холодную. Соотношение между микро- и макрокапиллярами и определяет наблюдаемую в опыте разность давлений.

В заключение приведем формулу для переноса газа внутри капиллярной трубки ($r \ll l$) при наличии перепада давления и температуры вдоль трубки. Если при столкновении молекул со стенками капилляра имеет место полная аккомодация, то плотность потока газа i равна:

$$i = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\mu}{2\pi R}}\left(\frac{P_2}{\sqrt{T_2}} - \frac{P_1}{\sqrt{T_1}}\right)\frac{r}{L}. \qquad (1.46)$$

Таблица 5

Молекулярное течение газа в капиллярно-пористых телах

Материал	t_1 °C	t_2 °C	L *мм*	ΔP *мм* вод. ст.
Диатомовая пластинка (сухая)	51	21	15	18
	49	24	15	15
	39	21	15	10
	34	22	15	6
Древесина (сухая)	45	21	22	3
	51	30	22	2
	48	30	22	1
Глина (влажная)	41	38	16	5,6
	58	43	25	12,5
	65	53	22	13,5

Когда давление газа поддерживается постоянным ($P_1 = P_2 = P$), то плотность потока газа, вызванного перепадом температуры $\Delta t = T_1 - T_2$, будет в первом приближении прямо пропорциональна температурному градиенту $\frac{\Delta t}{L}$:

$$i = \frac{8}{3}\sqrt{\frac{\mu}{2\pi R}}\left(\frac{rP}{T_2\sqrt{T_1} + T_1\sqrt{T_2}}\right)\frac{\Delta t}{L}, \qquad (1.47)$$

где величина

$$\left(\frac{1}{T_2\sqrt{T_1} + T_1\sqrt{T_2}}\right)$$

изменяется значительно меньше, чем ΔT.

Формулу (1.46) можно применить и к системе микрокапилляров (капиллярно-пористое тело). Однако в этом случае вместо радиуса капилляра r мы должны пользоваться величиной ξ, пропорциональной среднему радиусу и зависящей от дифференциальной кривой распределения пор. Эту постоянную ξ, характерную для данного капиллярно-пористого тела, можно назвать коэффициентом молекулярного течения газа.

Перенос тепла между стенками капилляра можно приближенно определить по обычным формулам теплопроводности с единственным исправлением: вместо средней длины свободного пробега молекулы в выражении для коэффициента теплопроводности надо взять диаметр капилляра ($l = 2r$). Таким образом, коэффициент теплопроводности для газа, находящегося в микрокапилляре, равен:

$$\lambda = \frac{1}{3}\bar{u}2r\gamma c_v = 2r\,c_v\sqrt{\frac{\mu}{3RT}}P, \qquad (1.48)$$

где c_v — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме.

Коэффициент теплопроводности газа в таком капилляре пропорционален давлению в противоположность теплопроводности газа в обычных условиях.

В наших условиях коэффициент λ не является, следовательно, физической постоянной данного газа, а зависит от размера капилляра.

б) Явления переноса в макрокапиллярах

Если величина $\frac{l}{r}$ не очень мала по сравнению с единицей, то в обычные формулы переноса тепла и вещества необходимо ввести соответствующие поправки. Поправочные члены в основном уравнении кондуктивного переноса тепла (закон Фурье) крайне малы [38]. Некоторые изменения происходят в граничных условиях. В процессах теплообмена между газом и стенкой твердого тела чаще всего принимается равенство температур стенки и пристеночного газа. Это равенство имеет место тогда, когда только среднюю длину свободного пробега молекулы можно считать величиной достаточно малой по сравнению с размерами сосуда. Если длина свободного пробега молекулы сравнима с размерами тела (разреженные газы или полость капилляра), то имеет место скачок температуры между стенкой капилляра и пристеночным газом. Истинный скачок температуры определить трудно. Можно ввести условный скачок температуры (δt), определяемый следующим образом. Вблизи стенки на расстояниях n, по нормали к ней, большей, чем l, распределение температуры можно принять линейным (рис. 19). Если продолжить прямую до пересечения со стенкой капилляра, то получим условный скачок температуры δt:

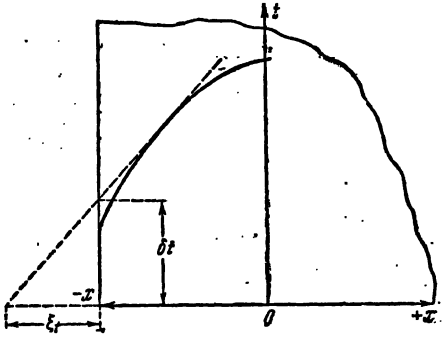


Рис. 19. Распределение температуры газа внутри капиллярной трубки.

$$\delta t = -\xi_t \frac{\partial t}{\partial x}, \tag{1.49}$$

где ξ_t — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом температурного скачка. Как видно из рис. 19, этот коэффициент численно равен отрезку, отсекаемому продолжением прямой на оси абсцисс. Распределение температуры при наличии температурного скачка такое же, какое оно было бы и при отсутствии скачка, если только радиус капилляра увеличить на расстояние ξ_t.

Если температура повышается в направлении от стенки к газу, то температура пристеночного газа выше температуры стенки. Коэффициент ξ_t имеет размерность длины, причем его величина порядка

средней длины свободного пробега молекулы ($\xi_t \approx l$). Поэтому для капиллярной трубки, радиус которой больше l (макрокапилляры), имеет место небольшой скачок температуры, а распределение последней у стенки не следует закону прямой. Чтобы воспользоваться обычными граничными условиями теплообмена между газом и стенкой капилляра (линейный закон распределения температуры вблизи стенок капилляра), надо увеличить радиус капилляра на величину ξ_t, т. е. вместо r взять величину $(r+\xi_t)$. Очевидно, эта поправка становится ощутимой, если r не слишком велико по сравнению с ξ_t.

Совершенно аналогичное явление происходит на границе между твердой стенкой капилляра и движущимся газом. Вместо того, чтобы полностью «прилипать» к стенке капилляра, газ вблизи стенки сохраняет некоторую конечную, хотя и малую, скорость. Скорость скольжения v_c равна:

$$v_c = -\xi_v \frac{\partial v}{\partial x}, \qquad (1.50)$$

где v — скорость газа в направлении длины капилляра вблизи его стенки, ξ_v — коэффициент скольжения, который может быть определен аналогично ξ_t.

Скорость скольжения v_c является скоростью, экстраполированной в предположении постоянства градиента $\frac{\partial v}{\partial x}$ в слое газа вблизи стенки. К величине v_c относятся те же замечания, которые были сделаны по поводу температурного скачка. Величина ξ_v имеет тот же порядок, что и ξ_t ($\xi_v \approx \xi_t \approx l$). Поэтому в качестве поправки на линейный закон распределения скорости необходимо вместо r взять величину $(r+\xi_v)$. Скачок температуры и скорость вязкого скольжения — величины первого порядка относительно $\frac{l}{r}$.

В макрокапиллярах при наличии градиента температуры по длине капилляра имеет место макроскопическое движение пристеночного слоя газа в направлении температурного градиента (от холодного конца к горячему) аналогично молекулярному течению в микрокапиллярах. Если концы капилляра закрыты или сообщаются через другие капилляры, то возникает циркуляция газа в такой замкнутой системе.

Явление движения пристеночного газа вдоль неравномерно нагретой стенки в направлении, противоположном потоку тепла, называется тепловым скольжением.

Сущность теплового скольжения газа состоит в следующем. Пусть мы имеем неравномерно нагретую стенку твердого тела ($t_1 > t_2$). Соударяющиеся со стенкой молекулы газа передают ей некоторый импульс, который можно разложить на нормальную и тангенциальную составляющие импульса. Тангенциальный импульс (импульс в направлении стенки) будет тем больше, чем больше первоначальный импульс молекулы, соударяющейся со стенкой. Передаваемый импульс равен

изменению количества движения молекулы. Поэтому молекулы, приходящие из более нагретых мест газа, обладают в среднем бо́льшим импульсом, чем молекулы, приходящие из менее нагретых мест (на рис. 20 падающие справа налево). От неравномерно нагретого покоящегося газа к стенке будет передаваться некоторый средний результирующий тангенциальный импульс слева направо. По третьему закону Ньютона от стенки тела к пристеночному газу будет передаваться тангенциальный импульс, равный по величине, но противоположно направленный. Следовательно, слой газа вблизи стенки приходит в молекулярное макроскопическое движение по направлению от холодных мест к горячим. При рассмотрении теплового скольжения мы пренебрегали эффектами температурного скачка и вязкого скольжения, рассмотренными выше, так как они приведут здесь к величинам высших порядков малости [38]. Скорость теплового скольжения (v_c) в первом приближении прямо пропорциональна температурному градиенту вдоль стенки тела:

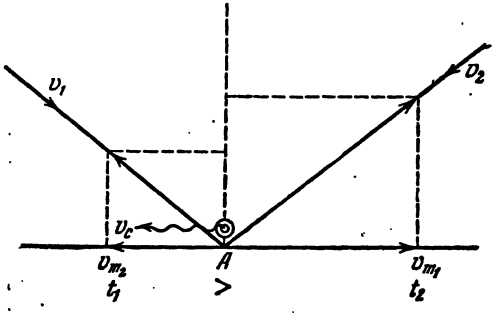


Рис. 20. Тепловое скольжение газа вблизи неравномерно нагретой поверхности твердого тела.

$$v_c = K_c \frac{\partial t}{\partial x}, \qquad (1.51)$$

где K — коэффициент теплового скольжения.

Приближенный вывод дает следующее выражение для коэффициента теплового скольжения:

$$K_c = \frac{3}{2}\frac{lR}{\mu u} = \frac{3}{2}\frac{D}{T}, \qquad (1.52)$$

где D — коэффициент диффузии газа (см. гл. VII).

Коэффициент диффузии прямо пропорционален квадрату абсолютной температуры и обратно пропорционален давлению. Поэтому в разреженных газах тепловое скольжение становится весьма заметным. Хотя при обычных давлениях скорость теплового скольжения мала, но она существенным образом влияет на диффузионный перенос пара в макрокапиллярах, так как скорость диффузионного переноса вещества сравнима со скоростью теплового скольжения.

Например, при градиенте температуры $10\frac{град}{см}$ скорость теплового скольжения равна:

$$v_c = K_c \frac{\partial t}{\partial x} = \frac{3 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 0{,}7 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 29 \cdot 48 \cdot 10^3} \cdot 10 = 0{,}62 \cdot 10^{-2}\frac{см}{сек},$$

где средняя длина свободного пробега молекулы воздуха при температуре 40° принята равной $0{,}7 \cdot 10^{-5}$ *см*, а средняя скорость $u = 48 \cdot 10^3$ *см/сек*.

Плотность потока воздуха, соответствующая этой скорости, будет величиной порядка

$$i_в = \gamma_в v_c = 1{,}13 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}62 \cdot 10^{-2} = 0{,}7 \cdot 10^{-5} \frac{г}{см^2 \cdot сек} = 0{,}25 \frac{кг}{м^2 \cdot час},$$

где $\gamma_в$ (плотность воздуха) равна $1{,}13 \cdot 10^{-3}$ *г/см*^{3}.

Такие интенсивности переноса вещества имеют место при сушке влажных тел.

Поэтому при значительных температурных градиентах тепловое скольжение влажного воздуха в макрокапиллярах необходимо учитывать в общем переносе тепла и вещества.

Рассмотрим это явление более подробно применительно к движению газа в макрокапиллярах ($r > 10^{-5}$ *см*).

Пусть мы имеем два сосуда, содержащих газ при различных температурах $t_1 > t_2$ и соединенных между собой капиллярной трубкой. По длине трубки существует температурный перепад.

Вследствие теплового скольжения пристеночный газ движется (справа налево; рис 21) в направлении против потока тепла, в результате чего появляется разность давлений. Эта разность давлений

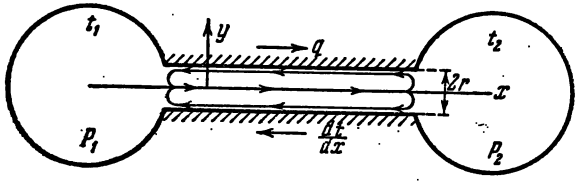


Рис. 21. Схема циркуляции газа в капиллярной трубке при наличии градиента температуры.

вызывает движение газа вдоль оси трубки (слева направо). Так как твердые стенки капиллярной трубки обладают большой теплоемкостью, то скорость движения молекул и количество молекул в единице объема можно считать постоянными в данном сечении трубки. Поэтому скорость теплового скольжения у стенок трубки вдоль оси y (радиальная координата) будет одинакова. Скорость же движения газа вдоль оси трубки, определяемая перепадом давления, вследствие наличия ламинарного течения будет различна в различных слоях, т. е. будет функцией радиальной координаты y.

Скорость движения газа v внутри трубки в стационарном состоянии равна:

$$v = -\frac{1}{4\eta}\frac{dP}{dx}(r^2 - y^2) + K_c \frac{dt}{dx}. \qquad (1.53)$$

Количество газа, протекающего через сечение капиллярной трубки, в единицу времени $\left(\frac{dM}{d\tau}\right)$ равно:

$$\frac{dM}{d\tau} = -\frac{\pi r^4 \gamma}{8\eta}\frac{dP}{dx} + \pi r^2 \gamma K_0 \frac{dt}{dx}. \qquad (1.54)$$

В стационарном состоянии обмен газа между сосудами прекратится, и в трубке будет происходить стационарная циркуляция, схематически изображенная на рис. 21.

Тогда перепад давления на концах трубки будет равен:

$$P_1 - P_2 = \frac{8\eta}{r^2} K_0 (t_1 - t_2). \qquad (1.55)$$

Так как коэффициенты K_0 и η — величины малые, то для обычных некапиллярных трубок перепад давления тоже очень мал. Поэтому в сообщающихся сосудах давления практически одинаковы ($P_1 = P_2$) независимо от перепада температуры. В капиллярных трубках, наоборот, этот перепад давления становится заметным, и скорость теплового скольжения будет оказывать влияние на перенос вещества.

Как показывают расчеты по формуле (1.55), перепад давления на единицу длины капиллярной трубки радиуса $r = 10^{-4}$ *см* будет порядка 0,6—1,0 *мм* рт. столба в зависимости от температуры.

При этом необходимо отметить, что все приведенные выше соотношения справедливы для молекулярно-вязкостного режима течения (соударение молекул между собой является решающим), т. е. когда имеет место молярное движение газа в целом.

Распределение скоростей по сечению трубки имеет вид

$$v = K_0\left(\frac{2y^2}{r^2} - 1\right)\frac{dt}{dx}. \qquad (1.56)$$

Вдоль стенок трубки ($y = r$, $v > 0$) газ течет в направлении градиента температуры, т. е. против потока тепла, а вблизи оси трубки ($y = 0$, $v < 0$) — в направлении потока тепла. На расстоянии $0{,}7r\left(y_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} r\right)$ от оси трубки скорость равна нулю, т. е. поверхность нулевой скорости расположена ближе к стенке трубки. Если имеем бинарную смесь, то в результате термодиффузии легкий газ будет стремиться диффундировать против потока тепла, а тяжелый газ — по направлению потока тепла. Эта термодиффузия будет усилена циркуляцией смеси газа в капиллярной трубке. В результате левый сосуд обогащается легким газом, а правый — тяжелым газом.

Если взять две капиллярные трубки разного радиуса и соединить их концами, то при наличии температурного градиента по длине трубок возникает циркуляция по схеме, изображенной на рис. 22.

В более широкой трубке газ течет в направлении потока тепла, а в более узкой трубке — против потока тепла (в направлении температурного градиента).

Количество циркулирующего газа в единицу времени $\left(\frac{dM}{d\tau}\right)$ равно:

$$\frac{dM}{d\tau} = K_0 \gamma \pi (r_1^2 - r_2^2) \frac{r_1^2 r_2^2}{L_1 r_2^4 + L_2 r_1^4} (t_1 - t_2). \qquad (1.57)$$

Циркуляция влажного воздуха в такой капиллярной системе усиливает термодиффузионное разделение водяного пара (легкий газ $\mu_п = 18$)

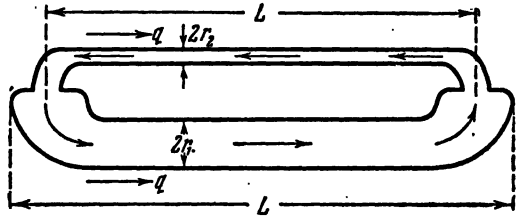


Рис. 22. Схема циркуляции газа в сообщающихся капиллярных трубках, вызванная тепловым скольжением.

и воздуха (тяжелый газ $\mu_в = 29$). Более нагретые концы капилляров обогащаются водяным паром, а менее нагретые концы — воздухом.

В капиллярно-пористом теле имеются поры значительного размера (порядка $10^{-2} - 10^{-1}$ *см*), которые определяют перенос тепла и вещества в теле. Поэтому кратко остановимся на схеме циркуляции газа в таких макропорах.

в) Циркуляция газа в пористых телах

В процессах нагревания и охлаждения в замкнутых макропорах возникает циркуляция заключенного в них газа, обусловленная естественной конвекцией.

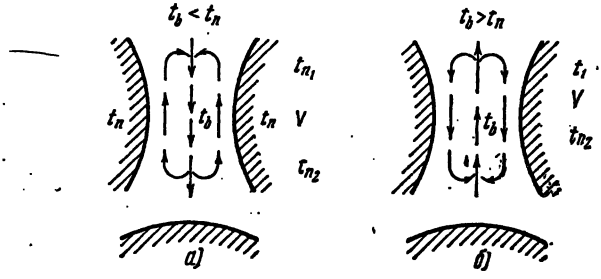


Рис. 23. Простейшая схема циркуляции газа в макропорах, обусловленная естественной конвекцией.

Циркуляция газа в таких небольших ограниченных пространствах очень сложна и до сих пор не изучена. В простейших случаях

в качестве первого приближения можно представить следующие схемы: 1) если температура газа меньше температуры стенки поры, то у стенки газ движется вверх, а в центре — вниз (рис. 23, *а*); 2) если температура газа выше температуры стенки поры, то газ в центре движется вверх, а у стенки — вниз (рис. 23, *б*). Скорость циркуляции зависит от температурного перепада и от радиуса поры. С увеличением радиуса поры скорость циркуляции возрастает, и конвективный теплообмен между газом и стенками пор становится ощутимым. В качестве упрощенной схемы для расчета теплообмена в таком пористом теле вводят понятие условного коэффициента теплопроводности, который характеризует суммарный перенос тепла теплопроводностью и конвекцией.

§ 4. Гигротермическое равновесное состояние капиллярно-пористых коллоидных тел

Капиллярно-пористые коллоидные тела в различных технологических процессах производства, в условиях эксплоатации и длительного хранения подвергаются воздействию тепла, пара и жидкости. Наибольший интерес для практики представляют воздействие тепла и воды (гидротермическая обработка) и воздействие тепла и водяного пара (гигротермическая обработка). В данном параграфе мы рассмотрим гигротермическое равновесное состояние тела, т. е. состояние равновесия тела с окружающим влажным воздухом.

Исследование равновесного состояния тела представляет особый интерес для изучения проблемы связывания воды с коллоидными капиллярно-пористыми телами. В состоянии равновесия с окружающим влажным воздухом температура тела равна температуре воздуха, а давление пара воды в материале ($p_м$) равно парциальному давлению водяного пара в воздухе $p_п$ (молекулярное равновесие). Влагосодержание коллоидного капиллярно-пористого тела приобретает некоторое постоянное значение, называемое равновесным удельным массосодержанием или равновесной влажностью.

Равновесная влажность материала зависит от температуры, влажности окружающего воздуха и от способа достижения равновесия. Если материал в процессе установления равновесия отдавал влагу, то равновесие было достигнуто путем десорбции или сушки, если же поглощал влагу, то равновесное состояние наступило путем сорбции или увлажнения*). Обычно содержание водяного пара в воздухе характеризуют относительной влажностью воздуха (φ), равной отношению концентрации водяного пара $\omega_п$ (количество водяного пара в единице объема влажного воздуха) к максимальной концентра-

*) Сушка и увлажнение — понятия более общие; они включают в себя десорбцию и сорбцию как часть процесса сушки и увлажнения.

ции $\omega_{макс}$ при той же температуре и при данном барометрическом давлении

$$\varphi = \frac{\omega_п}{\omega_{макс}}. \tag{1.58}$$

При температуре, меньшей 100°, и нормальном барометрическом давлении $\omega_{макс} = \gamma_н$, где $\gamma_н$ — плотность насыщенного пара при данной температуре.

Если в качестве первого приближения считать применимым для пара уравнение Менделеева-Клапейрона, то относительная влажность воздуха будет равна отношению парциального давления пара ($p_п$) в воздухе к давлению насыщенного пара ($p_н$) при данной температуре, т. е.

$$\varphi = \frac{p_п}{p_н}. \tag{1.59}$$

В состоянии гигротермического равновесия относительная влажность воздуха равна отношению давления пара материала $p_м$ к давлению пара жидкости $p_ж$, так как $p_п = p_м$ (давление насыщенного пара жидкости есть давление пара, находящегося в термическом и молекулярном равновесии со своей жидкостью $p_н = p_ж$).

Следовательно, в состоянии равновесия

$$\varphi = \frac{p_п}{p_н} = \frac{p_м}{p_н} = \frac{p_м}{p_ж}. \tag{1.60}$$

Изменяя относительную влажность воздуха при постоянной температуре, можно получить зависимость между массосодержанием (влажностью) и давлением пара в материале в виде некоторой кривой, называемой изотермой. Если равновесие было достигнуто путем сорбции, то изотерма называется изотермой сорбции, если же равновесие достигнуто десорбцией, то изотермой десорбции.

В состоянии равновесия влажность тела одинакова во всем его объеме, что было подтверждено экспериментами; средняя интегральная влажность (W) равна влажности в любой точке тела (U).

Материалы, у которых равновесная влажность значительна, обычно называют гигроскопическими материалами, а равновесную влажность — гигроскопической влажностью *).

а) Изотермы коллоидных тел

Как было указано, коллоидные тела разделяются на неограниченно набухающие и ограниченно набухающие. Тела первой категории дают изотермы сорбции, не пересекающиеся с прямой $\varphi = 1$ (давление пара

*) В сушильной технике под гигроскопической влажностью понимают максимальную сорбционную влажность материала, т. е. равновесную влажность, соответствующую $\varphi = 1$.

над чистой водой), а изотермы сорбции тел второй категории пересекают линию $\varphi = 1$ (рис. 24). Равновесная влажность, соответствующая $\varphi = 1$, называется максимальным сорбционным массосодержанием или максимальной гигроскопической влажностью. Эта величина, как

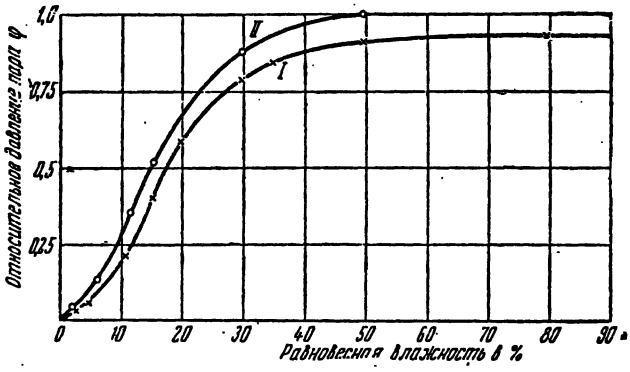


Рис. 24. Изотермы сорбции коллоидных тел:

1) неограниченно набухающего (гуммиарабик)—кривая *I* и 2) ограниченно набухающего (желатина)—кривая *II*.

будет показано ниже, является основной характеристикой гигротермических свойств тела и может быть определена не только путем сорбции, но и путем десорбции.

Максимальная гигроскопическая влажность значительно меньше максимальной влажности тела, которую оно может приобрести при поглощении воды (намокаемость тела). Например, для желатины максимальная гигроскопическая влажность равна 50%, а влажность намокания — порядка 1000—2000% в зависимости от температуры. Такая разница между гигротермическим и гидротермическим поглощениями влаги объясняется видом связи ее с коллоидным телом. В коллоидном теле влага в основном связана физико-химически (адсорбционное и осмотическое поглощение), причем здесь она преимущественно поглощается адсорбционно. Например, для желатины гидратационная влажность (связанная влага) и максимальная гигроскопическая влажность совпадают и равны 50% (данные З. Винецкой [10] и Позняка [26]).

Это подтверждается также опытами по измерению давления набухания. По данным С. М. Липатова давление набухания желатины при влажности 48%, близкой к максимальной гигроскопической, незначительно и равно 520 $Г/см^2$, тогда как согласно соотношению (1.7) этому давлению влажности будет соответствовать относительная упругость пара желатины $\varphi = 0{,}9996$, т. е. практически равная величине $\varphi = 1$.

Во время взаимодействия коллоидного тела с окружающим влажным воздухом мы имеем поверхность раздела твердое тело — пленка — пар. При погружении тела в жидкость происходит замена этой поверхности раздела поверхностью твердое тело — жидкость в объеме.

Химический потенциал адсорбированного вещества в обоих этих случаях одинаков, но поверхностное натяжение и поверхностная плотность различны. Дополнительное уменьшение свободной энергии при погружении тела в жидкость с максимальной гигроскопической влажностью равно изменению поверхностного натяжения, т. е.

$$\sigma_1 - \sigma_2 = \sigma_3 \cos\theta, \qquad (1.61)$$

где σ_1 — коэффициент поверхностного натяжения в системе твердое тело — пленка — пар, σ_2 — коэффициент поверхностного натяжения в системе твердое тело — жидкость, σ_3 — коэффициент поверхностного натяжения чистой жидкости.

Таким образом, при непосредственном соприкосновении с жидкостью тело дополнительно поглощает ее. Основной причиной значительного поглощения жидкости является ее проникновение за счет осмотического давления.

Согласно теории С. М. Липатова для осмотического поглощения необходима разность осмотических давлений раствора фракции низкого молекулярного веса вне и внутри клетки. В процессе сорбции на поверхности клетки образуется сольватный слой воды, достаточно прочно связанный адсорбционными силами со стенкой клетки. Растворимость фракции желатины низкого молекулярного веса в таком слое мала. Поэтому разность концентраций растворимой фракции желатины внутри и на внешней поверхности клетки незначительна, что и приводит к ничтожно малому осмотическому поглощению.

Если тело погрузить в жидкость, то концентрация растворимой фракции на внешней поверхности клетки резко уменьшится за счет перехода последней в растворитель. Тогда будет происходить дальнейшее осмотическое поглощение жидкости внутри клетки до тех пор, пока упругость стенок клетки тела не уравновесит разницу осмотических давлений (тело приобретает максимальную влажность).

Адсорбционную связь влаги, которая поглощается коллоидным телом путем сорбции, подтверждают исследования изотерм сорбции и десорбции для самых различных коллоидных тел. На рис. 25 приведены изотермы сорбции и десорбции крахмала по данным Раковского [70] и коллогена по данным С. И. Соколова [75]. Анализ изотермы сорбции крахмала показывает, что она тождественна изотерме относительная упругость пара раствора — процентное содержание воды в серной кислоте, а именно для любых значений φ имеет место постоянство отношения

$$\frac{C - 15{,}4}{U_p},$$

где C — процентное содержание воды в растворе серной кислоты, U_p — равновесная влажность крахмала в процентах, 15,4 — процентное содержание воды в гидрате $H_2SO_4 \cdot H_2O$.

Из рис. 24 и 25 видно, что изотермы сорбции и десорбции имеют S-образный вид. Вначале кривая обращена выпуклостью к оси абсцисс (ось влажности), а потом — к оси ординат (ось относительного давления). Из теории адсорбции известно, что классическая изотерма адсорбции, соответствующая мономолекулярной адсорбции, имеет параболический вид, причем кривая обращена выпуклостью к оси влажности, тогда как изотерма полимолекулярной адсорбции обращена

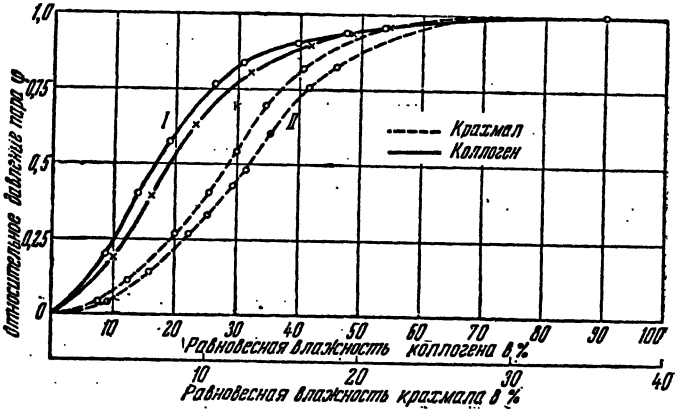


Рис. 25. Изотермы сорбции и десорбции коллоидных тел (коллогена — кривая *I*, крахмала — кривая *II*).

выпуклостью к оси относительного давления. Следовательно, на первоначальном участке изотермы примерно до $\varphi = 0{,}1$ мы имеем мономолекулярную адсорбцию, а на остальном участке изотермы — полимолекулярную адсорбцию. Таким образом, влага, поглощаемая коллоидным телом из влажного воздуха, адсорбируется на внешних и внутренних поверхностях коллоидных частиц, образуя полимолекулярные слои жидкости. Как видно из рис. 24 и 25, изотермы сорбции и десорбции не совпадают между собой за исключением двух крайних точек при $\varphi = 0$ и при $\varphi = 1$. Это несовпадение изотерм сорбции и десорбции носит название сорбционного гистерезиса. Изотерма сорбции в системе координат (φ, U) лежит несколько выше, чем изотерма десорбции. Поэтому равновесная влажность, определяемая из изотермы сорбции, всегда меньше, чем из изотермы десорбции для одной и той же относительной влажности воздуха φ. Наибольшее расхождение между изотермами сорбции и десорбции мы имеем на участке φ от 0,3 до 0,8.

Теории, удовлетворительно объясняющей гистерезис сорбции коллоидных тел, до сих пор нет. Одна из гипотез состоит в том,

что гигротермическое равновесие наступает медленно, и поэтому наблюдаемое равновесие не является истинным. Таким образом, в процессе сорбции мы получаем равновесную влажность, несколько бо́льшую истинной, а в процессе десорбции — наоборот, несколько меньшую. Согласно этой гипотезе изменением постановки опыта гистерезис уничтожен быть не может.

б) Изотермы капиллярно-пористых тел

Изотермы сорбции и десорбции типичного капиллярно-пористого тела (силикагеля) паров различных жидкостей: воды, спирта и бензола, приведены на рис. 26.

Из рис. 26 видно, что изотермы сорбции и десорбции этих веществ в отличие от изотерм коллоидных тел совпадают не в двух точках, а в интервалах φ от 0 до 0,2—0,4 и от 0,7—0,9 до 1,0 в зависимости от рода жидкости. На этих участках процессы сорбции и десорбции обратимы. Необратимость имеет место только на среднем участке φ. Первоначальный обратимый участок (малые φ) соответствует адсорбции пара на стенках микро- и макрокапилляров. На необратимом участке (средние значения φ) происходит капиллярная конденсация. Если бы капилляры были одинакового размера, то изотермы были бы параллельны оси абсцисс (капилляры заполнялись бы жидкостью, увеличивая массосодержание тела при одном и том же давлении). При равновесной влажности силикагеля около 52% давление пара резко возрастает (кривые круто поднимаются вверх до пересечения с прямыми $\varphi = 1$). Этот участок изотермы характерен только для капиллярно-пористых тел. Здесь происходит интенсивная капиллярная конденсация в наиболее крупных микрокапиллярах вплоть до капилляров среднего радиуса порядка 10^{-5} *см*.

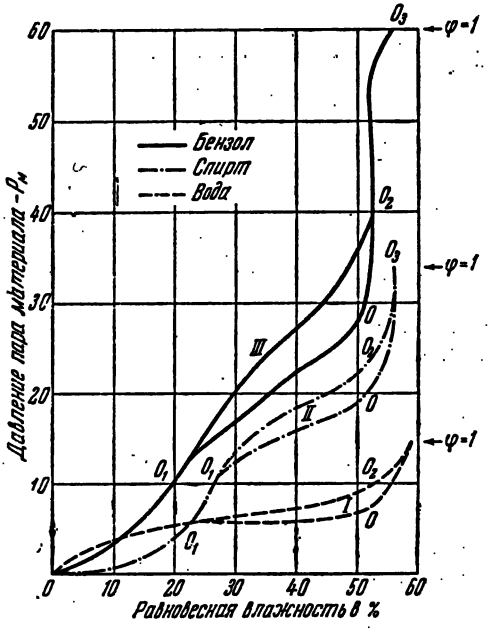


Рис. 26. Изотермы сорбции и десорбции силикагеля паров разных жидкостей:

кривые *I*—воды, кривые *II*—спирта (C_2H_5OH) и кривые *III*—бензола (C_6H_6). Стрелками обозначено давление насыщенного пара жидкости ($\varphi=1$).

С целью уточнения интервала относительной влажности воздуха, в котором происходит массовая капиллярная конденсация, Ю. Л. Кавказовым [26] были поставлены специальные опыты по сорбции водяного пара различными пористыми телами. Результаты опытов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Равновесная влажность некоторых пористых тел

Образцы пористых тел	Равновесная влажность тела в %			
	$\varphi = 85$	$\varphi = 90$	$\varphi = 93$	$\varphi = 96$
Стеклянные капилляры .	0,2	0,3	0,5	14,5
Пемза	0,3	0,4	0,5	4,0
Кирпич обожженный . .	0,2	0,3	0,8	3,2
Губка (белковое вещество спонгин)	43,8	47,4	44,3	129,3
Сырье кожи (голье) . .	24,3	29,2	23,7	55,2

Из табл. 6 видно, что массовая капиллярная конденсация наступает при $\varphi = 96\%$, что соответствует согласно формуле Томсона среднему радиусу капилляров $0{,}26 \cdot 10^{-5}$ *см* [см. соотношение (1.17)].

При вычислении среднего радиуса капилляра необходимо учитывать адсорбцию пара на стенках капилляра. В случае полного смачивания заполнение микрокапилляров может происходить в результате слияния адсорбированных пленок ожиженного пара. Соотношение (1.17) можно написать так:

$$\bar{r} = \frac{2\sigma \cos\theta \gamma_{\text{п}}}{\gamma_{\text{ж}} p_{\text{н}} \ln\left(\frac{1}{\varphi}\right)}. \qquad (1.62)$$

При сорбции пара стенки капилляров содержат слой адсорбированного воздуха, следствием чего является неполное смачивание ($\cos\theta < 1$). При обратном процессе (десорбция) смачивание полное ($\cos\theta = 1$). Следовательно, одной и той же относительной влажности φ в случае десорбции будет соответствовать большее значение $\bar{r}$, чем при сорбции [см. соотношение (1.17)], т. е. равновесная влажность при десорбции будет больше, чем при сорбции.

Таким образом, сорбционный гистерезис объясняется неполным смачиванием стенок капилляров при сорбции и, значит, может быть уничтожен, если равновесие будет происходить в отсутствии воздуха. Эксперименты подтверждают этот вывод. Сорбционный гистерезис исчезает при проведении опытов в высоком вакууме. С другой стороны, сорбционный гистерезис объясняется запаздыванием образования мениска в сквозных порах. Стенки сквозной поры постепенно покрываются слоем ожиженного пара, но мениска не образуется до тех пор,

лока адсорбированная пленка не сделается настолько толстой, чтобы запереть пору в самом узком месте. Тогда капилляры заполняются конденсированным паром, и к моменту насыщения все микропоры становятся заполненными жидкостью.

По формуле Томсона при полном насыщении все капилляры должны быть заполнены ($\varphi = 1$, $r = \infty$), т. е. действие конденсированной влаги и капельной жидкости должно быть одинаковым. Однако эксперименты показывают, что максимальная гигроскопическая влажность всегда меньше максимальной влажности намокания.

Ю. Л. Кавказов экспериментально доказал, что в процессе сорбции при нормальном барометрическом давлении влагой заполняются только микрокапилляры ($r < 10^{-5}$ *см*). Макрокапилляры $r > 10^{-5}$ *см*, заполненные влагой путем непосредственного соприкосновения с водой, отдают ее в атмосфере, полностью насыщенной водяными парами ($\varphi = 1$). Таким образом, максимальная гигроскопическая влажность капиллярно-пористого тела является некоторой постоянной, характеризующей количество микрокапилляров в теле.

В качестве исследуемого пористого тела в опытах Кавказова были взяты: 1) шоттовский фильтр разных номеров, разбитый на куски и тщательно промытый в хромовой смеси, затем несколько раз прокипяченный в дестиллированной воде так, что смачиваемость стенок капилляров была максимальной; 2) тончайший порошок гидрофобного полихлорвинила. Результаты опытов приведены в табл. 7. Из этой таблицы видно, что абсолютно сухие образцы как крупнозернистого ($r \approx 10^{-2}$ *см*), так и мелкозернистого ($r \approx 4 \cdot 10^{-4}$ *см*) гидрофильного стекла не сорбируют влагу из воздуха (или поглощают ее в ничтожном количестве). Предварительно увлажненные в воде, они отдают ее в атмосфере, насыщенной водяными парами ($\varphi = 1$).

Высушенный порошок гидрофобного полихлорвинила ($r < 10^{-5}$ *см*) поглощает влагу в этих же условиях до 10%. Таким образом, капиллярная конденсация происходит только в микрокапиллярах даже в тех случаях, когда стенки капилляров не обладают хорошей смачиваемостью. Макрокапилляры не способны поглощать влагу путем сорбции даже из атмосферы влажного воздуха с полным насыщением ($\varphi = 1$). Несмотря на хорошую смачиваемость, они теряют всю предварительно введенную влагу. Аналогичные результаты были получены О. В. Шаповаловой [92] в опытах с образцами почвы различного состава. Для объяснения полученных результатов О. В. Шаповалова делает предположение, что, в противоположность соотношению Томсона, давление насыщенного пара над вогнутым мениском макрокапилляров ($2 \cdot 10^{-5}$ *см* $< r < 3 \cdot 10^{-4}$ *см*) больше, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью.

С нашей точки зрения испарение влаги из макрокапилляров в условиях нормального барометрического давления при $\varphi = 1$ объясняется особым механизмом переноса вещества в капиллярах при наличии испарения. Хотя наблюдаемым явлениям и не дано строгого теорети-

ческого обоснования, однако можно считать экспериментально установленным различное действие жидкой воды (гидротермическое воздействие) и ее насыщенного пара (гигротермическое воздействие) на капиллярно-пористые тела.

Таблица 7

Сорбция и десорбция некоторых пористых тел в атмосфере, насыщенной водяными парами ($\varphi = 1$)

Материал	Начальная влажность в %	Влажность в % при выдерживании над водой в течение	
		2 мес.	3 мес.
Крупнозернистый шоттовский фильтр ($r \approx 10^{-2}$ *см*), увлажненный:			
1-й образец	14,69	7,07	4,4
2-й образец	18,90	11,44	8,7
То же — абсолютно сухой:			
1-й образец	0	0	0
2-й образец	0	0	0
Мелкозернистый шоттовский фильтр ($r > 4 \cdot 10^{-4}$ *см*), увлажненный:			
1-й образец	10,26	0,43	0
2-й образец	10,83	0,02	0
То же — абсолютно сухой:			
1-й образец	0	0	0
2-й образец	0	0	0
Абсолютно сухой порошок полихлорвинила ($r < 10^{-5}$ *см*):			
1-й образец	0,46	7,13	10,30
2-й образец	0,46	5,30	10,00

в) Изотермы капиллярно-пористых коллоидных тел

Влажные материалы являются коллоидными капиллярно-пористыми телами, изотермы сорбции и десорбции которых имеют S-образный вид, без наличия сингулярных точек (рис. 27—30). Изотермы влажных материалов похожи на изотермы коллоидных тел, так как здесь нет участка изотермы, обращенного выпуклостью к оси влажности при больших φ, что характерно для капиллярно-пористых тел (см. рис. 26). Это объясняется тем, что большинство материалов при увлажнении набухает, и поэтому размер капилляров изменяется с влажностью (стенки капилляров эластичны). Кроме того, большинство пор, имеющих размеры порядка 10^{-5} *см*, заполняется при насыщениях, близких к $\varphi = 1$, и поэтому влажность тела при малом изменении φ резко

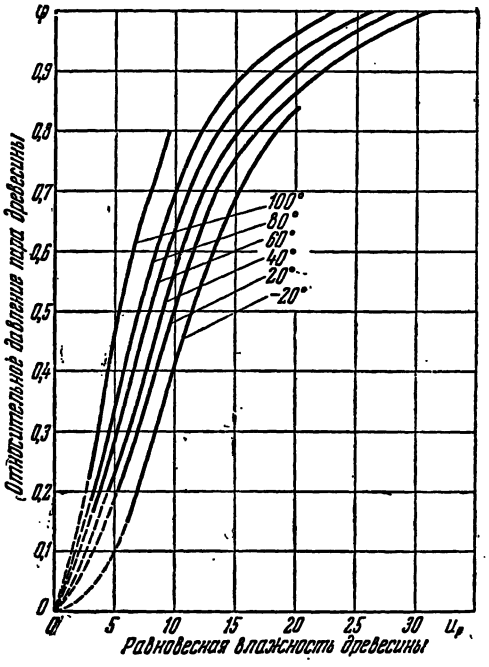


Рис. 27. Изотермы сорбции древесины при разных температурах от —20 до +100° С.

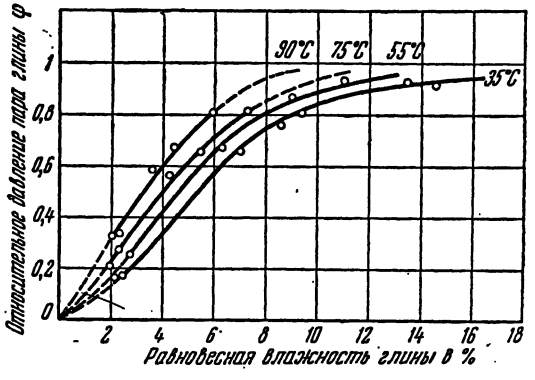


Рис. 28. Изотермы десорбции глины при разных температурах от 35 до 90° С.

увеличивается (см. рис. 29). Из рис. 27—30 видно, что равновесная влажность для большинства материалов зависит от температуры.

Для некоторых материалов (крахмал, кожи растительного дубления и др.) равновесная влажность не зависит от температуры, для

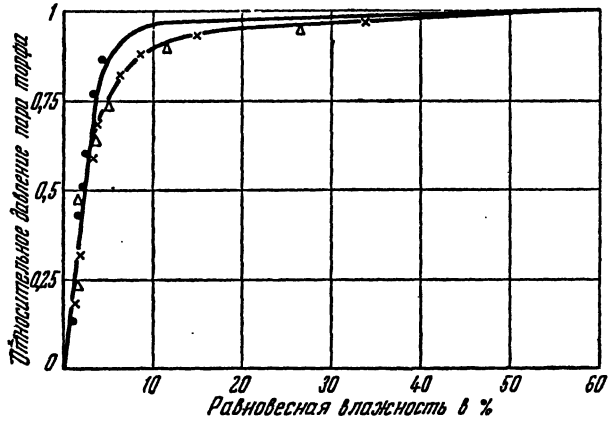


Рис. 29. Изотермы сорбции торфа при разных температурах от 0 до 25° С. Условные обозначения: • — 25° С, × — 17° С, Δ — 0° С.

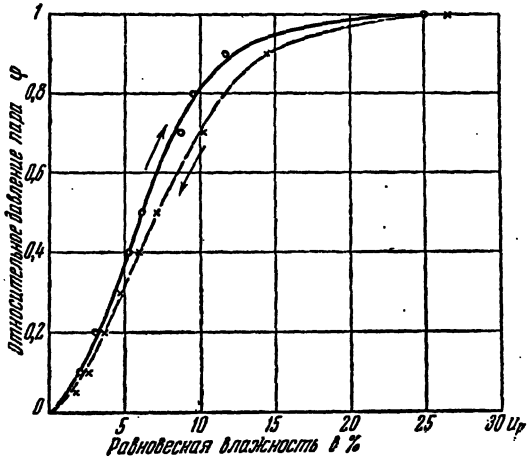


Рис. 30. Изотермы сорбции и десорбции фильтровальной бумаги при температуре 22° С.

других материалов (торф) влияние температуры на равновесную влажность сказывается только на участке φ от 0,7 до 1,0 (см. рис. 29). Так, например, при повышении температуры от 0 до 25° равновесная влажность торфа не изменяется, а максимальная гигроскопическая

влажность уменьшается от 163 до 50% [37]. Отсюда следует, что характер связи влаги с материалом тела различный на разных участках изотермы.

Основная форма связи сорбированной влаги — это адсорбционная и капиллярная. Для большинства материалов гидратационная влажность меньше максимальной гигроскопической влажности. По данным С. И. Соколова [75] гидратационная влажность гольевого порошка различного вида дубления составляет примерно 70% от максимальной гигроскопической влажности и соответствует по изотерме сорбции относительной упругости около $\varphi = 0{,}95$. Таким образом, участок изотермы φ от 0 до 0,95 соответствует гидратационной влажности, а участок φ от 0,95 до 1,0 — капиллярной влаге.

Сорбционный гистерезис влажных материалов аналогичен гистерезису коллоидных тел. На рис. 31 приведены изотермы сорбции

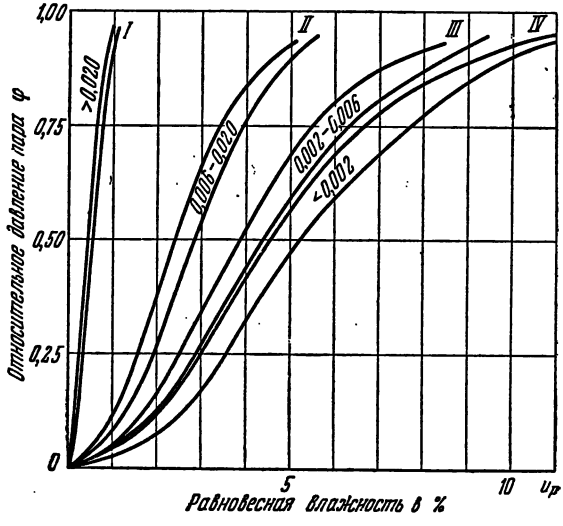


Рис. 31. Сорбционный гистерезис почвы:

кривые *I* — фракции > 0,020 *мм*, кривые *II* — фракции 0,006—0,020 *мм*, кривые *III* — фракции 0,002—0,006 *мм* и кривые *IV* — фракции < 0,002 *мм*.

и десорбции почвы для различных фракций. Почва типа бурозема была разделена на четыре фракции, содержания которых были соответственно равны: 12,19%, 12,65%, 13,04% и 62,12%. Из рис. 31 видно, что с уменьшением фракции величина сорбционного гистерезиса возрастает. Отсюда можно сделать вывод, что влага, сорбируемая из воздуха частицами почвы, связана в основном адсорбционными силами. Этот вывод подтверждается опытами многих исследователей [73].

Подводя итог анализу изотерм сорбции и десорбции, можно придти к следующим заключениям: 1) Первоначальный участок изотермы (в интервале φ от 0 до 0,1) имеет характерную для мономолекулярной адсорбции выпуклость кривой к оси равновесной влажности. Поглощение влаги сопровождается здесь значительным выделением тепла. 2) На участке изотермы φ от 0,1 до 0,9 изотермы обращены выпуклостью к оси относительной влажности воздуха, что характерно для полимолекулярной адсорбции. Поглощение влаги также сопровождается выделением тепла, но в значительно меньшем количестве, чем в первом случае. 3) На участке изотермы φ от 0,9 до 1,0 влага поглощается без выделения тепла. Изотермы близки к прямым, а равновесная влажность с повышением температуры уменьшается особенно значительно. На этом участке влага в основном является капиллярной. Данная схема не претендует на полноту, но анализ большого экспериментального материала по кинетике процессов сушки и увлажнения, по исследованию коэффициентов переноса тепла и вещества в зависимости от массосодержания тела подтверждает ее. Эта схема полностью согласуется также с классификацией акад. П. А. Ребиндера, указанной выше.

г) Приближенные уравнения изотерм сорбции и десорбции

В настоящее время теория явлений сорбции и десорбции находится в таком состоянии, что она не может еще дать строгого аналитического решения вопроса о единстве различных видов связи влаги с материалом. В связи с этим важное значение приобретают эмпирические соотношения между равновесной влажностью и относительной влажностью воздуха. А. А. Роде [73], обрабатывая экспериментальные данные К. В. Сперанского и Н. Курона по равновесной влажности почв различного состава, пришел к заключению, что изотерма сорбции вполне удовлетворительно описывается двумя уравнениями:

$$U_p = A\varphi^{0,5} \quad \text{при} \quad 0 < \varphi < 0{,}35, \tag{1.63}$$

$$U_p = A_0 + B\varphi^2 \quad \text{при} \quad 0{,}35 < \varphi < 0{,}94, \tag{1.64}$$

где U_p — равновесная влажность в процентах, φ — относительная влажность в долях единицы ($0 \leqslant \varphi \leqslant 1$), A, A_0 и B—постоянные коэффициенты, зависящие от состава почвы. (Для чернозема $A = 5{,}4$, $A_0 = 2{,}88$ и $B = 6{,}3$).

Уравнения (1.63) и (1.64) известны в почвоведении как уравнения Сперанского.

Экспериментами Я. М. Миниовича [52] с сырой фиброй и керамической массой завода Лензос, а также с другими материалами было установлено, что в интервале температур от 20 до 90° и относитель-

ной влажности воздуха φ от 0,1 до 0,9 уравнение изотермы десорбции можно принять в виде

$$\lg U_p = A\varphi + \lg (B + CT), \tag{1.65}$$

где T — абсолютная температура материала ($T = 273 + t$), A, B и C — постоянные, зависящие от свойств материала. (Для сырой фибры постоянные равны: $A = 0{,}8$, $B = 13{,}34$, $C = 0{,}003$, для керамической массы $A = 0{,}8$, $B = 2{,}29$ и $C = 0{,}00506$.)

Б. А. Поснов [66] из экспериментальных данных разных исследователей получил зависимость между равновесной влажностью древесины и относительной влажностью воздуха в виде соотношения

$$\frac{1}{U_p} = \frac{1}{U_0} + B \ln \varphi, \tag{1.66}$$

где U_0 — максимальная гигроскопическая влажность древесины в процентах, B — некоторый коэффициент, зависящий от температуры.

Соотношение (1.66) справедливо в интервале φ от 0,1 до 1,0. Максимальная гигроскопическая влажность (U_0) обратно пропорциональна абсолютной температуре.

Мы полагаем, что в интервале относительной влажности воздуха φ от 0,1 до 0,9 равновесную влажность вполне удовлетворительно можно вычислить по простой эмпирической формуле

$$U_p = \frac{a\varphi}{b - \varphi}, \tag{1.67}$$

где a и b — постоянные коэффициенты, зависящие от температуры и свойств материала.

В интервале относительной влажности φ от 0,3 до 1,0 лучшие результаты дает формула Б. А. Поснова (1.66).

В табл. IV (см. приложения) приведены значения равновесной влажности для разных значений φ у некоторых материалов. На основании этих данных по соотношению (1.66) были подсчитаны коэффициент B и максимальная гигроскопическая влажность этих материалов (см. табл. V).

Из табл. IV—V видно, что максимальная гигроскопическая влажность зависит от коллоидных свойств материала. Те материалы, у которых физико-химическая связь влаги преобладает над физико-механической связью, имеют бо́льшую гигроскопическую влажность. Таким образом, связь влаги с материалом определяет гигротермическое равновесное состояние тела и его основные технологические свойства. Перенос тепла и вещества в материалах тоже зависит от формы связи жидкости с телом. Поэтому рассмотрение явлений переноса необходимо увязывать с коллоидно-физическими и физико-химическими свойствами материалов.

ГЛАВА II

МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА, ПОГЛОЩЕННОГО КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫМИ КОЛЛОИДНЫМИ ТЕЛАМИ

Механизм переноса поглощенного вещества определяется формой его связи с коллоидным телом скелета, особенностями структуры тела и термодинамическими условиями взаимодействия тела с окружающей средой. В капиллярно-пористых коллоидных телах имеет место не только молекулярный перенос (диффузия пара и жидкости, эффузия паровоздушной смеси), но и молярный перенос (капиллярное движение жидкости, движение влажного воздуха под действием градиента общего давления). Так как механизм переноса очень сложен, то его рассмотрение мы начнем с простейшего случая — переноса жидкости в элементарных капиллярах и капиллярно-пористых телах.

§ 5. Перенос вещества, поглощенного капиллярно-пористыми телами

а) Капиллярное впитывание жидкости

Движение смачивающей жидкости в одиночном цилиндрическом капилляре, расположенном под углом ϑ к горизонту, описывается следующим дифференциальным уравнением [64]:

$$\frac{d^2l}{d\tau^2}+\frac{1}{l}\left(\frac{dl}{d\tau}\right)^2+\frac{8\eta}{r^2\gamma_{ж}}\frac{dl}{d\tau}+g\sin\vartheta-\frac{2\sigma}{\rho\gamma_{ж}l}=0, \qquad (2.1)$$

где l — длина столбика жидкости в капилляре, ρ — радиус кривизны мениска. Остальные обозначения прежние (см. гл. I, § 2).

Уравнение (2.1) выведено для случая, когда один конец капилляра погружен в жидкость, и в предположении, что вдали от мениска имеет место параболический закон распределения скоростей. В состоянии равновесия $\frac{dl}{d\tau}=0$, откуда $l=l_{макс}$, т. е. получаем известный закон для капиллярного поднятия жидкости:

$$h_{макс}=l_{макс}\sin\vartheta=\frac{2\sigma\cos\theta}{r\gamma_{ж}g}.$$

В обычных условиях опытов первым и вторым членом уравнения (2.1) можно пренебречь по сравнению с остальными. Тогда уравнение (2.1) можно написать так:

$$\bar{v} = \frac{dl}{d\tau} = \frac{r^2\gamma_ж}{8\eta}\left(\frac{2\sigma}{\rho\gamma_ж l} - g\sin\vartheta\right), \qquad (2.2)$$

где $\bar{v}$ — средняя линейная скорость движения жидкости. Линейная зависимость между $\frac{dl}{d\tau}$ и l для разных жидкостей подтверждена многочисленными опытами А. П. Порхаева [64], З. В. Волковой [110] и других исследователей.

Пользуясь понятием капиллярного потенциала $\psi_к$ и потенциала поля тяжести $\psi_{п.т}$ (см. § 2), полученное уравнение можно преобразовать так:

$$\bar{v} = \frac{dl}{d\tau} = \frac{r^2\gamma_ж}{8\eta}\left(\frac{\psi_к}{l} - \frac{\psi_{п.т}}{l}\right), \qquad (2.3)$$

где $\psi_к = \frac{2\sigma}{\rho\gamma_ж}$ — капиллярный потенциал цилиндрического капилляра, $\psi_{п.т} = gl\sin\vartheta = hg$ — потенциал поля тяжести на высоте h.

Если разность $\psi_к - \psi_{п.т}$ обозначим через ψ, то уравнение (2.3) примет вид

$$\bar{v} = \frac{dl}{d\tau} = \frac{r^2\gamma_ж}{8\eta}\frac{\psi}{l}, \qquad (2.4)$$

где ψ можно назвать избыточным капиллярным потенциалом. Таким образом, линейная скорость движения жидкости в элементарном капилляре прямо пропорциональна градиенту избыточного капиллярного

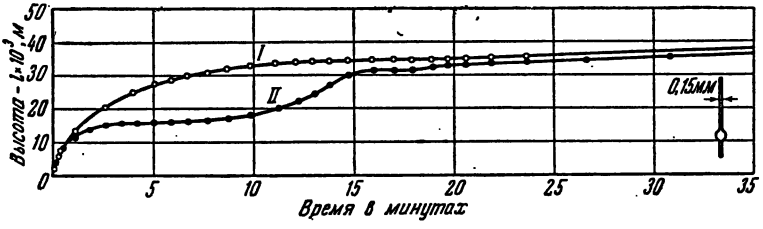


Рис. 32. Кривые кинетики капиллярного впитывания жидкости элементарным капилляром (кривая *I*) и капилляром с расширением (кривая *II*).

потенциала, квадрату радиуса капилляра и обратно пропорциональна коэффициенту вязкости (η).

Если капилляр не имеет правильной цилиндрической формы, то кривая кинетики впитывания жидкости видоизменяется. Такая видоизмененная кривая приведена на рис. 32. Кривая *I* соответствует элементарному капилляру, а кривая *II* — капилляру с расширением.

Из рис. 32 видно, что первые 50 сек. жидкость впитывается обоими капиллярами одинаково быстро. Затем при вступлении жидкости в расширение скорость ее движения во втором капилляре вначале резко падает, а потом увеличивается. Пройдя расширение, жидкость во втором капилляре почти достигает уровня жидкости первого капилляра, и в дальнейшем впитывание происходит с одинаковой скоростью. Аналогичные результаты получаются с капиллярами, имеющими несколько расширений. Эти экспериментальные закономерности представляют несомненный интерес, так как они указывают на то, что при капиллярном впитывании жидкости ее движение происходит как бы единым фронтом. При движении жидкости происходит изменение капиллярного потенциала в местах расширения и сужения капилляра, что обусловлено изменением кривизны мениска (ρ). Уравнение движения жидкости в капилляре произвольной формы можно написать так:

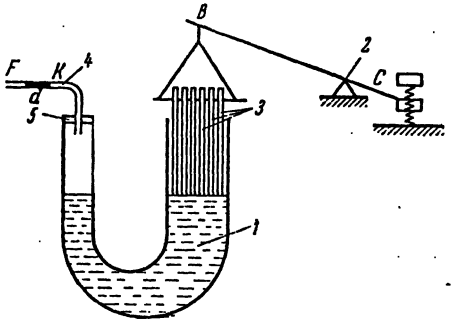


Рис. 33. Схема установки по исследованию кинетики капиллярного впитывания объемным методом. Условные обозначения:

1—сообщающийся сосуд с жидкостью, *2*—пружинные весы, *3*—стопа капилляров, *4*—манометр, *5*—резиновая пробка.

$$\bar{v} = \frac{dl}{d\tau} = \frac{r^2\gamma_{ж}}{8\eta}\frac{\partial\psi}{\partial l}, \quad (2.5)$$

где $\frac{\partial\psi}{\partial l}$ — градиент избыточного капиллярного потенциала (для элементарного цилиндрического капилляра $\frac{\partial\psi}{\partial l} = \frac{\psi}{l}$).

Для сравнения движения жидкости в отдельном капилляре и в пористом теле были проведены опыты с модельными пористыми телами следующего рода: 1) стопа капилляров разных диаметров, 2) керамические цилиндрики, слабо обожженые в муфеле, и 3) фильтровальная бумага.

Количество впитываемой жидкости определялось объемным и весовым методом. Сущность объемного метода состоит в том, что стопа капилляров, заделанная в пробковую пластину (рис. 33), при помощи рычага BC приводилась внешними концами капилляров в соприкосновение с водой, налитой в U-образный сосуд. При впитывании жидкости капиллярами капелька d в тонкой трубочке FK, расположенной горизонтально, перемещалась слева направо. Величина перемещения H капельки в манометре пропорциональна количеству впитываемой жидкости. Вместо стопы капилляров к рычагу BC можно было подвесить керамический цилиндрик или полоски фильтровальной бумаги. Одновременно количество впитываемой жидкости можно было определить путем взвешивания образца на специальных пружинных весах.

Весовым методом определялась влажность цилиндрика в различное время. На рис. 34 дано сравнение объемного и весового метода, причем H_∞ и W_∞ — соответственно максимальное смещение капельки

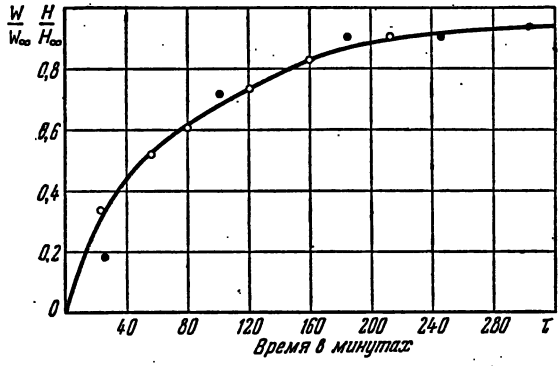


Рис. 34. Сравнение весового и объемного методов исследования кинетики впитывания модельными пористыми телами. Условные обозначения: ○ — весовой метод, ● — объемный метод.

d в манометре и максимальная влажность тела. Из рис. 34 видно, что в пределах точности экспериментов объемный метод дает удовлетворительные результаты. Кривые кинетики впитывания жидкости асимптотически приближаются к прямой, соответствующей

$$\frac{W}{W_\infty} = \frac{H}{H_\infty} = 1.$$

На рис. 35 дана зависимость между скоростью поглощения, пропорциональной величине $\frac{dH}{d\tau}$, и величиной $\frac{1}{H}$ для различных модельных пористых тел. Эта зависимость, как показывает рис. 35, близка к линейной. Величина смещения капельки в манометре пропорциональна количеству впитываемой жидкости. Таким образом, скорость впитывания жидкости является функцией влажности. Выведем уравнение движения жидкости при ее капиллярном впитывании. Удельное содержание жидкости u_x согласно соотношению (1.28) и (1.29) равно:

$$u_x = \frac{\gamma_ж}{\gamma_0} \int_{r_0}^{r_x} \pi r^2 \frac{dn_s}{dr}\, dr = \frac{\gamma_ж}{\gamma_0} \int_{r_0}^{r_x} f_s(r)\, dr. \qquad (2.6)$$

Если на некотором расстоянии x расположены мениски ρ_x, принадлежащие капиллярам радиуса r_x, то капиллярное давление во

всем сечении будет одинаково, а соответствующий потенциал будет равен:

$$\psi_{ж} = \psi_{к} - \psi_{п.т} = \frac{2\sigma}{\gamma_{ж}\rho_{ж}} - x g \sin\vartheta. \qquad (2.7)$$

Количество жидкости, проходящей в единицу времени через единицу площади сечения капилляра на расстоянии x, равно:

$$i = \int_{r_0}^{r_x} \bar{v}\pi r^2 \gamma_{ж} \frac{dn_s}{dr} dr = \frac{\pi\gamma_{ж}^2}{8\eta} \int_{r_0}^{r_x} r^4 \frac{dn_s}{dr} dr \frac{\partial\psi}{\partial x}. \qquad (2.8)$$

При впитывании жидкости по капиллярам $x \equiv l$.

Это соотношение можно переписать так:

$$i = \varkappa_{\psi} \nabla\psi, \qquad (2.9)$$

где $\nabla\psi$ — градиент избыточного капиллярного потенциала в направлении движения жидкости, $\varkappa_{\psi}$ — коэффициент капиллярной проводи-

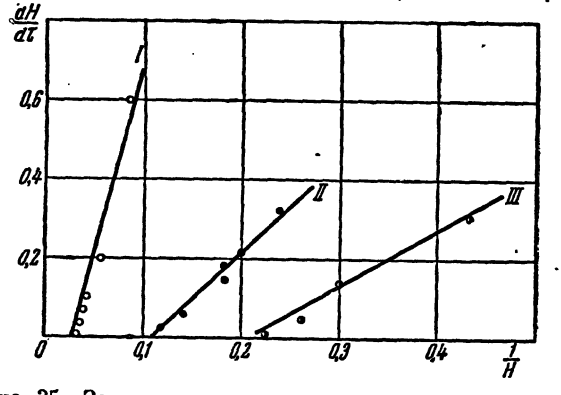


Рис. 35. Зависимость между скоростью впитывания $\left(\frac{dH}{d\tau}\right)$ и $\frac{1}{H}$ для различных моделей пористых тел:

I — фильтровальная бумага, *II* — стопа капилляров, *III* — стопа капилляров со вздутиями.

мости жидкости, зависящий от ее удельного массосодержания, вязкости и пористости тела:

$$\varkappa_{\psi} = \frac{\pi\gamma_{ж}^2}{8\eta} \int_{r_0}^{r_x} r^4 \frac{dn_s}{dr} dr = \frac{\gamma_{ж}^2}{8\eta} \int_{r_0}^{r_x} r^2 f_s(r) dr. \qquad (2.10)$$

Капиллярная проводимость $\varkappa_{\psi}$ увеличивается с повышением удельного массосодержания и температуры жидкости. Капиллярный потен-

циал легко определить экспериментально по методу высоких колонн ($\theta = 90°$).

Сущность этого метода состоит в том, что в состоянии равновесия градиент избыточного потенциала равен нулю ($\nabla\psi = 0$). Следовательно, избыточный капиллярный потенциал по высоте любой колонны одинаков:

$$\psi = \psi_к - \psi_{п.\,т} = \text{const}. \tag{2.11}$$

Если на уровне жидкости потенциал земного поля условно считать равным нулю ($\psi_{п.\,т} = 0$), а капиллярный потенциал тела, соприкасающегося с жидкостью, всегда равен нулю, то избыточный потенциал ψ будет тоже равен нулю. Следовательно, капиллярный потенциал в состоянии гидротермического равновесия равен потенциалу поля тяготения, как это и было принято нами при рассмотрении термодинамики капиллярной влаги (см. § 2).

Согласно экспериментальным данным капиллярный потенциал для полидисперсных сред уменьшается с увеличением удельной влажности тела и при максимальной влажности тела становится равным нулю.

Таким образом, максимальный капиллярный потенциал соответствует абсолютно сухому телу. Капиллярный потенциал для смачивающей жидкости $\left(\frac{1}{\rho} < 0\right)$ отрицателен. Это обусловливает движение жидкости от низшего, отрицательного потенциала к высшему потенциалу, т. е. от большей влажности к меньшей.

Для капиллярно-пористого тела капиллярный потенциал значительно больше потенциала тяготения ($\psi_к \gg \psi_{п.\,т}$), и потому можно приближенно считать, что $\psi \approx \psi_к$. В этом случае определить $\psi_к$ экспериментально по методу высоких колонн не представляется возможным. Преобразуем основное уравнение капиллярного движения жидкости (2.9). Для этого прежде всего установим связь между градиентом капиллярного потенциала и градиентом влажности.

Градиент капиллярного потенциала в направлении x равен:

$$\frac{\partial \psi_x}{\partial x} = -\frac{2\sigma}{\gamma_ж \rho_x^2}\frac{\partial \rho_x}{\partial x} = -\frac{2\sigma\cos\theta}{\gamma_ж r_x^2}\frac{\partial r_x}{\partial x}, \tag{2.12}$$

где

$$r_x = \rho_x \cos\theta.$$

Градиент влажности в направлении x равен:

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} = \frac{\gamma_ж}{\gamma_0} f_s(r_x)\frac{\partial r_x}{\partial x}.$$

Отсюда получаем:

$$\frac{\partial \psi_x}{\partial x} = -\frac{2\sigma\cos\theta\gamma_0}{r_x^2\gamma_ж^2 f_s(r_x)}\frac{\partial u_x}{\partial x}. \tag{2.13}$$

Следовательно, плотность потока жидкости равна:

$$i = -k\gamma_0 \nabla u, \tag{2.14}$$

где k есть некоторый коэффициент, называемый нами коэффициентом потенциалопроводности *). Этот коэффициент равен:

$$k = \frac{\sigma \cos \theta}{4\eta r^2 f_s(r)} \int_{r_0}^{r} r^2 f_s(r)\, dr. \qquad (2.15)$$

Соотношение (2.14) справедливо только для изотермических условий, так как капиллярный потенциал зависит не только от удельного содержания жидкости (влажности), но и от температуры. Исходное уравнение (2.9) в отличие от (2.14) применимо и при неизотермическом движении жидкости.

Таким образом, при изучении капиллярного движения жидкости уравнение (2.9) является более общим, чем уравнение (2.14).

б) Капиллярное движение жидкости при испарении и конденсации влаги

Если влажность тела превышает максимальную гигроскопическую влажность, то макрокапилляры пористого тела частично заполнены водой. В этих условиях движение капиллярной жидкости происходит при перепаде капиллярного потенциала. В отличие от случая капиллярного впитывания жидкости, происходящего при непосредственном соприкосновении тела с жидкостью, капиллярный потенциал определяется здесь неоднозначно. Например, если в пористое тело с однородным составом капилляров (песок) ввести ограниченное количество жидкости, то она заполняет не все тело, а только часть его, при этом влажный участок граничит с сухим. Поведение жидкости в песке очень похоже на ее поведение в элементарном капилляре с ограниченным содержанием жидкости. В обоих случаях капиллярный потенциал равен нулю, так как кривизна менисков по периметру влажного участка одинакова. Для элементарного капилляра имеем:

$$\psi = \frac{\sigma}{\gamma_{ж}} \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right); \qquad (2.16)$$

отсюда следует, что при $\rho_1 = \rho_2$ потенциал ψ равен нулю. Прибавление жидкости только увеличивает зону влажного участка, не изменяя его потенциала.

Этим объясняется отсутствие переноса влаги, которое наблюдается между двумя образцами некоторых влажных тел с монодисперсной структурой при различной их влажности. Вода, сосредоточенная отдельными, ограниченными скоплениями, не перемещается ни внутри образца, ни от одного образца к другому. Все различие между образцами состоит только в количестве таких скоплений жидкости

*) Более подробное понятие о коэффициенте потенциалопроводности см. в § 9.

(макрокапилляры этих образцов влажных тел были примерно одинакового диаметра).

Но если такой влажный участок тела привести в соприкосновение с сухим телом, капилляры которого имеют меньший радиус, то узкие капилляры будут высасывать жидкость из широких. Следовательно, в этом случае движение жидкости будет происходить от участка с нулевым потенциалом (влажный участок с равномерным заполнением капилляров) к участку с более низким, отрицательным потенциалом (сухое тело с узкими капиллярами). Это явление вполне аналогично передаче тепла от тела с нулевой температурой к телу с более низкой, отрицательной температурой.

Только тела с резко выраженной полидисперсной структурой дают примерно равномерное распределение жидкости по всему телу.

Если внутри пористого тела, частично заполненного жидкостью, происходит ее испарение, то наблюдается движение жидкости по капиллярно-пористой системе в зону испарения. Это движение обусловлено действием различных причин. В простейшем случае можно считать, что при испарении жидкости более узкие капилляры впитывают жидкость из широких капилляров аналогично перемещению жидкости из широкого капилляра в узкий. Некоторые исследователи [1], [73] считают, что при испарении кривизна мениска увеличивается, в результате чего жидкость перемещается в зону испарения.

По другим соображениям движение жидкости в узкой части капилляра сопровождается испарением и конденсацией пара в широкой его части. Согласно этим представлениям единого потока жидкости по капиллярам не существует. Жидкость, перемещаясь по узкой части капилляра, достигает широкой его части. Здесь происходит испарение, сопровождаемое диффузией пара с последующей его конденсацией на поверхности мениска узкой части капилляра и т. д. Такой механизм переноса жидкости в пористых телах мы считаем маловероятным. Как показывают многочисленные опыты по сушке влажных материалов, пар, образующийся при испарении жидкости, диффундирует по капиллярно-пористой системе тела, не конденсируясь в жидкость. Конденсация пара на поверхности мениска макрокапилляров требует некоторого избытка пара, что не может иметь место даже при полном насыщении паровоздушной среды.

Таким образом, при движении жидкости по капиллярам, вызванном испарением или конденсацией влаги, потенциал ψ для отдельного капилляра (или соединенных капилляров) определяется соотношением (2.16). При этом необходимым условием движения является наличие неравенства $\rho_1 \gtrless \rho_2$. Пользуясь уже известным методом расчета, мы находим из уравнения (2.3) следующее выражение:

$$i = x_\psi \nabla \psi, \tag{2.17}$$

где x_ψ есть коэффициент капиллярной проводимости жидкости, определяемый соотношением (2.10).

Формула (2.17) совпадает с (2,9), но потенциал ψ имеет другое значение, определяемое соотношением (2.16).

В первом приближении зависимость между градиентом капиллярного потенциала и градиентом влажности может быть принята в виде соотношения (2.13). Под величиной $\frac{1}{\rho_{2\sigma}}$ здесь надо понимать среднюю кривизну движущихся менисков жидкости.

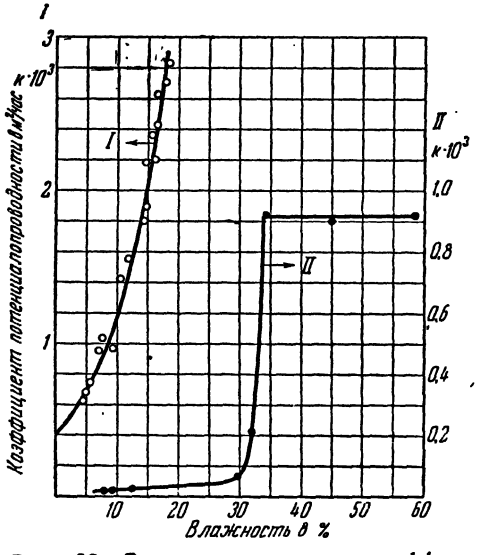


Рис. 36. Зависимость между коэффициентом потенциалопроводности и влажностью капиллярно-пористых тел:

I—кварцевый песок, *II*—диатомовые обожженные плиты (γ=500 *кг/м*³, t=20° С).

На рис. 36 приведена зависимость между коэффициентом k и влажностью (для кварцевого песка по экспериментальным данным Н. Н. Бабьева и диатомовых обожженных плит по данным В. И. Дубницкого). Из рис. 36 видно, что с увеличением влажности коэффициент k увеличивается. При больших влажностях диатомовых плит коэффициент k перестает зависеть от влажности и становится величиной постоянной. Это объясняется тем, что в данном интервале влажности (от 35 до 60%) радиусы пор изменяются незначительно, вследствие чего коэффициент k становится величиной постоянной [см. соотношение (2.15)].

На рис. 37 приведены кривые изменения коэффициента k от влажности для ряда капиллярно-пористых тел (асбоцементных плит, автоклавного бетона и минеральной ваты) по данным В. И. Дубницкого. Из рис. 37 видно, что с повышением влажности коэффициент k попрежнему увеличивается, а при больших влажностях опять становится постоянным (асбоцементные плиты). Для минеральной ваты коэффициент k непрерывно увеличивается. Минеральная вата состоит из тонких волокон-игл диаметром в 5—50 μ, расположенных друг относительно друга произвольно. Расстояние между волокнами при объемной плотности ваты 220—280 *кг/м*³ колеблется от 20 до 1000 μ, а радиус макропор изменяется от 10^{-3} до 10^{-1} *см*. Весьма вероятно, что при большой влажности ваты преимущественное влияние оказывает поле тяжести, что и приводит к изменению вида кривой $k=f(u)$ для этого тела.

С повышением температуры коэффициент потенциалопроводности увеличивается, так как вязкость жидкости уменьшается с повышением температуры более значительно, чем поверхностное натяжение.

Итак,

$$\frac{k_t}{k_0} = \frac{\sigma_t \eta_0}{\sigma_0 \eta_t}, \tag{2.18}$$

где индексы t и 0 обозначают, что данная физическая величина отнесена соответственно к температурам t и 0°.

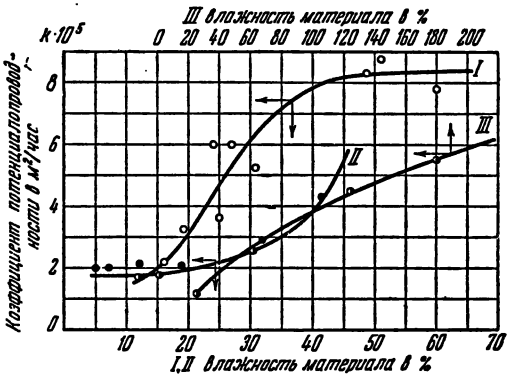


Рис. 37. Зависимость между коэффициентом потенциалопроводности и влажностью капиллярно-пористых тел при температуре 20° С:

I — асбоцементные плиты, $\gamma = 390$ *кг/м*³, *II* — автоклавный бетон, $\gamma = 400$ *кг/м*³ и *III* — минеральная вата, $\gamma = 280$ *кг/м*³.

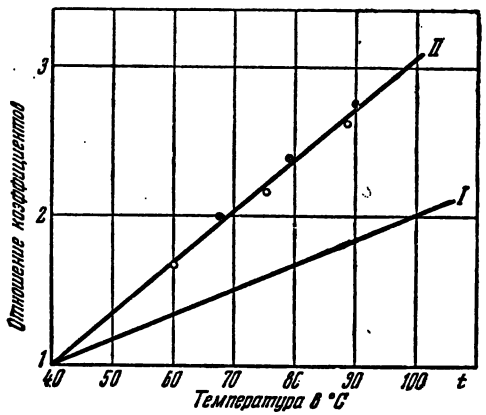


Рис. 38. Зависимость между $\frac{k_t}{k_{40}}$ и температурой капиллярно-пористого тела (песка):

кривая *I* построена по формуле (2.18), кривая *II* — по опытным данным П. Д. Лебедева (условные обозначения: ○ — влажность 7%, ● — влажность 12%).

На рис. 38 приведена графическая зависимость между отношением коэффициента k при температурах $t°$ и 40° и влажностью тела. Это

отношение было вычислено по формуле (2.18) на основании экспериментальных данных П. Д. Лебедева [41] для кварцевого песка.

Из рис. 38 видно, что в интервале температур от 40 до 100° зависимость между $\frac{k_t}{k_{40}}$ и температурой близка к линейной. Экспериментальные данные для песка также дают линейную зависимость от температуры, но эта прямая расположена выше первой прямой. Это расхождение свидетельствует о том, что при данных условиях опытов (влажность песка 7—12%, интервал температур 40—100°) перенос влаги происходит не только в виде жидкости, но и в виде пара. Прежде чем перейти к рассмотрению переноса пара в капиллярно-пористых телах, остановимся кратко на движении жидкости при неизотермических условиях.

в) Неизотермическое капиллярное движение жидкости

При нагревании капиллярно-пористого тела, содержащего влагу, движение жидкости происходит по направлению потока тепла. Это движение вызывается изменением капиллярного потенциала от температуры, ибо коэффициент поверхностного натяжения с повышением температуры уменьшается.

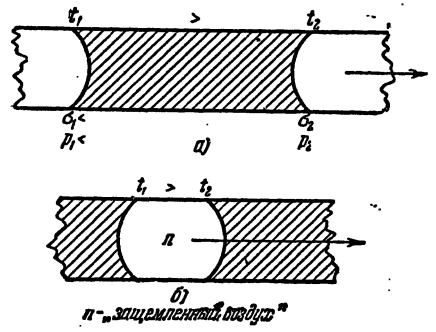


Рис. 39. Движение смачивающей жидкости при наличии температурного градиента, вызванное:
а) перепадом капиллярного потенциала и
б) расширением защемленного воздуха.

В элементарном капилляре движение жидкости по направлению потока тепла можно наблюдать непосредственно на экране. При нагревании одного конца капилляра столбик жидкости перемещается к холодному концу (рис. 39, *а*). Перепад капиллярного потенциала для этого простейшего случая движения равен:

$$\Delta\psi = \frac{1}{\gamma_{ж}}\left(\frac{\sigma_1}{\rho_1} - \frac{\sigma_2}{\rho_2}\right) = -\frac{\Delta\sigma}{\gamma_{ж}\rho} = \frac{\varepsilon}{\gamma_{ж}\rho}\Delta t, \quad (2.19)$$

где $\varepsilon = \frac{d\sigma}{dt}$ есть температурный коэффициент поверхностного натяжения жидкости, а $\rho = \rho_1 = \rho_2$ — радиусы кривизны менисков жидкости, которые для упрощения задачи считаем все одинаковыми.

Таким образом, перепад капиллярного потенциала прямо пропорционален перепаду температуры, а скорость движения жидкости равна:

$$\bar{v} = -\frac{r\cos\theta}{8\eta}\frac{d\sigma}{dt}\frac{\Delta t}{l},$$

т. е. прямо пропорциональна температурному градиенту и радиусу капилляра.

При наличии перепада температуры в капилляре, полностью заполненном жидкостью, может иметь место движение пристеночной жидкости. Это явление совершенно аналогично явлению теплового скольжения газа в макрокапиллярах. Движение пристеночной жидкости обусловлено различными термодинамическими свойствами жидкости в очень тонком слое h по сравнению с жидкостью в объеме и, в частности, различием ее теплосодержаний (энтальпий).

Скорость такого движения пристеночного слоя пропорциональна температурному градиенту и не зависит от радиуса капилляра:

$$v = \frac{\chi}{T}\frac{\Delta t}{l}, \qquad (2.20)$$

где χ — постоянная, зависящая от свойств жидкости и толщины пристеночного слоя.

Соотношение (2.20) было впервые получено Б. В. Дерягиным и Г. П. Сидоренковым [16] и названо ими термоосмотическим эффектом. Это явление авторами было экспериментально подтверждено в опытах с пористыми пластинками (средний радиус пор около 10^{-4} *см*) при перепадах температуры от 10 до 40°. В этих условиях постоянная χ для воды примерно равна $5 \cdot 10^{-6}\frac{см^2}{сек}$, а скорость движения жидкости порядка $0{,}7 \cdot 10^{-6}\frac{см}{сек}$. Так как скорость пристеночного движения жидкости, текущей против потока тепла, не зависит от радиуса капилляра, а скорость движения жидкости, обусловленная перепадом капиллярного потенциала, пропорциональна радиусу, то тепловое скольжение жидкости будет заметным только для микрокапилляров. В опытах Б. В. Дерягина и М. К. Мельниковой [17] наблюдались оба эти эффекта. Скорость движения пристеночной жидкости в капилляре радиуса $3—5 \cdot 10^{-4}$ *см* оказалась в 2500 раз меньше скорости движения жидкости, вызванной разностью капиллярного потенциала, в капиллярах радиуса $3—5 \cdot 10^{-2}$ *см* (температурный градиент был равен 5 *град/см*). Следовательно, опытные данные подтверждают заключение о незначительности теплового скольжения (термоосмотического эффекта) для макрокапилляров в общем балансе переноса жидкости. В закрытых капиллярах при наличии температурного градиента может иметь место циркуляция жидкости по той же схеме, как и в случае теплового скольжения газа. Вблизи стенок жидкость движется в сторону горячего конца, а в центральных частях — в обратную сторону.

Переходя к рассмотрению явления движения жидкости в капиллярно-пористом теле, вызванного разностью температур, необходимо отметить, что «движущей силой» такого переноса является капиллярный потенциал. Поэтому скорость движения жидкости однозначно определяется градиентом капиллярного потенциала. Основное уравнение

переноса жидкости (2.17) остается неизменным (при условии, что явлением теплового скольжения жидкости пренебрегаем).

Это уравнение можно написать иначе, если градиент капиллярного потенциала определить через градиент влажности и температурный градиент:

$$i = \varkappa_\psi \nabla\psi = -k\gamma_0 \nabla u - k\gamma_0 \delta \nabla t, \qquad (2.21)$$

где k — коэффициент потенциалопроводности, определяемый соотношением (2.15); δ — термоградиентный коэффициент, ранее названный нами коэффициентом термовлагопроводности:

$$\delta = -\frac{\gamma_ж r f_s(r)}{\gamma_0 \sigma} \frac{d\sigma}{dt}. \qquad (2.22)$$

Коэффициент δ равен данному перепаду влажности, взятому при перепаде температуры в один градус при условии $i = 0$:

$$\delta = -\frac{\Delta u}{\Delta t}. \qquad (2.23)$$

Первый член в уравнении (2.21) учитывает перенос жидкости, вызванный наличием градиента влажности (влагопроводность), а второй член — наличием градиента температуры (термовлагопроводность). Явление термовлагопроводности во влажных капиллярно-пористых телах впервые было обнаружено и экспериментально доказано автором [47] на различных материалах (глины, торф, уголь и др.) и названо им вначале термодиффузией влаги.

С повышением температуры термоградиентный коэффициент δ увеличивается, так как коэффициент поверхностного натяжения уменьшается.

Изменение коэффициента δ от влажности тела обусловлено величиной $rf_s(r)$. С увеличением влажности тела r увеличивается, а функция распределения пор уменьшается. В области малых влажностей макропористых тел произведение $rf_s(r)$ с увеличением влажности возрастает, а следовательно, термоградиентный коэффициент также возрастает (рис. 40). Если функция $f_s(r)$ с увеличением r уменьшается обратно пропорционально r, то произведение $rf_s(r)$ будет величиной постоянной. Тогда коэффициент δ при изменении влажности будет также величиной постоянной, как это имеет место для минеральной ваты и автоклавного бетона (см. рис. 40).

Если функция $f_s(r)$ с увеличением r уменьшается обратно пропорционально r^n, где n больше единицы, то произведение $rf_s(r)$, а следовательно, и коэффициент δ с увеличением влажности будут уменьшаться (рис. 41). В случае, когда пористое тело имеет поры одинакового радиуса, функция распределения пор $f_s(r)$ равна нулю. Следовательно, термоградиентный коэффициент при некотором массосодержании тоже будет равен нулю, что подтверждается экспериментальными данными для кварцевого песка (см. рис. 41).

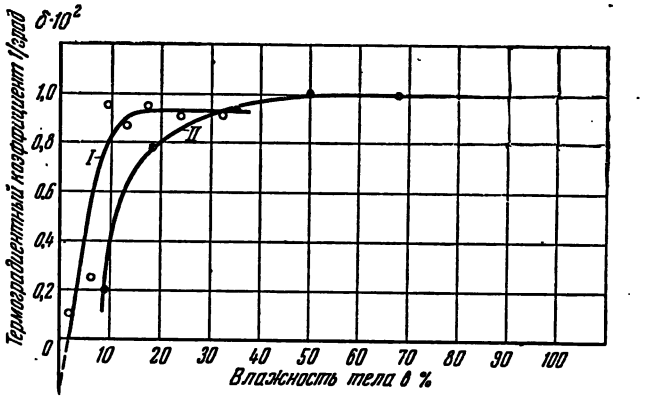


Рис. 40. Зависимость термоградиентного коэффициента от влажности капиллярно-пористых тел:

а) минеральная вата, $\gamma=220$ *кг/м*³, $t=30°$ С (кривая *I*) и б) автоклавный бетон, $\gamma=400$ *кг/м*³, $t=30°$ С (кривая *II*).

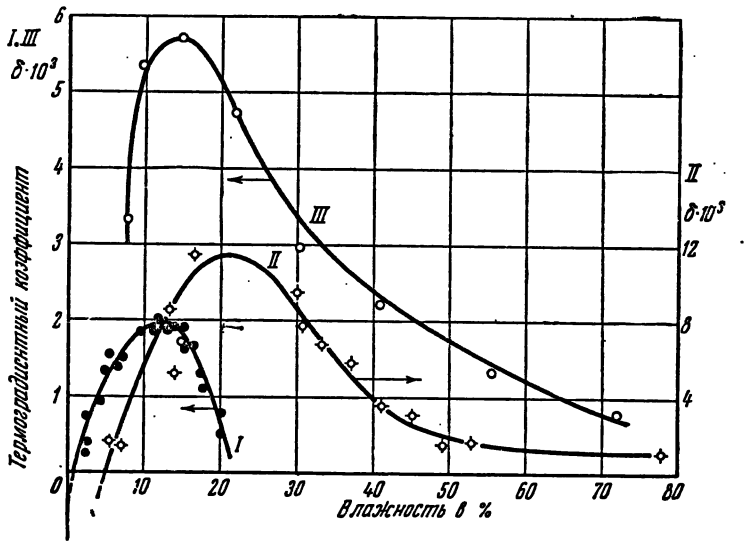


Рис. 41. Зависимость термоградиентного коэффициента от влажности капиллярно-пористых тел:

кривая *I*—кварцевый песок, кривая *II*—асбоцементные плиты ($\gamma=390$ *кг/м*³, $t=30°$ С) и кривая *III*—диатомовые плиты ($\gamma=600$ *кг/м*³, $t=30°$ С).

Уменьшение коэффициента δ с повышением влажности может быть объяснено наличием воздуха в порах тела. Остановимся на этом подробнее.

Движение жидкости в пористом теле по направлению потока тепла может быть вызвано наличием защемленного воздуха. При повышении температуры давление защемленного воздуха увеличивается, так как пузырьки воздуха расширяются. В результате этого жидкость в капиллярной поре «проталкивается» по направлению потока тепла (см. рис. 39, *б*). Такой механизм переноса жидкости при наличии температурного градиента внутри пористого тела впервые был предложен Г. И. Покровским и Н. А. Наседкиным в 1939 г. [61].

В этом случае коэффициент δ, определяемый по соотношению (2.23), с увеличением влажности уменьшается. Формула Покровского и Наседкина для коэффициента δ может быть написана так:

$$\delta = \frac{3T_к}{2T_0\sigma_0}\frac{d\sigma}{dt}\left(\frac{u_{макс}-u}{1+u_{макс}}\right)\frac{1}{1+u}, \qquad (2.24)$$

где $T_к$ — критическая температура воды, σ_0 — коэффициент поверхностного натяжения воды при температуре T_0 и $u_{макс}$ — максимальная влажность намокания в *кг/кг*.

Из формулы (2.24) видно, что с увеличением влажности U термоградиентный коэффициент δ уменьшается и при достижении максимальной влажности ($U = U_{макс}$) становится равным нулю, так как в этом состоянии все поры заполнены жидкостью и защемленный воздух отсутствует (см. рис. 41).

При наличии движения жидкости, вызванного расширением защемленного воздуха, капиллярный потенциал будет определять перенос жидкости неоднозначно. Поэтому уравнение (2.17) надо дополнить соответствующим выражением, учитывающим этот тип переноса жидкости. В данном случае лучше всего воспользоваться уравнением переноса в виде (2.21), так как определяемые экспериментально k и δ будут учитывать и движение жидкости, вызванное расширением защемленного воздуха.

г) Изотермический перенос пара в капиллярно-пористых телах

В пористых телах при испарении жидкости или конденсации пара одновременно с переносом жидкости происходит также и перенос пара. Прежде чем рассматривать перенос пара в пористых телах, остановимся кратко на простейшем случае переноса пара, а именно на случае диффузии пара в макрокапиллярах. Давление насыщенного пара $p_м$ у поверхности мениска макрокапилляра не зависит от кривизны мениска, а зависит только от температуры. Если один конец капилляра, заполненного жидкостью, будет закрыт, а с другого конца будет происходить испарение, то мениск будет постепенно углубляться внутрь

капилляра, так что расстояние его ξ от конца капиллярной трубки будет постепенно увеличиваться.

В главе VII будет выведена формула Стефана для интенсивности испарения из капиллярной трубки. Эту формулу можно написать так:

$$i = \frac{D\mu P_б}{RT\xi} \ln \frac{P_б - p_п}{P_б - p_м} = A\frac{1}{\xi}, \qquad (2.25)$$

где $P_б$ — общее (барометрическое) давление воздуха, $p_м$ и $p_п$ — соответственно парциальные давления пара у поверхности мениска и в окружающей среде.

При испарении с поверхности углубляющегося мениска все величины, входящие в соотношение (2.25), будут постоянными за исключением ξ (режим испарения предполагается постоянным), так что $A = \text{const}$, где A — интенсивность испарения при ξ, равном единице.

Следовательно, величина, обратная интенсивности испарения $\left(\frac{1}{i}\right)$, прямо пропорциональна уровню мениска ξ, т. е.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{A}\xi. \qquad (2.26)$$

Экспериментами В. К. Лебедевой [40] было установлено, что эта пропорциональность не имеет места. Опыты ставились так: ниж-

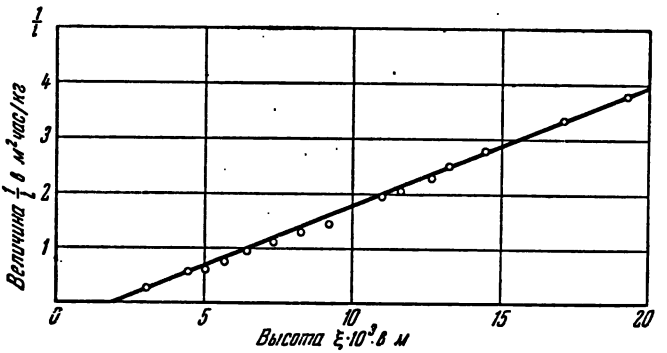


Рис. 42. Зависимость между $\frac{1}{i}$ и ξ при испарении спирта из капиллярной трубки.

ний конец капилляра, заполненного жидкостью, закрывался специальной замазкой, а через верхний конец происходило испарение жидкости (воды и спирта) в неподвижный и подвижный воздух. Капилляр проектировался на экран, на котором фиксировался уровень мениска в различное время. На рис. 42 представлены результаты опытов при испарении спирта. Из данного рисунка видно, что экспериментальные точки расположены на прямой, не проходящей через начало координат.

Точно такие же графики были получены и в опытах при испарении других жидкостей. Следовательно, зависимость между интенсивностью испарения и уровнем мениска имеет вид

$$\frac{1}{i} = \frac{\xi}{A} - \frac{\xi_0}{A} = \frac{1}{A}(\xi - \xi_0), \qquad (2.27)$$

где ξ_0 — отрезок, отсекаемый прямой на оси абсцисс.

Величина ξ_0, имеющая размерность длины, с повышением температуры и увеличением скорости движения воздуха увеличивается. Разность $(\xi - \xi_0)$ равна условной высоте пограничного слоя, где происходит уменьшение парциального давления пара от $p_м$ до $p_д$. На глубине ξ_0 от края капилляра давление пара становится равным $p_д$. Начиная с этого уровня, перенос пара в окружающую среду происходит молярным путем, без заметного перепада парциального давления пара. Были проведены также опыты по испарению жидкости из сообщающихся капиллярных трубок. Соединенные капилляры различного радиуса располагались горизонтально и вертикально. Во втором случае капилляры были выбраны одинаковой высоты, равной высоте поднятия жидкости в широком капилляре. Одиночный капилляр такого же радиуса, как и сообщающийся широкий капилляр, также заполнялся жидкостью (рис. 43).

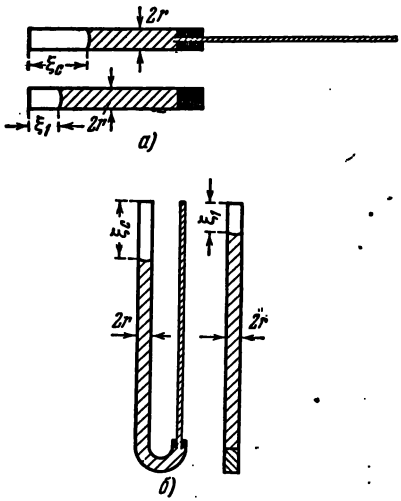


Рис. 43. Схема расположения капилляров:

а — горизонтальные капилляры, *б* — вертикальные капилляры.

Во время испарения фиксировались уровень мениска в широком сообщающемся капилляре (ξ_0) и уровень мениска в одиночном капилляре (ξ_1). Испарение происходило, следовательно, как с поверхности мениска узкого капилляра (жидкость полностью заполняла этот капилляр), так и с поверхности широкого сообщающегося капилляра.

На рис. 44 приведены кривые изменения уровня мениска в одиночном и широком сообщающемся капиллярах с течением времени. Из рис. 44 видно, что уровень мениска в сообщающемся капилляре понижается значительно быстрее, чем в одиночном капилляре. Это различие возникает за счет дополнительного испарения жидкости с поверхности мениска узкого капилляра.

Узкий капилляр высасывает жидкость из широкого капилляра до тех пор, пока вся жидкость, находящаяся в широком капилляре, не испарится. Начиная с этого момента мениск в узком капилляре будет постепенно углубляться внутрь капилляра.

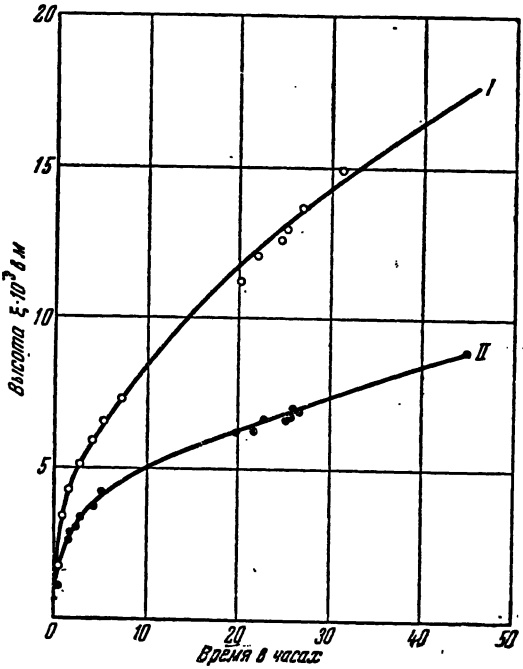


Рис. 44. Кривые кинетики испарения воды в сообщающихся капиллярах и в одиночном капилляре:

кривая *I* — сообщающийся капилляр, кривая *II* — одиночный капилляр.

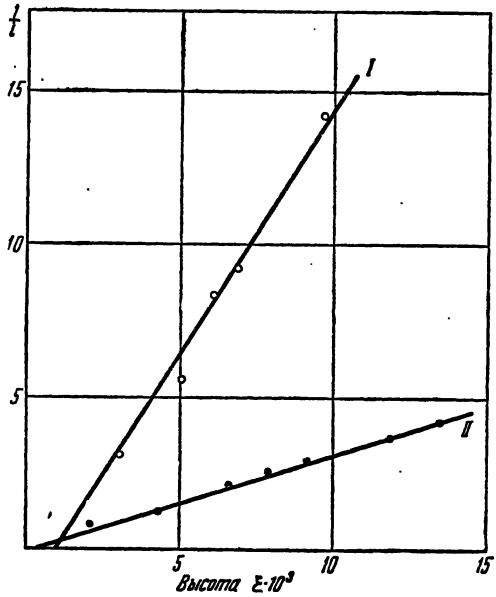


Рис. 45. Зависимость между $\frac{1}{i}$ и ξ при испарении воды из сообщающегося и одиночного капилляров. Условные обозначения:

○ — одиночный капилляр,
● — сообщающийся капилляр.

На рис. 45 приведена зависимость между величиной, обратной интенсивности испарения, и уровнем мениска для обоих широких капилляров, один из которых был соединен с узким. Из рис. 45 видно, что экспериментальные точки расположены на прямых, отсекающих на оси абсцисс соответствующие отрезки. Следовательно, с увеличением интенсивности испарения величина ξ_0 немного уменьшается. Такие же кривые кинетики испарения получаются для горизонтально расположенных сообщающихся капилляров. При этом было установлено, что узкий капилляр в процессе испарения высасывает жидкость из широкого в том случае, если его диаметр составляет не больше 0,1 диаметра широкого капилляра. Если отношение диаметров больше 0,1, то происходит углубление менисков как в широком, так и в узком капиллярах, но при этом скорость углубления мениска в широком капилляре значительно больше.

На рис. 46 приведена зависимость между разностью уровней $(\xi_0 - \xi_1)$ и временем испарения для спирта. Из рис. 46 видно, что экспериментальные точки расположены на прямой, проходящей через начало

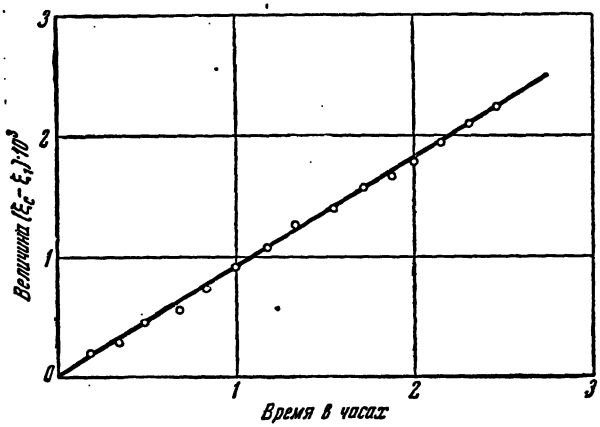


Рис. 46. Зависимость между $(\xi_0 - \xi_1)$ и временем при испарении спирта из сообщающихся капилляров.

координат. Величина $(\xi_0 - \xi_1)$ пропорциональна количеству испаренной жидкости с мениска узкого капилляра, а следовательно, и количеству жидкости, перешедшей из широкого капилляра в узкий. Таким образом, скорость испарения жидкости с поверхности мениска узкого капилляра с самого начала процесса является величиной постоянной $\left(\frac{\xi_0 - \xi_1}{\tau} = \text{const}\right)$. Это вполне естественно, ибо уровень мениска в узком капилляре остается постоянным в течение всего времени испарения жидкости из широкого капилляра.

Движение жидкости в макрокапиллярах сопровождается, следовательно, одновременным процессом переноса пара с поверхности мениска жидкости в окружающую среду. Этот перенос пара является молекулярным переносом и происходит в виде диффузии пара через сложную пористую систему тела. Потенциалом диффузионного переноса вещества является, конечно, парциальное давление пара данного вещества, а «движущей силой» — градиент парциального давления.

Для одиночного капилляра плотность диффузионного потока определяется формулой Стефана с поправкой В. К. Лебедевой, т. е. скорость диффузионного переноса будет равна *):

$$v = \frac{i}{\gamma_п} = \frac{P_б D}{p_п (\xi - \xi_0)} \ln \frac{P_б - p_п}{P_б - p_м}, \tag{2.28}$$

где $\gamma_п$ есть концентрация пара, т. е. вес пара в единице объема смеси:

$$\gamma_п = \frac{\mu_п p_п}{RT}.$$

Если перепад парциальных давлений $(p_м - p_п)$ мал, а барометрическое давление $(P_б)$ значительно больше $p_м$, то логарифм можно разложить в ряд и ограничиться первым членом. Тогда соотношение (2.28) можно будет написать так:

$$v = \frac{D (p_м - p_п)}{(\xi - \xi_0) p_п}, \tag{2.29}$$

т. е. скорость диффузионного переноса прямо пропорциональна градиенту парциального давления пара в направлении диффузии, что дает:

$$\frac{dp}{d\xi} = \frac{p_м - p_п}{\xi - \xi_0} = \text{const}.$$

Это соотношение имеет приближенный характер, справедливый для малых значений $p_м - p_п$.

В общем случае соотношение (2.28) можно заменить таким выражением:

$$v = -\frac{D P_б}{(P_б - p_п) p_п} \nabla p, \tag{2.30}$$

где ∇p — градиент парциального давления пара.

*) В формуле (2.28) $p_м$ есть давление насыщенного пара у поверхности жидкости при данной температуре. Некоторые исследователи [2], [105] считают, что это давление не равно давлению насыщенного пара. Однако опыты опровергают [40] это ошибочное заключение, хотя оно и до настоящего времени имеет широкое распространение.

Если поверхностная характеристика пор определяется кривой $f_s(r)$, то плотность потока пара будет равна (см. § 2 гл. I):

$$i = \gamma_{\text{п}} \int_{r_1}^{r_2} \pi r^2 v \frac{dn_s}{dr} dr = -\frac{D\mu_{\text{п}}\varepsilon_{\text{п}} P_{\text{б}}}{RT(P_{\text{б}} - p_{\text{п}})} \nabla p, \qquad (2.31)$$

где $\varepsilon_{\text{п}}$ — некоторый коэффициент, зависящий от влажности тела и равный

$$\varepsilon_{\text{п}} = \int_{r_1}^{r_2} f_s(r)\, dr. \qquad (2.32)$$

Верхний предел r_2 соответствует здесь максимальному радиусу свободных от жидкости пор, а нижний предел r_1 — минимальному радиусу открытых пор. Величину $\left(\frac{1}{\varepsilon_{\text{п}}}\right)$ можно назвать сопротивлением внутренней диффузии пара в пористом теле. Эта величина показывает, во сколько раз коэффициент диффузии (D) пара в воздухе больше коэффициента внутренней диффузии пара в теле ($\varepsilon_{\text{п}} D$). Коэффициент $\varepsilon_{\text{п}}$ изменяется от нуля до единицы ($0 < \varepsilon_{\text{п}} < 1$).

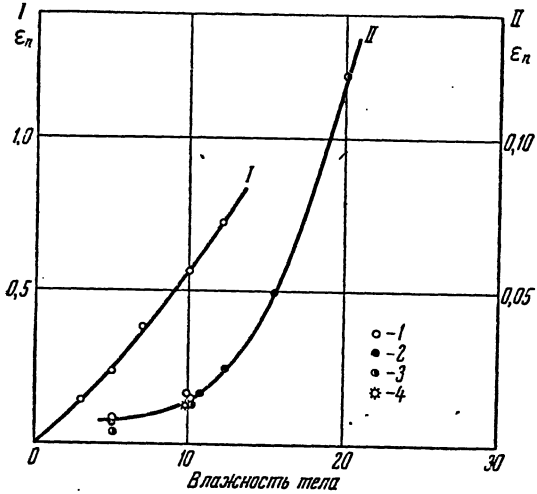


Рис. 47. Зависимость между коэффициентом $\varepsilon_{\text{п}}$ и влажностью тела:

кривая *I* — кварцевый песок (данные Н. Н. Бабьева), кривая *II* — древесина (условные обозначения: *1* — 46° С, *2* — 60° С, *3* — 80° С — данные Эгнера [101], *4* — данные Фойгта, Кришера и Шаусса [108]).

На рис. 47 приведена зависимость коэффициента $\varepsilon_{\text{п}}$ от влажности для случая песка и древесины. В кварцевом песке при влажности, меньшей 10%, многие макропоры остаются незаполненными жидкостью. Эти свободные поры являются теми каналами, по которым диффундирует пар, образующийся в процессе испарения жидкости с поверхности менисков. Коэффициент $\varepsilon_{\text{п}}$ был подсчитан по формуле (5.15), причем давление пара $p_{\text{м}}$ для песка принималось равным давлению насыщенного пара при данной температуре. Коэффициент потенциалопроводности k при переносе жидкости определяется специальными опытами (см. гл. V). Рис. 47 показывает, что коэффициент $\varepsilon_{\text{п}}$ с повышением влажности увеличивается. При $U = 10\%$ коэффициент $\varepsilon_{\text{п}}$ равен 0,55, т. е. коэффициент диффузии

пара в песке примерно в два раза меньше коэффициента диффузии пара в воздухе. Коэффициент $\varepsilon_п$ зависит от поверхностной пористости, ибо он определяет собой отношение поверхности испарения ко всей поверхности тела в данном сечении. С увеличением влажности поверхность испарения внутри тела увеличивается, что и вызывает повышение коэффициента $\varepsilon_п$.

На том же рис. 47 нанесены значения коэффициента $\varepsilon_п$, полученные Фойгтом, Кришером и Шауссом [108] из собственных опытов и опытов Эгнера [101].

Авторы предполагают, что скорость переноса пара определяется диффузией пара через систему макрокапилляров. Давление пара влажной древесины в гигроскопической области зависит от температуры и влажности древесины, поэтому оно определяется по изотермам десорбции.

Рис. 47 показывает аналогичную зависимость коэффициента $\varepsilon_п$ от влажности древесины.

При влажности $10^0/_0$ коэффициент $\varepsilon_п = 0{,}014$, что соответствует коэффициенту сопротивления внутренней диффузии пара $\frac{1}{\varepsilon_п} \approx 70$. Значит, сопротивление диффузии пара в древесине в 70 раз больше, чем сопротивление диффузии пара в неподвижном воздухе. Сопротивление внутренней диффузии пара для песка при той же влажности равно $\frac{1}{\varepsilon_п} \approx 2$, т. е. в 35 раз меньше. Такое большое сопротивление диффузии пара для древесины наблюдается при влажностях, близких к точке насыщения волокна.

Из рис. 47 видно, что при влажности древесины $U \geqslant 10^0/_0$ коэффициент $\varepsilon_п$ не зависит от температуры, как это и требуется соотношением (2.32), а при влажности $U \leqslant 10^0/_0$ коэффициент $\varepsilon_п$ зависит от температуры.

Это расхождение между теоретическим соотношением (2.32) и опытными данными Фойгт, Кришер и Шаусс объясняют несовпадением температуры древесины с температурой воздуха (в опытах Эгнера измерялась только температура воздуха, которая и принималась авторами за температуру древесины). Мы считаем, что основной причиной увеличения $\varepsilon_п$ с повышением температуры является изменение самого механизма молекулярного переноса пара при малых влажностях древесины. Если влажность древесины мала, то уровень мениска в микрокапиллярах значительно понижается, и образующийся пар должен проходить через микрокапилляры. Механизм же переноса пара в микрокапиллярах, как было установлено выше, является эффузионным. Присутствие инертного газа (воздуха) не оказывает влияния на скорость эффузии, тогда как в диффузионном переносе общее барометрическое давление оказывает заметное влияние на скорость переноса, ибо коэффициент диффузии обратно пропорционален общему давлению. Внося соответствующие поправки на температурный фактор

при переходе от уравнения диффузионного переноса к уравнению эффузионного переноса, получим, что экспериментальные точки при влажности $U \leqslant 10\%$ будут также расположены на кривой, как и при влажности $U \geqslant 10\%$ (см. кривую *II* рис. 47). Таким образом, коэффициент $\varepsilon_п$ не зависит от температуры, а однозначно определяется влажностью тела и характером распределения пор.

Выведем основное уравнение молекулярного переноса пара по системе микрокапилляров.

В § 3 была найдена формула (1.41) для скорости молекулярного переноса газа в отдельном капилляре. Эту формулу при изотермических условиях движения можно написать так:

$$v = \frac{i}{\gamma_п} = \frac{8}{3} r \sqrt{\frac{\mu_п}{2\pi RT}} \left(\frac{p_1 - p_2}{\gamma_п L}\right),$$

где $\gamma_п$ — средняя концентрация пара в капилляре.

Для капилляра бесконечно малой длины это соотношение можно написать так:

$$v = -1{,}064 \sqrt{\frac{\mu_п}{RT\gamma_п^2}} r \nabla p = -\frac{1{,}064\, r}{p_п} \sqrt{\frac{RT}{\mu_п}} \nabla p, \qquad (2.33)$$

где ∇p — градиент парциального давления пара вдоль капилляра.

Сравнивая полученное соотношение для скорости эффузионного переноса с соотношением (2.30) для диффузионного переноса, мы видим, что в обоих случаях скорость переноса прямо пропорциональна градиенту парциального давления пара и обратно пропорциональна парциальному давлению пара ($p_п$) в паровоздушной среде. Коэффициент пропорциональности в случае эффузионного переноса равен $1{,}064 \sqrt{\frac{RT}{\mu_п}}\, r$, а в случае диффузионного переноса равен $-D \frac{P_б}{P_б - p_п}$. Отсюда видно, что скорость диффузионного переноса не зависит от радиуса капилляра, в то время как скорость эффузионного переноса прямо пропорциональна радиусу капилляра. Поэтому для микрокапилляров, радиус которых $r \leqslant 10^{-6}$ *см*, скорость эффузионного переноса будет меньше линейной скорости диффузионного переноса. Например, при одинаковых значениях градиентов парциального давления, температуры и давления пара в воздухе коэффициент диффузии при температуре 20° равен $D = 0{,}25 \frac{см^2}{сек}$ (так как $p_п \ll P_б$, то величину $\frac{P_б}{P_б - p_п}$ принимаем равной единице). В то же время величина $1{,}064 r \sqrt{\frac{RT}{\mu_п}}$ равна $\approx 4 \cdot 10^4 r$. Если радиус капилляра принять равным $r = 10^{-5}$ *см*, то коэффициент пропорциональности $(4 \cdot 10^4 r)$

будет равен 0,4, т. е. скорость эффузионного переноса будет больше, чем скорость диффузионного переноса примерно в 1,5 раза. Если $r = 10^{-6}$ *см*, то скорость эффузионного переноса будет меньше скорости диффузионного переноса примерно в 6 раз. В этом последнем случае перенос пара будет зависеть в основном от эффузионного движения по микрокапиллярам. Применяя простые преобразования, получим окончательное выражение для плотности потока пара по микрокапиллярам:

$$i = -1{,}064 \sqrt{\frac{\mu_{\text{п}}}{RT}}\, \xi \nabla p, \tag{2.34}$$

где ξ — коэффициент молекулярного течения пара, равный

$$\xi = \int_{r_0}^{r_{\text{м}}} r f_s(r)\, dr, \tag{2.35}$$

где r_0 — минимальный радиус микрокапилляров тела, а $r_{\text{м}}$ — максимальный радиус микрокапилляров, по которым происходит эффузия пара.

Коэффициент ξ имеет размерность длины и зависит от кривой распределения пор по радиусам $f_s(r)$.

Если микрокапилляры, по которым проходит пар, частично заполнены жидкостью, то с увеличением удельного содержания жидкости u коэффициент ξ будет также увеличиваться. Благодаря наличию под интегралом множителя r увеличение ξ с u не будет линейным.

В капиллярно-пористом теле макрокапилляры связаны между собой системой микрокапилляров. Поэтому перенос пара происходит одинаково как в системе макрокапилляров, так и микрокапилляров.

Основные уравнения молекулярного переноса (2.31) и (2.34) в макрокапиллярах и микрокапиллярах могут быть записаны в виде одного соотношения, а именно

$$i = -\varkappa_p \nabla p, \tag{2.36}$$

где $\varkappa_p$ — коэффициент молекулярного переноса пара в капиллярно-пористом теле (коэффициент массопроводности), определяемый равенством

$$\varkappa_p = \frac{D\mu_{\text{п}} P_{\text{б}}}{RT(P_{\text{б}} - p_{\text{п}})}\, \varepsilon_{\text{п}} + 1{,}064 \sqrt{\frac{\mu_{\text{п}}}{RT}}\, \xi. \tag{2.37}$$

В микрокапиллярах первым членом можно пренебречь, и тогда соотношение (2.36) будет в точности совпадать с формулой (2.34). Для макрокапиллярных систем уравнение (2.36) превращается в основное уравнение диффузионного переноса (2.31).

д) Неизотермический перенос пара в капиллярно-пористых телах

При наличии перепада температуры молекулярный перенос пара в макрокапиллярах описывается уравнением (2.31). Парциальное давление пара, являющееся функцией температуры и влажности, может быть принято в качестве потенциала переноса. В случае молекулярного переноса в микрокапиллярах (эффузия) потенциалом переноса является величина $\frac{p}{\sqrt{T}}$ [см. формулу (1.46)]. В этом случае уравнение переноса примет вид

$$i = -1{,}064 \sqrt{\frac{\mu_п}{R}} \xi \nabla \left(\frac{p}{\sqrt{T}}\right), \qquad (2.38)$$

где ξ — коэффициент молекулярного течения, определяемый соотношением (2.35).

Если температурные градиенты невелики, то в качестве первого приближения величину $\sqrt{T}$ можно принять за постоянную величину, равную $\sqrt{T_с}$, где $T_с$ — средняя температура пара в данном сечении. В этом случае перенос пара однозначно определяется градиентом парциального давления пара, и уравнение переноса (2.36) остается справедливым.

Экспериментальная проверка закона диффузионного переноса при неизотермических условиях проводилась многими авторами. Интересные эксперименты были проведены О. Кришером и Г. Ронгальтером [102]. Опыт ставился следующим образом. Между двумя влажными керамическими пластинками (модель макропоры) происходила диффузия водяных паров, вызванная разностью температур. Пластинки разделялись друг от друга резиновым кольцом. Когда вода испарялась от нагреваемой пластинки, водяные пары диффундировали внутри макропоры к холодной пластинке, где и конденсировались. Боковая поверхность двух пластинок и резинового кольца покрывалась теплоизоляцией, как в приборах по определению коэффициента теплопроводности. Конденсат на холодной пластинке с течением времени отсасывался и измерялся. На основании опытных данных вычислялся коэффициент диффузии по формуле (2.25), в которой $p_д$ и $p_м$ были соответственно равны давлению насыщенных паров при температурах охлаждаемой и нагреваемой пластинок, T — средняя арифметическая температура между нагреваемой и охлаждаемой пластинками, ξ — расстояние между пластинками (оно изменялось от 2,5 до 10 *мм*). Результаты опытов приведены на рис. 48 в виде графика изменения коэффициента диффузии D от температуры. Рядом построена кривая, полученная по формуле (7.6) в предположении квадратичного закона изменения коэффициента диффузии с температурой.

Полученная экспериментальная кривая лежит выше теоретической. Такое расхождение до 15% объясняется, во-первых, неприменимостью формулы Стефана (О. Кришер и Г. Ронгальтер не вводили в эту формулу поправку, как это было сделано В. К. Лебедевой), во-вторых, наличием циркуляции в макропоре, вызванной тепловым скольжением, которая увеличивала перенос пара, особенно при высоких температурах.

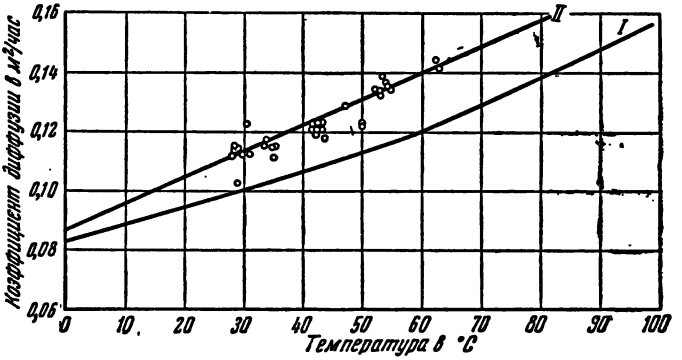


Рис. 48. Зависимость между коэффициентом диффузии и температурой при 735,5 *мм* рт. столба:

кривая *I* построена по квадратичному закону изменения коэффициента *D* от температуры и кривая *II* — по экспериментальным данным Кришера и Ронгальтера [102].

Экспериментальная кривая отвечает следующей эмпирической формуле:

$$D = 0{,}086\left(\frac{T}{273}\right)^{2{,}3}\frac{10\,000}{P}, \qquad (2.39)$$

где P — общее давление в $кГ/м^2$.

Итак, можно считать экспериментально доказанным, что исходное уравнение диффузионного переноса применимо и для условий неизотермической диффузии в макропорах влажного материала.

Уравнение неизотермического молекулярного переноса можно написать в следующем виде:

$$i = -\varkappa_p\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T \nabla u - \left[\varkappa_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u - 0{,}532\sqrt{\frac{\mu_п}{RT}}\,\xi\left(\frac{p}{T}\right)_u\right]\nabla t, \qquad (2.40)$$

так как

$$\nabla p = \left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T \nabla u + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u \nabla t,$$

$$\nabla\left(\frac{p}{\sqrt{T}}\right) = \frac{1}{\sqrt{T}}\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T \nabla u + \frac{1}{\sqrt{T}}\left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u - \left(\frac{p}{2T}\right)_u\right]\nabla t$$

и $\varkappa_p$ — коэффициент массопроводности молекулярного переноса пара, определяемый соотношением (2.37); $\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u$ — соответственно частные производные парциального давления пара по влажности при постоянной температуре и по температуре при постоянной влажности. Эти производные определяются по изотермам сорбции и десорбции тела. Таким образом, уравнение переноса пара в капиллярно-пористом теле аналогично уравнению переноса жидкости [см. уравнение (2.21)], т. е.

$$i = -k\gamma_0 \nabla u - k\gamma_0 \delta \nabla t,$$

где коэффициент потенциалопроводности k и термоградиентный коэффициент δ соответственно равны:

$$k = \frac{\varkappa_p}{\gamma_0}\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T, \tag{2.41}$$

$$\delta = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u - 0{,}532\sqrt{\frac{\mu_п}{RT}}\frac{\xi}{\varkappa_p}\left(\frac{p}{T}\right)_u}{\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T}. \tag{2.42}$$

С увеличением влажности u производная $\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T$, пропорциональная тангенсу угла наклона касательной к изотерме десорбции или сорбции, в большинстве случаев уменьшается *).

Коэффициенты ξ и $\varepsilon_п$, наоборот, резко увеличиваются с повышением u. Поэтому для большинства капиллярно-пористых тел при небольших влажностях коэффициент k медленно повышается с увеличением u (см. кривую *II* рис. 36 и кривую *II* рис. 37). При больших влажностях тела перенос вещества в основном происходит в виде жидкости.

С повышением температуры производная $\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T$ увеличивается вместе с коэффициентом $\varkappa_p$, поэтому коэффициент потенциалопроводности k, равный их произведению, увеличивается еще скорее, следовательно, температурный коэффициент $\frac{\partial k}{\partial T}$ при переносе пара значительно больше, чем при переносе жидкости (см. рис. 38).

Термоградиентный коэффициент δ в случае молекулярного переноса пара определяется соотношением (2.42). Если исключить из рассмотрения малые влажности тела, при которых перенос пара определяется эффузией, то вторым членом в числителе формулы (2.42) можно

*) Исключение составляют хрупкие капиллярно-пористые тела, у которых в области относительной упругости пара $\varphi = 0{,}8$—$1{,}0$ производная $\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T$ увеличивается с увеличением u.

пренебречь. Тогда изменение коэффициента δ будет определяться отношением производных $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u$ и $\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T$. С повышением влажности производная $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u$ увеличивается, а производная $\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T$, входящая в знаменатель, в большинстве случаев уменьшается. Коэффициент δ, равный отношению обеих этих производных, увеличивается с повышением u. Поэтому в области небольших значений u, где в основном имеет место диффузионный перенос пара, термоградиентный коэффициент δ с увеличением влажности тела увеличивается.

При этом необходимо иметь в виду, что перенос пара при неизотермических условиях усложняется явлением теплового скольжения газа в макрокапиллярах (см. § 3). Это движение газа, являющееся молярным, затрудняет перенос пара в направлении потока тепла.

При малых влажностях перенос пара происходит не только в виде диффузии, но и при помощи молекулярного течения по микрокапиллярам. В этом случае второй член числителя формулы (2.42), определяющий собой эффузию, будет сравним с первым. С уменьшением влажности он будет постепенно увеличиваться. При некоторой влажности коэффициент δ может сделаться равным нулю, тогда кривая $\delta = f(u)$ будет пересекать ось абсцисс в точке, соответствующей влажности U_0, что подтверждается опытами (см. рис. 40 и рис. 41).

Влажность тела U_0 можно определить по изотерме десорбции.

При уменьшении влажности тела коэффициент δ в конце концов делается отрицательным, так как второй член формулы (2.42) становится больше первого.

В результате этого пар начинает перемещаться в обратном направлении от холодных к нагретым частям тела по системе свободных микрокапилляров. Пар и инертный газ (воздух) будут перетекать в нагретые части тела, увеличивая парциальное давление пара. Скорость молекулярного течения газа в первом приближении будет прямо пропорциональна температурному градиенту.

Другой причиной изменения направления переноса пара под влиянием разности температур будет термодиффузия пара в паровоздушной смеси. Влажный воздух в порах тела можно рассматривать как бинарную смесь сухого воздуха ($\mu_в = 29$) и водяного пара ($\mu_д = 18$). При наличии перепада температур по направлению потока тепла будет диффундировать воздух (тяжелый газ), а водяной пар (легкий газ) будет диффундировать против потока тепла. Эта термодиффузия может быть усилена циркуляцией паровоздушной смеси в порах тела, обусловленной явлением теплового скольжения.

Скорость термодиффузии пара в паровоздушной смеси значительно меньше скорости молекулярного течения газа.

Поэтому явление молекулярного течения газа является решающим в изменении направления переноса пара, обусловленного перепадом температуры.

В микрокапиллярах может иметь место тепловое скольжение пристеночной жидкости в сторону более нагретых мест тела (термоосмос). При малой влажности тела в области мономолекулярной адсорбции такого переноса нет.

§ 6. Перенос вещества, поглощенного коллоидными телами

В коллоидном теле в основном имеет место физико-химическая связь жидкости с телом (адсорбция и осмотическое проникновение жидкости).

Связанная жидкость достаточно прочно соединена с телом, и ее перемещение происходит главным образом в виде пара. Наоборот, такая свободная жидкость, как влага намокания, связана наименее прочно, и ее перенос происходит в основном в виде жидкости. В первую очередь рассмотрим перенос пара и жидкости при изотермических условиях.

а) Изотермический перенос вещества

При изотермических условиях $t = \text{const}$ потенциалом молекулярного переноса пара служит парциальное давление пара, определяемое по изотермам сорбции или десорбции. Оно является функцией влажности тела и температуры. Перепад влажности, происходящий в процессе сушки или увлажнения, вызывает молекулярный перенос пара из мест с бо́льшим давлением к местам с меньшим давлением пара. Так как парциальное давление пара с увеличением влажности повышается, то перенос пара происходит в направлении уменьшения влажности тела.

Влажное тело является некоторым источником и стоком пара, так как в гигроскопической области любому давлению пара соответствует вполне определенное количество жидкости.

Коллоидное тело состоит из однородных мицелл, расстояния между которыми сравнимы с молекулярными. Моделью коллоидного тела может служить тело с многочисленными микропорами молекулярного порядка.

Если процессы фазового перехода вещества (испарение жидкости или конденсация пара) внутри коллоидного тела происходят с небольшой интенсивностью, то перенос пара в первом приближении будет определяться процессом молекулярного течения (эффузия).

Плотность молекулярного потока пара будет пропорциональна градиенту давления пара:

$$i_{\text{п}} = -1{,}064 \sqrt{\frac{\mu_{\text{п}}}{RT}}\, \xi \nabla p, \qquad (2.43)$$

где p — давление пара, определяемое по изотермам сорбции или десорбции; ξ — коэффициент молекулярного течения пара, имеющий

размерность длины и зависящий от мицеллярной структуры тела и содержания вещества. С повышением влажности коэффициент ξ увеличивается, так как увеличивается количество активных участков мицелл для фазового превращения вещества.

Преобразуем уравнение переноса (2.43) так, чтобы в качестве «движущей силы» переноса был градиент влажности тела ∇u. Имеем:

$$i_{\text{п}} = -1{,}064\sqrt{\frac{\mu_{\text{п}}}{RT}}\xi\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T \nabla u = -k\gamma_0 \nabla u, \qquad (2.44)$$

так как

$$\nabla p = \left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T \nabla u,$$

где k — коэффициент потенциалопроводности при молекулярном переносе пара.

Следовательно, плотность потока пара прямо пропорциональна градиенту влажности.

Величина $\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T$, определяемая из изотерм сорбции или десорбции, численно равна произведению тангенса $\operatorname{tg}\alpha$ угла наклона каса-

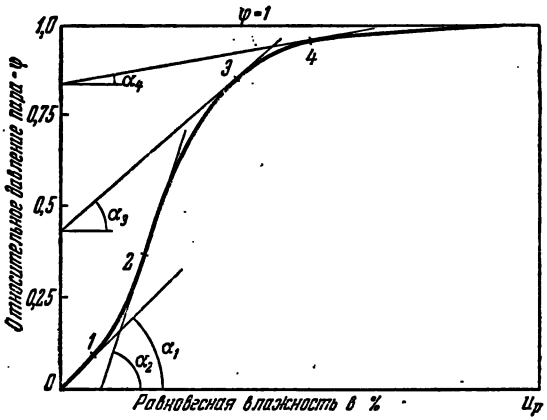


Рис. 49. Изотерма десорбции коллоидного тела.

тельной к изотерме $u = f(\varphi)$ на давление насыщенного пара $p_{\text{н}}$ при температуре тела t:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T = p_{\text{н}}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial u}\right)_T = p_{\text{н}} \operatorname{tg}\alpha. \qquad (2.45)$$

Рис. 49 показывает, что $\operatorname{tg}\alpha$ на небольшом участке φ (от 0 до 0,1) сначала увеличивается, а потом уменьшается и при достижении максимальной гигроскопической влажности $\operatorname{tg}\alpha$ становится величиной очень малой.

Если считать, что коэффициент ξ не зависит от влажности, то коэффициент потенциалопроводности

$$k = \frac{1{,}064}{\gamma_0} \sqrt{\frac{\mu_п}{RT}} \xi \left(\frac{dp}{du}\right)_T. \qquad (2.46)$$

будет сначала увеличиваться (область малых значений φ, соответствующих мономолекулярной адсорбции), потом, после достижения максимума, уменьшаться (на рис. 50 это изменение показано пунктиром).

Опыт показывает, что коэффициент потенциалопроводности при переносе пара в коллоидных телах по мере увеличения влажности тела непрерывно увеличивается, следовательно, коэффициент молекулярного течения пара с повышением влажности возрастает, несмотря на уменьшение $\operatorname{tg}\alpha$.

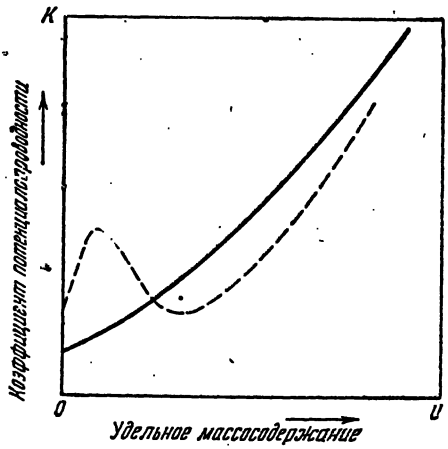


Рис. 50. Зависимость между коэффициентом потенциалопроводности и влажностью коллоидного тела.

Произведение $\xi\left(\frac{dp}{du}\right)_T$, определяющее характер изменения коэффициента k от влажности тела для большинства коллоидных тел с повышением влажности увеличивается.

Если влажность тела близка к максимальной гигроскопической U_0, то перенос вещества происходит частично в виде жидкости, а при влажности $U \gg U_0$ — только в виде одной жидкости. Этот перенос происходит по типу избирательной диффузии жидкости, вызванной разностью осмотических давлений. Основная масса жидкости в коллоидном теле поглощается осмотическим путем через стенки клетки, непроницаемые для растворимой фракции коллоидного тела.

Растворитель (жидкость) диффундирует через стенки коллоидной клетки из мест с меньшим осмотическим давлением для растворимой фракции к местам с большим осмотическим давлением (внутрь клетки). Поэтому для растворителя осмотическое давление является отрицательным потенциалом переноса, аналогичным капиллярному потенциалу.

При одинаковом содержании жидкости и растворимой фракции осмотическое давление раствора (золя) равно давлению набухания геля (коллоидного тела).

Давление набухания коллоидного тела равно:

$$P = \nu RT + AC^K, \qquad (2.47)$$

где ν — молярная концентрация растворимой фракции коллоидного тела, C — концентрация сухого вещества тела (масса абсолютно сухого тела в единице объема тела и жидкости), равная

$$C = \frac{\gamma_ж}{u + \frac{\gamma_ж}{\gamma_т}}; \tag{2.48}$$

$\gamma_ж$ и $\gamma_т$ — соответственно плотность жидкости и вещества тела, $K \approx 3$ — коэффициент, не зависящий от природы тела и жидкости, A — постоянная.

Первый член формулы (2.47) учитывает кинетическую энергию коллоидных частиц растворимой фракции, а второй член — энергию взаимодействия их с растворителем.

Молярная концентрация ν обратно пропорциональна влажности тела. Поэтому только при очень больших влажностях или малых C, когда коллоидное тело близко к раствору, первый член формулы (2.47) сравним со вторым членом.

При обычных влажностях ограниченно набухающего тела первым членом можно пренебречь по сравнению со вторым. Тогда

$$P = AC^3 = \frac{A\gamma_ж^3}{\left(u + \frac{\gamma_ж}{\gamma_т}\right)^3}. \tag{2.49}$$

Значит, в области влажности тела, далекой от влажности раствора, давление набухания не зависит от температуры. При повышении температуры растворимость тела резко увеличивается и оно становится неограниченно набухающим телом. Для этого случая решающее значение имеет уже первый член формулы (2.47).

Скорость диффузии растворимой фракции тела пропорциональна градиенту давления набухания ∇P. Если растворимая фракция неподвижна и находится внутри клетки, а диффундирует растворитель (жидкость), то скорость избирательной диффузии жидкости будет пропорциональна — ∇P. Плотность диффузионного потока жидкости равна:

$$i_ж = D_P \nabla P, \tag{2.50}$$

где D_P — коэффициент избирательной диффузии жидкости, отнесенный к разности давлений набухания (коэффициент массопроводности диффузионного переноса $D_P = \varkappa$).

По аналогии с капиллярно-пористыми телами можно считать, что коэффициент избирательной диффузии жидкости в коллоидном теле, отнесенный к разности давлений набухания, D_P прямо пропорционален коэффициенту диффузии растворимой фракции D'_P, тоже отнесенному к разности осмотических давлений:

$$D_P = \varepsilon_ж D'_P = \varepsilon_ж \frac{D\mu_т}{RT},$$

где D есть коэффициент диффузии растворимой фракции коллоидного тела в жидкости, определяемый формулой (7.35); $\mu_т$ — молекулярный вес растворимой фракции коллоидного тела; $\varepsilon_ж$ — коэффициент пропорциональности (безразмерная величина), зависящий от количества активных диффузионных поверхностей в единице сечения тела.

Величину, обратную $\frac{1}{\varepsilon_ж}$, можно считать сопротивлением внутренней диффузии жидкости в теле. С увеличением влажности тела эта величина уменьшается.

Напишем уравнение переноса (2.50) в другой форме, а именно через градиент влажности ∇u. Получим:

$$i_ж = -\frac{\varepsilon_ж D \mu_т}{RT}\left[\frac{\partial P}{\partial u}\right]\nabla u = -k\gamma_0 \nabla u, \tag{2.51}$$

так как

$$\nabla P = \frac{\partial P}{\partial u}\nabla u = -\frac{3A\gamma_ж^3}{\left(u+\frac{\gamma_ж}{\gamma_т}\right)^4}\nabla u; \tag{2.52}$$

$\left[\frac{\partial P}{\partial u}\right]$ есть абсолютное значение частной производной давления набухания по влажности тела. Эта производная равна:

$$\left[\frac{\partial P}{\partial u}\right] = \frac{3A\gamma_ж^3\gamma_т^4}{(\gamma_т u+\gamma_ж)^4}, \tag{2.53}$$

где k — коэффициент потенциалопроводности при диффузионном переносе жидкости, т. е. коэффициент внутренней диффузии жидкости, отнесенный к разности концентраций жидкости в теле:

$$k = \frac{\varepsilon_ж D \mu_т}{\gamma_0 RT}\left[\frac{\partial P}{\partial u}\right]. \tag{2.54}$$

Изменение коэффициента потенциалопроводности k от влажности тела определяется произведением $\varepsilon_ж\left[\frac{\partial P}{\partial u}\right]$. При относительно малых влажностях коэффициент $\varepsilon_ж$ увеличивается с повышением u значительно быстрее, чем уменьшается $\left[\frac{\partial P}{\partial u}\right]$. Поэтому коэффициент k с увеличением влажности увеличивается. При бо́льших влажностях $\left(u \gg \frac{\gamma_ж}{\gamma_т}\right)$ произведение $\varepsilon_ж\left[\frac{\partial P}{\partial u}\right]$ с увеличением u уменьшается, вследствие чего уменьшается и коэффициент потенциалопроводности. В значительном интервале влажности U коэффициент потенциалопроводности может оставаться постоянным. Общий поток вещества в коллоидном теле будет равен сумме потоков пара и жидкости, т. е. будет определяться следующим уравнением переноса:

$$i = i_п + i_ж = -k\gamma_0 \nabla u, \tag{2.55}$$

где k — коэффициент потенциалопроводности молекулярного переноса вещества в коллоидном теле, равный

$$k = \frac{1{,}064}{\gamma_0}\sqrt{\frac{\mu_п}{RT}}\,\xi\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T + \varepsilon_ж \frac{D\mu_т}{\gamma_0 RT}\left[\frac{\partial P}{\partial u}\right]. \qquad (2.56)$$

При малых влажностях перенос вещества происходит в виде пара. Коэффициент потенциалопроводности k увеличивается с повышением влажности u и определяется первым слагаемым формулы (2.56).

При дальнейшем увеличении влажности перенос вещества происходит в виде жидкости. Сначала коэффициент k увеличивается

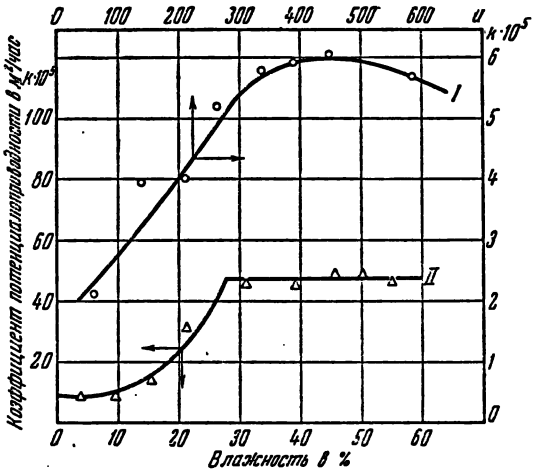


Рис. 51. Зависимость между коэффициентом потенциалопроводности и влажностью коллоидного тела:
кривая *I* — торф, кривая *II* — каолин.

а потом в области бо́льших значений u становится постоянным или даже уменьшается.

Такой характер изменения коэффициента k от влажности тела подтверждается опытами по переносу вещества в коллоидных телах (рис. 51).

б) Неизотермический перенос вещества

Как было установлено выше, перенос пара и жидкости в коллоидном теле происходит молекулярным путем (молекулярное течение пара и избирательная диффузия жидкости).

При неизотермических условиях движения потенциалом молекулярного течения пара является величина $\frac{p}{\sqrt{T}}$ (см. § 3), а при диффузионном переносе жидкости — давление набухания (осмотическое давление).

Уравнение переноса вещества имеет вид

$$i = -1{,}064\sqrt{\frac{\mu_п}{R}}\,\xi\nabla\left(\frac{p}{\sqrt{T}}\right)+\varepsilon_ж D\frac{\mu_т}{RT}\nabla P. \qquad (2.57)$$

Это уравнение, аналогичное предыдущим случаям, можно написать так:

$$i = -k\gamma_0\nabla u - k\gamma_0\delta\nabla t. \qquad (2.58)$$

В уравнение переноса (2.58) входят два коэффициента переноса: коэффициент потенциалопроводности k и термоградиентный коэффициент δ.

Первый из них определяется формулой (2.56), а второй — формулой

$$\delta = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u - \left(\frac{p}{2T}\right)_u}{\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T}. \qquad (2.59)$$

Термоградиентный коэффициент для коллоидных тел в области осмотически связанной влаги равен нулю, так как давление набухания почти не зависит от температуры.

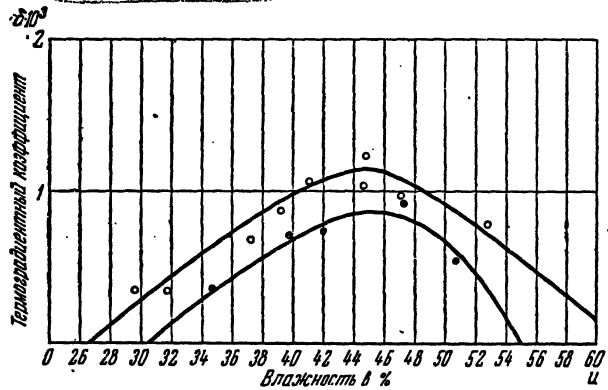


Рис. 52. Изменение термоградиентного коэффициента коллоидного тела (пшеничное тесто) от влажности и температуры. Условные обозначения:

● — температура 54° С, ○ — температура 45° С.

На рис. 52 показано изменение термоградиентного коэффициента δ коллоидного тела (пшеничное тесто) в зависимости от влажности при температурах 45 и 54° С. Из рис. 52 видно, что с увеличением влажности тела коэффициент δ сначала увеличивается, а потом уменьшается до нуля.

В коллоидном теле перенос вещества по направлению потока тепла в основном происходит в виде пара. Поэтому коэффициент δ с воз-

растанием влажности увеличивается, поскольку

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u > \left(\frac{p}{2T}\right)_u.$$

В этом интервале влажностей перенос пара происходит по направлению потока тепла, так как потенциал переноса $\frac{p}{\sqrt{T}}$ для более нагретых частей тела выше, чем для частей тела, менее нагретых. Перемещаясь от нагретых частей тела к холодным, пар конденсируется и создает перепад влажности в теле, определяемый коэффициентом δ.

С увеличением влажности количество гидратационной жидкости по сравнению со свободной жидкостью уменьшается. Соответственно этому уменьшается и коэффициент δ, который при некоторой влажности становится равным нулю. Дальнейшее количество поглощаемой жидкости оказывается связано только осмотическими силами.

Влажность, соответствующая нулевому значению коэффициента δ, является границей гидратационной и осмотической влаги в теле. С увеличением температуры количество гидратационной влаги и коэффициент δ уменьшаются (рис. 52). Поэтому точка пересечения кривой $\delta = f(u)$ с осью влажности с повышением температуры сдвигается

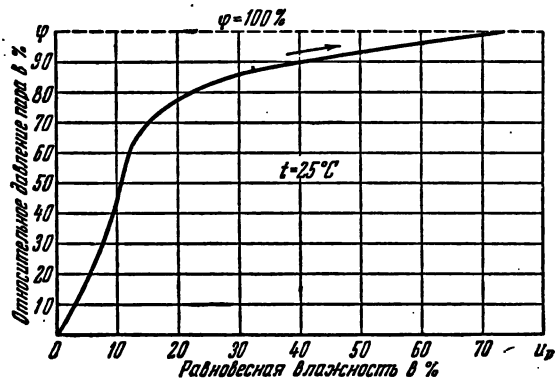


Рис. 53. Изотерма сорбции пшеничного теста при температуре 25° С.

влево. Этот вывод подтверждается изотермами сорбции коллоидных тел, максимальная гигроскопическая влажность которых примерно равна гидратационной влажности тела.

На рис. 53 приведена изотерма сорбции пшеничного теста при температуре 25° С. Из кривой видно, что максимальная гигроскопическая влажность равна 73%. С повышением температуры гигроскопическая влажность уменьшается и при температуре 40—45° оказывается примерно равной 60%.

Возвращаясь к кривой изменения коэффициента δ от влажности тела, заметим, что термоградиентный коэффициент тела при влажности, меньшей 27—31%, как это видно из рис. 52, также равен нулю. Следовательно, потенциал эффузионного переноса $\frac{p}{\sqrt{T}}$ более нагретых частей тела равен потенциалу переноса менее нагретых частей, так как существует термодинамическое и молекулярное равновесие:

$$\frac{p}{\sqrt{T}} = \text{const}.$$

В этом случае никакой конденсации пара в нагретых частях тела не происходит, а имеет место только перераспределение давлений пара, которое не влияет на количество жидкости в теле.

Таким образом, предложенная выше модель коллоидного тела для объяснения переноса пара подтверждается экспериментами по определению коэффициентов переноса вещества.

§ 7. Перенос вещества, поглощенного капиллярно-пористыми коллоидными телами

Влажные материалы или капиллярно-пористые коллоидные тела обладают свойствами пористых и коллоидных тел. Для них возможны, следовательно, все виды молекулярного и молярного переноса вещества. Механизм переноса вещества в таких телах очень сложен.

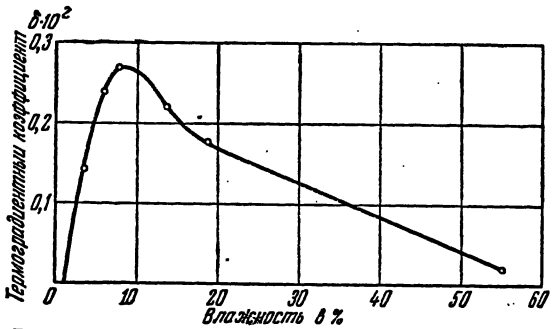


Рис. 54. Изменение термоградиентного коэффициента от влажности тузловской грязи (ила) при температуре 20—25° С.

В общем случае неизотермических условий движения для плотности переносимого вещества можно написать:

$$i = -k\gamma_0 \nabla u - k\gamma_0 \delta \nabla t. \qquad (2.60)$$

Здесь коэффициенты k и δ должны определяться экспериментальным путем, поскольку уравнение переноса (2.60), учитывающее все виды переноса жидкости и пара, не поддается строгому теоретическому анализу.

Первый член уравнения (2.60) является выражением закона влагопроводности, так как он отражает перенос, обусловленный градиентом влажности. Второй член уравнения (2.60), учитывающий перенос, вызванный температурным градиентом, обычно называют законом термовлагопроводности. Напомним, что ни градиент влажности, ни градиент температуры не являются потенциалами переноса. Несмотря на это, мы часто пользуемся уравнением переноса (2.60), ибо оно учитывает все виды переноса вещества. Коэффициенты переноса k и δ здесь можно представить в качестве соответствующих сумм:

$$k = \left\{ \left[\frac{D_{\text{п}}\mu_{\text{п}} P_{\text{б}} \varepsilon_{\text{п}}}{\gamma_0 RT(P_{\text{б}} - p_{\text{п}})} + \frac{1{,}064\xi}{\gamma_0} \sqrt{\frac{\mu_{\text{п}}}{RT}} \right] \left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T + \right.$$

$$\left. + \frac{\sigma \cos\theta}{4\eta r^4 f_s(r)} \int_{r_0}^{r} r^2 f_s(r)\, dr + \varepsilon_{\text{ж}} \frac{D_{\text{к}}\mu_{\text{т}}}{\gamma_0 RT} \left(\frac{\partial P}{\partial u}\right)_T \right\}, \quad (2.61)$$

$$\delta = \left\{ \left[\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_u - 0{,}532 \sqrt{\frac{\mu_{\text{п}}}{RT}} \frac{\xi}{\varkappa_p} \left(\frac{p}{T}\right)_u}{\left(\frac{\partial p}{\partial u}\right)_T} \right] + \frac{\gamma_{\text{ж}} r f_s(r)}{\gamma_0 \sigma} \frac{d\sigma}{dt} + \right.$$

$$\left. + \frac{3}{2T_0} \frac{T_{\text{к}}(u_{\text{мако}} - u)}{\sigma_0(1 + u_{\text{мако}})(1 + u)} \frac{d\sigma}{dt} \right\}, \quad (2.62)$$

где $D_{\text{п}}$ и $D_{\text{к}}$ суть соответственно коэффициенты диффузии пара в неподвижном воздухе и растворимой фракции коллоидного тела в жидкости.

В каждом соотношении первые члены в квадратной скобке учитывают перенос вещества в виде пара, а последующие — в виде жидкости. Необходимо отметить, что соотношения (2.61) и (2.62) не могут служить в качестве расчетных формул для коэффициентов переноса, поскольку не все входящие в них коэффициенты известны. Несмотря на это, они представляют большую ценность, так как показывают качественный характер изменения коэффициентов переноса от влажности и температуры при переходе от одной формы связи к другой.

Например, на рис. 54 приведена кривая $\delta = f(U)$ для ила, взятая нами из работы Н. Г. Фесенко [85]. Из рис. 54 видно, что термоградиентный коэффициент изменяется в зависимости от влажности по некоторой кривой, имеющей максимум. Этот максимум согласно опытам Н. Г. Фесенко с илами различного состава соответствует границе между коллоидно связанной (гидратационной) и свободной (капиллярной и осмотической) влагой. При этом метод определения связанной воды по диаграмме $\delta = f(U)$ оказывается более точным, чем классический тензиметрический метод. Максимальное значение коэффициента δ, как видно из рис. 54, равно 0,25% /град. Диаграммы $\delta = f(U)$, $k = f(U)$ могут, следовательно, служить в качестве нового метода для определения различных форм связи вещества дополнительно к классическому,

тензиметрическому методу. Это имеет исключительно большое значение для практики, в частности для выработки рациональной технологии гигротермической обработки влажных материалов. Известно, что основные технологические качества материала определяются формой связи влаги с данным веществом. Всякая термическая обработка так или иначе связана с изменением качества материала, поскольку всякая термическая обработка всегда сопровождается переносом жидкости или пара и, следовательно, изменением строения вещества. Учет изменения качества материала может быть произведен также на основании анализа изменения различных коэффициентов в зависимости от влажности материала. Коэффициенты k и δ, вообще говоря,

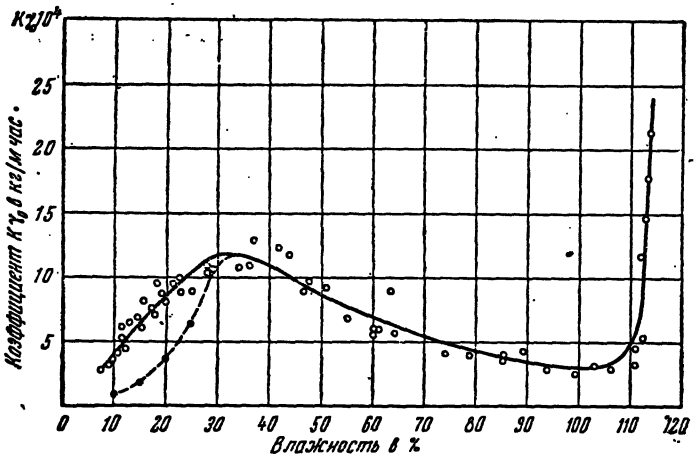


Рис. 55. Изменение коэффициента потенциалопроводности древесины (сосна) от влажности при температуре 30° С.

являются сложными функциями u и t. На рис. 55 приведена зависимость между коэффициентом $k\gamma_0$ и влажностью U для древесины, взятая нами из работы Фойгта, Кришера и Шаусса. Из рис. 55 видно, что с увеличением влажности до 30% коэффициент $k\gamma_0$ увеличивается, потом при изменении влажности от 30 до 105% уменьшается и, наконец, опять резко увеличивается при влажности выше 110%. Пунктиром нанесена кривая для коэффициента $k\gamma_0$ с учетом переноса только жидкости в гигроскопической области. Объяснение такого сложного вида кривой $k\gamma_0 = f(U)$ может быть дано следующее.

В интервале влажности от 8 до 30% перенос вещества происходит диффузионным путем большей частью в виде пара, причем коэффициент $k\gamma_0$ с повышением U увеличивается. По мере увеличения влажности доля переноса вещества в виде жидкости все время возрастает, и, наконец, после достижения точки насыщения волокна (максимальная

гигроскопическая влажность) этот жидкостный вид переноса становится преобладающим в общем потоке вещества. Древесина представляет собой сложное капиллярно-пористое коллоидное тело. Жидкость движется не только по сложной капиллярной системе, но и через мембраны клеток по типу избирательной диффузии (осмоса). При этом диффузионное движение жидкости, хотя и происходит одновременно с капиллярным движением, но оно лимитирует диффузионный процесс переноса. Скорость диффузионного переноса значительно меньше скорости молярного движения жидкости под действием капиллярного потенциала. Поэтому коэффициент $k\gamma_0$ с увеличением влажности древесины уменьшается, что характерно именно для диффузионного переноса жидкости. При влажности свыше $100^0/_0$ все макрокапилляры одинакового размера заполняются жидкостью. В результате этого функция распределения пор по радиусу $f_в(r)$ стремится к нулю, а коэффициент k резко возрастает. Так объясняется резкое возрастание коэффициента $k\gamma_0$ при влажности древесины свыше $100^0/_0$.

При этом необходимо сделать оговорку, что приведенный анализ носит упрощенный характер. В действительно существующем процессе переноса никакой резкой границы между отдельными потоками

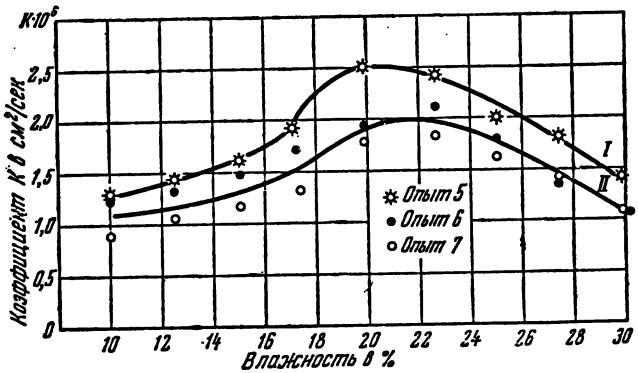


Рис. 56. Зависимость между коэффициентом потенциалопроводности древесины (сосна-заболонь) при температуре 20° С в гигроскопической области (условная плотность 420 *кг/м*³).

Кривая *I*—радиальный ток влаги, кривая *II*—тангенциальный ток влаги.

вещества нет, а наблюдаемые на опыте параметры являются продуктом суммарных воздействий. П. С. Серговский [74] на основании своих экспериментов приходит к заключению, что максимум кривой $k = f(U)$ должен быть смещен влево от гигроскопической точки. На рис. 56 приведены кривые изменения коэффициента потенциалопроводности k от влажности древесины (сосна-заболонь). Из рисунка видно, что максимум кривой соответствует влажности от 20 до $22^0/_0$

в зависимости от направления тока влаги. Учитывая тот факт, что гидратационная влага связана наиболее прочно и ее перенос происходит в виде пара, можно считать, что влажность, соответствующая точке максимума, есть гидратационная влажность.

Изменение коэффициента потенциалопроводности древесины от влажности вообще невелико. Поэтому в качестве первого приближения этот коэффициент можно принять за постоянную величину. Опыты автора с древесиной (липа) показали, что в интервале гигроскопической влажности коэффициент k изменяется незначительно. Средний коэффициент потенциалопроводности зависит только от температуры. По данным П. С. Серговского коэффициент потенциалопроводности (средний) древесины в интервале влажности от 10 до 30% в тангенциальном направлении может быть вычислен по следующим формулам: а) для древесины ядра (независимо от породы) и спелой древесины хвойных пород

$$k_т = 0{,}235 \cdot 10^{-31} T^{10} \gamma^{-3{,}3} \quad (см^2/сек), \tag{2.63}$$

б) для древесины заболони независимо от породы и древесины без ядровых лиственных пород

$$k_т = 0{,}235 \cdot 10^{-31} T^{10} \gamma^{-3{,}9} \quad (см^2/сек), \tag{2.64}$$

где γ — плотность в $г/см^3$.

Коэффициент потенциалопроводности древесины в радиальном направлении $k_р$ может быть определен в зависимости от процентного содержания сердцевинных лучей (П) в общем объеме по формуле П. С. Серговского

$$k_р = k_т\left(1 + \frac{2П}{100}\right).$$

Экспериментально было установлено, что отношение $\frac{k_р}{k_т}$ составляет для сосны 1,15, для дуба 1,50, для бука 1,70.

Формулы (2.63) и (2.64) показывают, что коэффициент потенциалопроводности с повышением температуры увеличивается пропорционально T^{10}. Это указывает на то, что перенос вещества происходит в виде пара или путем избирательной диффузии.

Опыты, проведенные Я. М. Миниовичем [52] с керамической массой, состоящей из 45% часов-ярской глины и 55% мелкого часов-ярского шамота, показали: 1) коэффициент потенциалопроводности при влажности выше максимальной гигроскопической не зависит от влажности, а зависит только от температуры:

$$k\gamma_0 = \left(\frac{T}{290}\right)^{14} \cdot 10^{-3} \quad (кг/мчас); \tag{2.65}$$

2) коэффициет потенциалопроводности в гигроскопической области зависит от влажности и температуры.

Для исследуемой массы эта зависимость имеет вид

$$k\gamma_0 = \left(0{,}2 + \frac{1{,}4}{373 - T} + \frac{0{,}3}{13 - 0{,}00246T - u}\right)\left(\frac{T}{290}\right)^{14} \cdot 10^{-3}, \quad (2.66)$$

т. е. с увеличением влажности коэффициент k увеличивается.

Термоградиентный коэффициент δ характеризует перепад влажности в теле при перепаде температуры в один градус. Произведение $k\gamma_0\delta$ является мерой интенсивности переноса вещества при градиенте температуры, равном единице. На рис. 57 приведены кривые

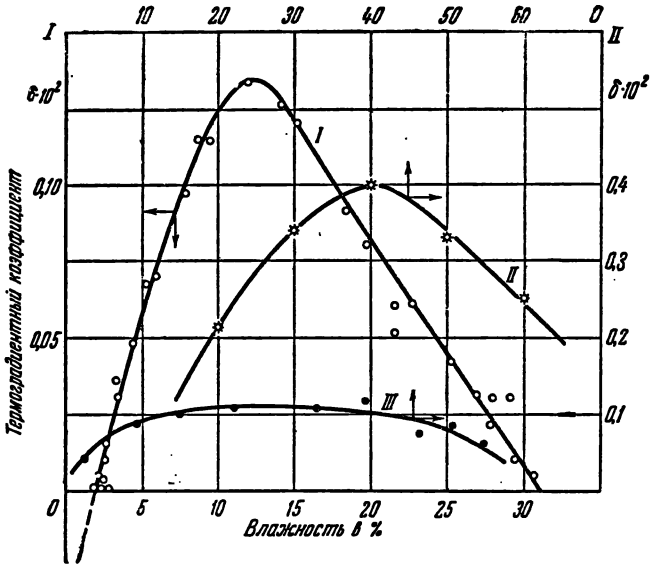


Рис. 57. Зависимость термоградиентного коэффициента глины (кривая *I*), торфа (кривая *II*) и каолина (кривая *III*) от влажности при средней температуре 35° С.

изменения δ от влажности для глины и торфа при средней температуре в 35°. Из рис. 57 видно, что обе кривые имеют максимум, соответствующий влажности для глины 12% и для торфа 40%. При влажности глины в 2% коэффициент δ равен нулю, а при дальнейшем уменьшении он становится отрицательным (объяснение дано выше). Одновременно с этим проведены опыты по выяснению механизма переноса, вызванного разностью температур. Глина и торф замешивались на растворе NaCl. В экспериментах производился анализ не только на распределение влажности, но и на содержание соли. Опыт состоял в следующем: влажный торф насыпался в шарообразную металлическую колбу, которая нагревалась в воде с постоянной скоростью (температура воды повышалась на 0,4° в минуту). Спустя

определенный промежуток времени, отвечающий неравенству $Fo > 0{,}5$ *), производились анализы влажности и содержания соли в направлении радиальной координаты. Аналогично ставился опыт с глиной, но в отличие от торфа отформованный глинистый шар покрывался специальной влагоизоляцией и нагревался в масляном термостате.

Длительность опыта не превышала 3 часов, поэтому диффузией соли в воде можно было пренебречь. В табл. 8 приведены данные по распределению соли и воды в шаре из глины.

Таблица 8

Распределение воды и соли в глине. Начальная влажность глины $U = 22\%$, концентрация раствора $C = 5{,}95\%$, начальная концентрация соли в глине $\omega_0 = 1{,}314\%$

Относительная радиальная координата r/R	Влажность (%) U	Концентрация соли C (%)	$\frac{\omega}{U}$
0,877	21,28	1,287	0,0605
0,679	22,75	1,352	0,0595
0,488	22,95	1,354	0,0591
0,279	22,85	1,360	0,0595
0,087	22,95	1,362	0,0599

Из табл. 8 видно, что концентрация ω меньше у поверхности шара, чем в центре. Следовательно, вместе с переносом воды имеет место и перенос соли от поверхности шара к центру (по направлению потока тепла). Если бы имел место перенос пара, то концентрация соли в глине была бы одинакова и равна начальной.

Предположим, что перенос вещества происходит в виде жидкости, соль не задерживается осмотическими силами частиц глины и эффектом диффузии соли можно пренебречь. Тогда первоначальная концентрация раствора должна быть повсюду одинакова и равна:

$$C_0 = \frac{\omega_0}{U_0} = \frac{1{,}314}{22} \cdot 100 = 5{,}95\%.$$

Итак, кривые распределения соли и влажности должны быть подобны, причем множитель преобразования этих кривых должен быть равен концентрации раствора C_0.

Из табл. 8 видно, что действительно наблюдается постоянство отношения $\frac{U}{\omega}$ и, значит, перемещение влаги в основном происходит в виде воды. Результаты одного из опытов с торфом приведены на рис. 58.

*) Начиная с этого времени, распределение температуры происходит по параболическому закону. Подробно см. [49].

Кривые на рис. 58 построены так: по экспериментальным значениям U и ω способом наименьших квадратов находились постоянные коэффициенты уравнения параболического распределения влажности

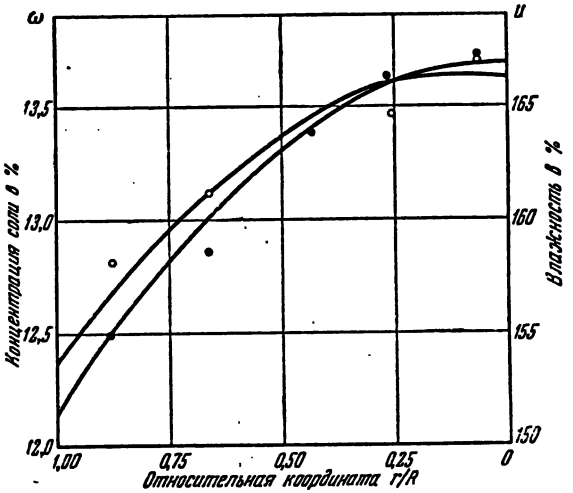


Рис. 58. Кривые распределения влажности и концентрации соли в торфе при его нагревании. Условные обозначения:
○ — концентрация соли, ● — влажность торфа.

и концентрации соли. Затем по этим уравнениям чертились кривые распределения.

Из рис. 58 видно, что кривые подобны, а множитель преобразования обеих этих кривых можно считать постоянным и равным

$$\frac{\omega}{U} = \frac{1{,}26\left[10{,}8 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right]}{15{,}6\left[10{,}74 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right]} \approx 0{,}81.$$

В данном опыте влага перемещалась, таким образом, в виде воды по направлению потока тепла.

В этих опытах влажность материала (глины и торфа) была больше максимальной гигроскопической, поэтому и перенос влаги происходил здесь в виде жидкости. При небольших влажностях тела перенос происходит в виде пара. В более нагретых слоях вода испаряется, в холодных слоях конденсируется пар.

Таким образом, стационарное состояние является кинетическим установившимся процессом. Зависимость термоградиентного коэффициента δ от влажности и температуры древесины приведена на

рис. 59 для сосны и в табл. 9 для дуба (экспериментальные данные В. П. Миронова).

Таблица 9

Влияние температуры на термоградиентный коэффициент δ древесины (дуб)

Влажность % U	Коэффициент δ 10^2 1/*град* при температуре							
	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
10	0,104	0,139	0,147	0,212	0,241	0,256	0,328	0,521
20	0,205	0,285	0,376	0,484	0,546	0,644	0,991	1,401
30	0,112	0,227	0,287	0,417	0,545	0,551	0,618	1,168

Из рис. 59 следует, что кривая $\delta = f(U)$ имеет максимум, который при повышении температуры смещается в сторону меньших влажностей. Как и для коллоидного тела при больших влажностях сосны коэффициент δ равен нулю, а максимумы кривых $\delta = f(U)$ с уменьшением температуры смещаются вправо. Коэффициент δ с повышением температуры уменьшается, что тоже характерно для осмотической влаги, за исключением малых влажностей, где, наоборот, коэффициент δ с повышением температуры увеличивается. Отсюда следует, что при малых влажностях перенос вещества происходит в виде пара, когда коэффициент δ при повышении температуры увеличивается, а при больших влажностях — в виде жидкости, когда коэффициент δ с повышением температуры уменьшается. Коэффициент δ для сосны имеет наибольшее значение. При температуре 20° С максимальное значение этого коэффициента равно: $\delta \approx 0{,}07 \frac{1}{град} = 7\%/град$. Таким образом, перепад температуры в один градус вызывает в сосне перепад влажности в 7%.

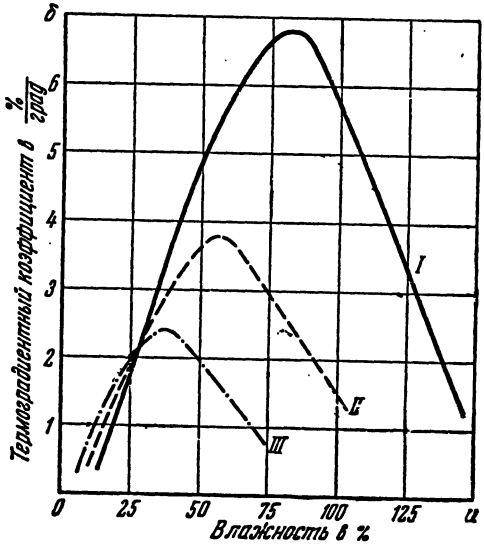


Рис. 59. Зависимость термоградиентного коэффициента древесины (сосна) от влажности и температуры.

Кривая *I* — 20° С, кривая *II* — 30° С и кривая *III* — 40° С.

Термоградиентный коэффициент дуба имеет максимальное значение при влажности 20% независимо от температуры (см. табл. 9). С повышением температуры коэффициент увеличивается при всех влажностях от 10 до 30%. Аналогичную зависимость мы имеем и для сосны. Коэффициент для сосны увеличивается с повышением температуры в интервале влажности от 5 до 25%. Отсюда следует, что перенос вещества, вызванный температурным градиентом, в дубе происходит в основном в виде пара ($10 < U < 30$). Коэффициенты переноса вещества k и δ определяют интенсивность переноса при заданных градиентах влажности и температуры.

В настоящее время собран достаточный экспериментальный материал, чтобы дать достаточно полную характеристику в отношении переносов тепла и вещества для некоторых тел. Такие экспериментальные материалы приведены в общей таблице.

ГЛАВА III

ТЕРМОДИНАМИКА ПЕРЕНОСА ВЕЩЕСТВА

Кинетика переноса тепла и массы поглощенного вещества во влажных телах определяется разностью потенциалов переноса. Потенциал переноса тепла (температура) был введен очень давно и получил свое строгое обоснование в термодинамике. Это обстоятельство обусловило успешное решение проблемы теплообмена, не осложненного массообменом.

Потенциал переноса вещества до сих пор не был введен из-за отсутствия соответствующих исследований по термодинамике переноса вещества. Благодаря этому явления переноса во влажных телах не получили строгого термодинамического обоснования, что часто приводит к противоречивым выводам при анализе экспериментальных данных.

В этой главе на основе термодинамической аналогии между переносом тепла и вещества сделана попытка решения проблемы потенциала переноса вещества. В отличие от молекулярной физики термодинамика изучает макроскопические свойства тела или системы тел и процессы их взаимодействия, не интересуясь микроскопической картиной. Это обстоятельство имеет особо важное значение при исследовании переноса вещества в капиллярно-пористых коллоидных телах, где молекулярная картина необычайно сложна. В то же время применение термодинамических методов не означает отказа от молекулярно-кинетического метода. Термодинамика и молекулярно-кинетическая теория должны взаимно дополнять друг друга; один и тот же опытный материал должен служить предметом комплексного анализа. При этом условии исследование явлений переноса вещества будет проходить так же успешно, как и исследование явлений переноса тепла. До сих пор теплообмен во влажных телах изучался независимо от массообмена, что является принципиальной ошибкой. Перенос вещества во влажных телах неотделим от переноса тепла, поэтому явления переноса вещества и тепла должны рассматриваться в их неразрывной связи. Только такое исследование даст возможность решить всю проблему явлений переноса в коллоидных капиллярно-пористых телах. Следовательно, вполне естественным является применение к переносу вещества тех методов и той системы поня-

тий, которые с успехом применяются в явлениях переноса тепла. В данной главе изложены основные понятия термодинамики переноса вещества и их применения для практических расчетов, которые были получены автором в самое последнее время. Безусловно такая постановка вопроса является лишь первой попыткой построения термодинамики переноса вещества, которая не лишена многих недостатков, но плодотворность этого нового метода исследования для данной области очевидна и подтверждается результатами его применения на практике.

§ 8. Основные термодинамические параметры переноса вещества (массосодержание, потенциал, массоемкость)

Известно, что феноменологическая термодинамика была построена на понятии о теплоте как о некотором невесомом веществе — теплороде. Поэтому существующая до сих пор терминология в термодинамике отражает в себе эти представления, несмотря на то, что теория теплорода уже давно отвергнута. По современным представлениям теплота является формой передачи энергии и с этой точки зрения является аналогом понятия работы, а не энергии. Совсем по-иному обстоит дело с применением классических термодинамических представлений к переносу вещества в пористых телах. Вещество, содержащееся в пористом теле, определяется массой. Поэтому перенос вещества является массообменом в широком понимании этого слова. Отсюда следует, что вся система представлений классической термодинамики может быть перенесена на состояние вещества, содержащегося в капиллярно-пористом теле. Масса вещества (M) в капиллярно-пористом коллоидном теле состоит из массы жидкости ($M_ж$), массы пара ($M_п$) и массы неконденсирующегося газа ($M_г$). Сначала рассмотрим термодинамические соотношения для бинарной смеси: пара и газа.

а) Диффузионный перенос пара в паровоздушной смеси

Влажный воздух можно рассматривать как бинарную смесь сухого воздуха ($\mu_в = 29$) и водяного пара ($\mu_п = 18$). Общее барометрическое давление $P_б$ равно сумме парциальных давлений пара $p_п$ и воздуха $p_в$:

$$P_б = p_в + p_п. \tag{3.1}$$

Известно, что паровоздушная смесь характеризуется следующими термодинамическими параметрами: температурой, давлением, объемом, плотностью, влагосодержанием, теплосодержанием и парциальными давлениями. В первом приближении можно считать, что паровоздушная смесь подчиняется уравнению Менделеева-Клапейрона.

Масса пара, содержащаяся в паровоздушной смеси и отнесенная к единице массы сухого воздуха, называется влагосодержанием влажного воздуха. Итак,

$$d = \frac{M_п}{M_в}, \tag{3.2}$$

где $M_п$ и $M_в$ суть соответственно массы пара и воздуха в килограммах. Применяя уравнение Клапейрона, получим:

$$p_п = \frac{M_п}{V}\frac{RT}{\mu_п}, \quad p_в = \frac{M_в}{V}\frac{RT}{\mu_в}, \tag{3.3}$$

где V — объем смеси. Отсюда находим:

$$d = \frac{\mu_п}{\mu_в}\frac{p_п}{p_в} = \frac{\mu_п}{\mu_в}\frac{p_п}{P_б - p_п}. \tag{3.4}$$

Таким образом, удельное влагосодержание есть функция парциального давления пара $p_п$ и барометрического давления $P_б$.

Удельное теплосодержание пара, находящегося во влажном воздухе, т. е. теплосодержание пара в смеси, рассчитанное на единицу массы сухого воздуха, равно:

$$I_п = (595 + c_п t)\, d, \tag{3.5}$$

где $c_п = 0{,}47$ есть удельная теплоемкость пара.

Из (3.5) получим:

$$\frac{I_п}{d} = 595 + c_п t, \tag{3.6}$$

т. е. отношение $\frac{I_п}{d}$ есть функция только температуры.

Температура является потенциалом переноса тепла и, следовательно, потенциалом переноса средней кинетической энергии движения молекул вещества. Потенциалом диффузионного переноса пара в рассматриваемой бинарной смеси является парциальное давление $p_п$ при условии неизменности общего давления ($P_б = \text{const}$).

Поэтому удельное влагосодержание при $P_б = \text{const}$ является однозначной функцией $p_п$.

Аналогично понятию удельной теплоемкости введем понятие удельной пароемкости $e_п$, которую определим следующим образом:

$$e_п = \left(\frac{\partial d}{\partial p_п}\right)_{P_б} = \frac{\mu_п}{\mu_в}\frac{P_б}{(P_б - p_п)^2}. \tag{3.7}$$

Следовательно, удельная пароемкость зависит от парциального давления пара $p_п$. При малых потенциалах, когда парциальное давление пара мало́ по сравнению с барометрическим давлением $P_б$, удельная пароемкость постоянна и равна $e_п = 0{,}818 \cdot 10^{-3}$ *кг/кг мм* рт. столба

(при нормальном давлении $P_б = 760$ *мм* рт. столба). С повышением $p_п$ удельная пароемкость увеличивается (рис. 60). С увеличением давления $P_б$ (при постоянном $p_п$) удельная пароемкость уменьшается.

Пользуясь уравнениями (3.3), соотношение для удельной пароемкости можно написать в таком виде:

$$e_п = \frac{\mu_п P_б}{RT(P_б - p_п)\gamma_в}, \quad (3.8)$$

где $\gamma_в = \frac{M_в}{V}$ есть концентрация воздуха, т. е. масса воздуха, содержащаяся в единице объема смеси.

Удельная теплоемкость пара в смеси равна $c_п d$ *ккал/град кг* сухого воздуха, а удельная теплоемкость всей смеси равна $c_в + c_п d$.

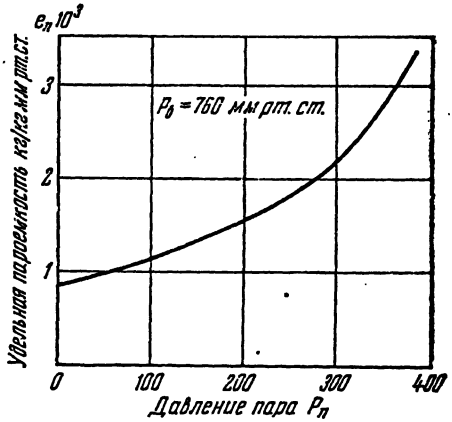


Рис. 60. Зависимость удельной пароемкости влажного воздуха от парциального давления пара при постоянном барометрическом давлении ($P_б = 760$ *мм* рт. ст.).

Таким образом, термодинамические параметры теплоты и пара связаны друг с другом.

б) Молекулярный перенос пара внутри пористого тела

Количество вещества, находящееся в данном теле, будем называть массосодержанием тела. Если это количество вещества отнесено к единице объема тела, то будем иметь дело с объемным массосодержанием (u_v), если же к единице массы тела, то будем иметь дело с удельным массосодержанием:

$$u = \frac{M}{M_0}, \quad (3.9)$$

где M есть масса вещества, содержащаяся в данном теле, и M_0 — масса самого абсолютно сухого тела.

Таким образом, удельное массосодержание (u) равно влажности тела, если только поглощенным веществом является вода или пар.

Значит,

$$u = \frac{U}{100},$$

где U — влажность тела в процентах, а u — влажность в долях единицы.

Масса пара ($M_п$) и масса воздуха ($M_в$) в порах тела незначительны по сравнению с массой жидкости, так что ими можно пренебречь. Например, по расчету Б. А. Поснова [66] отношение массы пара в древесине к массе жидкости при температуре 20° и влажности древесины 30% ($\gamma_0 = 430$ *кг/м*^{3}) равно $1 : 13 \cdot 10^6$, т. е. составляет примерно одну десятимиллионную.

Поэтому можно считать, что масса вещества, поглощенного телом, равна массе жидкости, находящейся в нем. Между массосодержанием вещества в теле и теплосодержанием (энтальпией) этого вещества существует непосредственная связь, выражаемая формулой

$$I_в = \rho u,$$

где $I_в$ — удельное теплосодержание вещества (жидкости) в теле, рассчитанное в *ккал* на *кг* абсолютно сухого тела (*ккал/кг* сухого тела); u — удельное массосодержание в *кг/кг* сухого тела; ρ — удельная теплота десорбции в *ккал/кг* жидкости.

Удельная теплота десорбции отличается от удельной теплоты испарения, поскольку испарение связанной жидкости требует дополнительной затраты тепла.

В состоянии термодинамического равновесия между парциальным давлением пара и удельным массосодержанием, т. е. влажностью тела, существует зависимость, определяемая изотермами сорбции и десорбции. В состоянии гигротермического равновесия давление пара в поглощенном теле $p_м$ равно парциальному давлению пара в воздухе $p_п$.

Следовательно, между параметрами u, $p_м$ и t существует определенная зависимость *)

$$u = f(p_м, t).$$

Если перенос пара внутри тела происходит путем избирательной диффузии, то потенциалом переноса служит парциальное давление пара, находящегося в теле. Иначе говоря, этим потенциалом является средняя кинетическая энергия молекул пара, находящихся в единице объема смеси. Перенос тепла и вещества сопровождается перераспределением объемной плотности энергии, но в отличие от молекулярного переноса вещества перенос тепла происходит и при равномерном распределении вещества. При эффузионном переносе потенциалом переноса является величина $\frac{p_м}{\sqrt{T}}$. При малых перепадах температуры изменение $\sqrt{T}$ невелико, и поэтому за потенциал эффузионного переноса в качестве первого приближения можно принять величину $p_м$.

Таким образом, парциальное давление пара является функцией удельного массосодержания и температуры тела. Для иллюстрации

*) Приближенные соотношения между u, φ и t см. в § 4.

этого на рис. 61 приведена диаграмма $p_м = F(u, t)$ для древесины, построенная П. С. Серговским [74], из которой можно определить $p_м$ для заданных значений u и t.

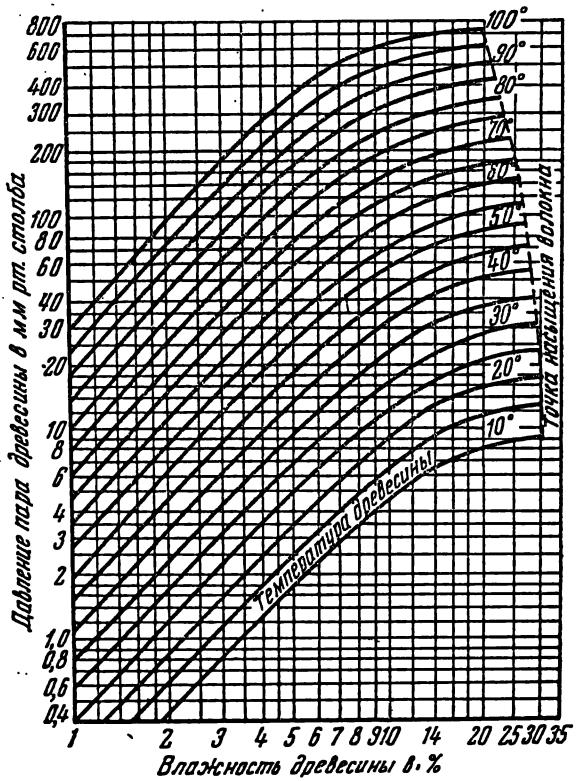


Рис. 61. Давление пара древесины в зависимости от температуры и влажности.

Удельная пароемкость (массоемкость) тела равна:

$$e_п = \left(\frac{du}{dp_м}\right)_T, \tag{3.10}$$

где $\left(\frac{du}{dp_м}\right)_T$ есть частная производная от удельного массосодержания по давлению пара при постоянной температуре. При помощи диаграммы рис. 61 была вычислена удельная пароемкость древесины при постоянной температуре 20°. Результаты представлены на рис. 62 в виде графической зависимости e_p от давления пара древесины.

Из рис. 62 видно, что удельная пароемкость древесины в точке насыщения волокна ($u_0 = 0{,}3$ *кг/кг*) равна $e_p = 0{,}53 \cdot 10^{-3}$ *кг/кг мм* рт. ст., что составляет около 65% от удельной пароемкости влажного воздуха.

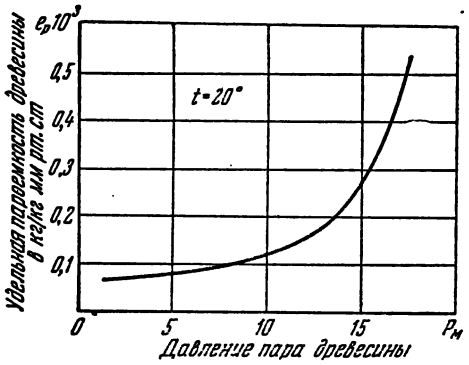


Рис. 62. Зависимость удельной пароемкости древесины от парциального давления пара при постоянной температуре 20° С.

в) Молекулярный и молярный перенос вещества

По аналогии с тепловым потенциалом (температурой) введем понятие потенциала переноса вещества. С этой целью используем следующие опытные факты. В состоянии термодинамического равновесия, например при гигротермическом равновесии, существует определенное распределение вещества в теле (или системе тел). При увеличении общей массы вещества растет его содержание и в отдельных частях тела.

Потенциал переноса вещества есть некоторая функция массосодержания и внешних параметров, которые в состоянии термодинамического равновесия должны быть одинаковы во всех частях тела (или системы тел).

На рис. 63 приведены распределение теплового потенциала и теплосодержания при равновесии двух тел (свинец и железо) и распределение тех же равновесных параметров вещества для пластины из торфа и листов фильтровальной бумаги. Из рис. 63, *а* видно, что температура свинца и железа одинакова и равна 50°. Теплосодержание на границе соприкосновения этих тел испытывает скачок, причем теплосодержание железа равно 5,5 *ккал/кг*, а свинца — 1,5 *ккал/кг*. Рис. 63, *б* показывает, что распределение массосодержания (влажности) в обоих телах равномерное, причем в бумажной пластине оно равно $u = 0{,}5$ *кг/кг*, а в торфе — 2,1 *кг/кг*. На границе их соприкосновения имеет место скачок массосодержания, аналогичный скачку теплосодержания. Потенциал переноса вещества для обоих тел одинаков и равен 180 единицам потенциала (см. ниже § 10).

Из роста массосодержания для всех частей системы следует, что функция потенциала либо монотонно возрастающая, либо монотонно убывающая.

Мы можем всегда выбрать функцию потенциала $\theta = \Phi(u, \vartheta)$ так, чтобы θ росло с увеличением u, а для всех шкал потенциала принять $\frac{\partial \theta}{\partial u} > 0$ (ϑ — внешний параметр, который в нашем случае

является температурой ($\vartheta \equiv T$). Аналогично удельной теплоемкости введем понятие удельной массоемкости (e) по соотношению

$$e = \left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_T, \qquad (3.11)$$

где $\left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_T$ — частная производная от удельного массосодержания по потенциалу при постоянном внешнем параметре (температуре).

Если удельная массоемкость (e) постоянна, то из соотношения (3.11) получаем:

$$u = e\theta + A, \qquad (3.12)$$

где A — некоторая постоянная.

Следовательно, потенциал (ϑ) при постоянной температуре (T) и массоемкости (e) является линейной функцией массосодержания. Размерность удельной массоемкости (e) будет *кг/кг* единиц потенциала (единица потенциала устанавливается особым образом; см. § 10).

Напомним, что в случае молярного переноса капиллярной жидкости потенциалом переноса является капиллярный потенциал ψ. Капиллярный потенциал по определению является отрицательной величиной, ибо перенос вещества от низшего капиллярного потенциала к высшему капиллярному потенциалу происходит аналогично переносу тепла при температуре, определенной по шкале Цельсия в области отрицательных температур. При массосодержании $u = 0$ капиллярный потенциал максимален $\psi_{макс}$, а при некотором максимальном содержании вещества (влажности намокания) капиллярный потенциал равен нулю. Таким образом, для капиллярного потенциала постоянная A в соотношении (3.4) равна произведению максимального потенциала на удельную массоемкость. Если перенос вещества происходит молекулярным путем (избирательная диффузия жидкости), то потенциалом

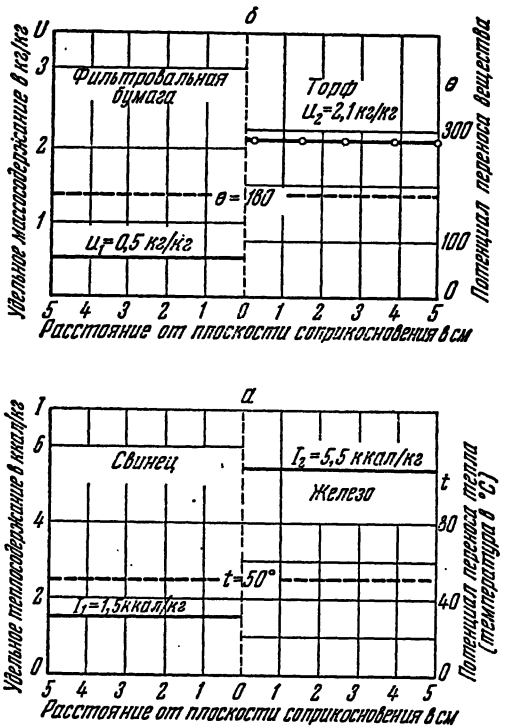


Рис. 63. Распределение потенциалов переноса тепла и вещества в системе двух соприкасающихся тел.

переноса является осмотическое давление, которое тоже является отрицательной величиной $\frac{\partial P}{\partial u} < 0$.

В общем случае переноса вещества потенциал θ будем считать положительным $\left(\frac{\partial u}{\partial \theta} > 0\right)$, а постоянную A — равной нулю, полагая, что потенциал переноса вещества абсолютно сухого тела ($u = 0$) равен нулю. В этом случае потенциал капиллярного переноса вещества θ будет равен разности между максимальным капиллярным потенциалом $\psi_{\text{макс}}$ и капиллярным потенциалом ψ при данном влагосодержании. Градиент потенциала вещества будет равен градиенту капиллярного потенциала с обратным знаком, т. е. $\nabla\theta = -\nabla\psi$. Аналогичная зависимость будет иметь место и для диффузионного переноса жидкости.

При постоянной удельной массоемкости $e = \text{const}$ получим:

$$u = e\theta, \tag{3.13}$$

причем шкала потенциала вещества θ будет аналогичной шкале температуры в области положительных температур.

Согласно принятой системе обозначений перенос вещества от одного тела к другому происходит от тела с бо́льшим потенциалом к телу с меньшим потенциалом.

В состоянии термодинамического равновесия потенциалы тел, находящихся в идеальном соприкосновении, равны друг другу: $\theta_1 = \theta_2 = \text{const}$, а удельные массосодержания неодинаковы, так как на границе соприкосновения имеет место скачок u. Из соотношения (3.13) следует, что $\theta_1 = \theta_2$, $\frac{u_1}{e_1} = \frac{u_2}{e_2}$ или

$$u_1 = \frac{e_2}{e_1} u_2. \tag{3.14}$$

Следовательно, отношение удельных массосодержаний пропорционально их удельным массоемкостям. Для одного и того же тела $e_2 = e_1$ и $u_1 = u_2$, т. е. распределение удельного массосодержания в состоянии равновесия будет равномерным (см. рис. 63). Количество вещества, перешедшего от одного тела к другому при соприкосновении тела с разными потенциалами, согласно (3.9) и (3.12) будет равно:

$$\Delta M_в = M_0 \Delta u = e M_0 (\theta_1 - \theta_2), \tag{3.15}$$

где θ_1 и θ_2 — потенциалы переноса тела до начала массообмена и в его конце.

Соотношение (3.15) аналогично элементарному соотношению в термодинамике:

$$\Delta Q = c M_0 (t_1 - t_2), \tag{3.16}$$

где c — удельная теплоемкость тела в *ккал/кг град*.

Произведение удельной массоемкости (e) на массу абсолютно сухого тела (M_0) назовем массоемкостью тела (E):

$$E = eM_0 = e\gamma_0 V_0, \tag{3.17}$$

где γ_0 и V_0 — соответственно плотность и объем абсолютно сухого тела.

Произведение $e\gamma_0$ является объемной массоемкостью тела:

$$\frac{E}{V_0} = e\gamma_0. \tag{3.18}$$

Соотношения (3.13)—(3.18) справедливы для тел с постоянной массоемкостью. Если удельная массоемкость изменяется в зависимости от θ, а следовательно и от u, то в этих соотношениях под величиной e надо понимать среднюю удельную массоемкость тела в интервале потенциала $\Delta\theta = \theta_1 - \theta_2$.

Истинная удельная массоемкость e находится по соотношению (3.11) и численно равна тангенсу угла наклона касательной к кривой, определяющей зависимость удельного массосодержания от потенциала переноса вещества при постоянной температуре.

§. 9. Основной закон переноса вещества

В капиллярно-пористом коллоидном теле перенос вещества происходит в виде пара и жидкости. Остановимся на переносе пара в паровоздушной смеси в свете новых термодинамических соотношений.

а) Диффузионный перенос пара в паровоздушной смеси

Основной закон диффузии пара в бинарной смеси (пар и сухой воздух) при постоянном барометрическом давлении ($P_б = \text{const}$) записывается так:

$$i = -\frac{D\mu_п P_б}{RT(P_б - p_п)}\nabla p_п, \tag{3.19}$$

где D — коэффициент диффузии пара в воздухе.

Пользуясь соотношением (3,8) напишем закон диффузионного переноса пара в следующем виде:

$$i = -De_п\gamma_в \nabla p_п = -D_p \nabla p_п. \tag{3.20}$$

Сравнивая полученное выражение (3.20) с законом теплопроводности Фурье

$$q = -\lambda \nabla t = -ac\gamma \nabla t, \tag{3.21}$$

мы видим полную аналогию между ними.

Коэффициент диффузии D является аналогом коэффициента температуропроводности и характеризует скорость распространения поля потенциала вещества, в данном случае пара. По своему физическому смыслу он является коэффициентом потенциалопроводности пара, т. е.

$$D = \frac{D_p}{e_{\text{п}}\gamma_{\text{в}}}. \tag{3.22}$$

Коэффициент пропорциональности D_p между i и ∇p аналогичен коэффициенту теплопроводности (λ) и может быть назван коэффициентом паропроводности ($D_p = De_{\text{п}}\gamma_{\text{в}}$). Приняв за потенциал диффузионного переноса парциальное давление пара ($p_{\text{п}}$), мы получаем, таким образом, полную аналогию между молекулярным переносом пара и переносом тепла.

б) Молекулярный перенос пара в капиллярно-пористом коллоидном теле

С формальной стороны закон диффузионного переноса пара в теле отличается от закона диффузии пара в бинарной смеси наличием коэффициента $\varepsilon_{\text{п}}$. Этот коэффициент характеризует наличие активных участков для фазового превращения вещества и уменьшение диффузионного потока пара в теле благодаря сопротивлению скелета тела, что приводит к уменьшению свободного пути для диффузии пара.

Плотность диффузионного потока пара равна:

$$i = -\varepsilon_{\text{п}} De_{\text{п}}\gamma_{\text{в}} \nabla p_{\text{м}} = -\varkappa_p \nabla p_{\text{м}}, \tag{3.23}$$

где потенциалом диффузионного переноса является давление пара материала ($p_{\text{м}}$).

Следовательно, коэффициент массопроводности (паропроводности) тела $\varkappa_p$ равен произведению коэффициента $\varepsilon_{\text{п}}$ на коэффициент паропроводности влажного воздуха:

$$\varkappa_p = \varepsilon_{\text{п}} D_p = \varepsilon_{\text{п}} De_{\text{п}}\gamma_{\text{в}}. \tag{3.24}$$

При изотермических условиях $T = \text{const}$ закон диффузионного переноса (3.23) можно написать так:

$$i = -\varkappa_p \left(\frac{\partial p_{\text{м}}}{\partial u}\right)_T \nabla u = -\frac{\varkappa_p}{e_p} \nabla u = -k\gamma_0 \nabla u, \tag{3.25}$$

при этом

$$\nabla p_{\text{м}} = \left(\frac{\partial p_{\text{м}}}{\partial u}\right)_T \nabla u,$$

где коэффициент k равен:

$$k = \frac{\varkappa_p}{e_p\gamma_0} = \varepsilon_{\text{п}} D \frac{e_{\text{п}}\gamma_{\text{в}}}{e_p\gamma_0}. \tag{3.26}$$

Соотношение (3.25) является аналогом классического закона теплопроводности

$$q = -\lambda \nabla t = -a\gamma_0 \nabla I, \tag{3.27}$$

где

$$\nabla t = \left(\frac{\partial t}{\partial I}\right) \nabla I = \frac{1}{c} \nabla I$$

и $a = \frac{\lambda}{c\gamma} = \frac{\lambda}{c\gamma_0}$ есть коэффициент температуропроводности.

Величины k и a, имеющие одинаковую размерность ($м^2/час$), являются коэффициентами пропорциональности между плотностью потока вещества или тепла и градиентом объемного содержания вещества $\gamma_0 \nabla u$ или тепла $\gamma_0 \nabla I$.

По своему физическому смыслу коэффициенты k и a характеризуют инерционные свойства тела в распространении полей потенциала вещества и потенциала тепла (температуры).

Поэтому коэффициент k мы называем коэффициентом потенциалопроводности. Он равен отношению коэффициента паропроводности ($\varkappa_p$) к объемной пароемкости тела ($e_p\gamma_0$).

При изотермических условиях парциальное давление пара тела в первом приближении также является потенциалом эффузионного переноса. В этом случае все соотношения (3.23) и (3.25) остаются в силе, но коэффициент паропроводности $\varkappa_p$ будет другим:

$$\varkappa_p = 1{,}064\,\xi \sqrt{\frac{\mu_п}{RT}}. \tag{3.28}$$

Коэффициент ξ, имеющий размерность длины, зависит от размеров микрокапилляров.

Аналогичным методом можно получить уравнения молекулярного и молярного переноса жидкости. Сделаем некоторое обобщение на случай переноса жидкости и пара.

в) Перенос жидкости и пара в капиллярно-пористых коллоидных телах

Перенос жидкости и пара происходит от высшего потенциала к низшему. По аналогии с другими явлениями переноса (молекулярный перенос пара и тепла, перенос электрических зарядов и т. д.) можно предположить, что плотность потока вещества, т. е. масса вещества, переносимая в единицу времени через единицу изопотенциальной поверхности, прямо пропорциональна градиенту потенциала:

$$i = -\varkappa \nabla \theta, \tag{3.29}$$

где $i = \frac{dM}{d\tau\, \Delta S}$ — плотность потока вещества в $кг/м^2час$, $\nabla\theta$ — градиент потенциала вещества в *ед. пот./м*, $\varkappa$ — коэффициент пропорциональности, аналогичный коэффициенту теплопроводности в законе

Фурье и названный нами выше коэффициентом массопроводности в *кг/м час ед. пот.* Если тело капиллярно-пористое и движение поглощенного вещества происходит в виде жидкости, то градиент потенциала поглощенного вещества пропорционален градиенту капиллярного потенциала. При молекулярном переносе вещества в виде пара градиент $\nabla\theta$ в случае диффузионного переноса пропорционален градиенту парциального давления пара, а в случае эффузионного переноса — градиенту величины $\frac{p}{\sqrt{T}}$.

В случае диффузионного переноса жидкости градиент $\nabla\theta$ пропорционален градиенту осмотического давления. Потенциал переноса вещества, определяемый в опытах, характеризует собой молекулярный и молярный перенос под действием разных сил.

Если потенциал вещества является однозначной функцией удельного массосодержания, то связь между градиентом потенциала и градиентом удельного массосодержания ∇u устанавливается без особого труда.

Скалярная величина вектора $\nabla\theta$ равна $\frac{\partial\theta}{\partial n}$, где n есть нормаль к изопотенциальной поверхности тела, т. е. к поверхности одинакового потенциала θ.

Тогда при постоянной температуре ($T = \text{const}$) можно написать:

$$\frac{\partial\theta}{\partial n} = \left(\frac{\partial\theta}{\partial u}\right)_T \frac{\partial u}{\partial n},$$

где $\left(\frac{\partial\theta}{\partial u}\right)_T$ — частная производная потенциала вещества по удельному массосодержанию при постоянной температуре, равная величине обратной удельной массоемкости тела, т. е.

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial u}\right)_T = \frac{1}{e}. \tag{3.30}$$

Градиент потенциала будет равен:

$$\nabla\theta = \frac{1}{e}\nabla u, \tag{3.31}$$

где e — удельная массоемкость в *кг/кг ед. пот.*, ∇u — градиент удельного массосодержания, т. е. градиент влажности тела в *кг/кгм*.

Основной закон переноса вещества можно написать так:

$$i = -\frac{\varkappa}{e}\nabla u, \tag{3.32}$$

и следовательно, плотность потока вещества пропорциональна градиенту удельного массосодержания.

Из (3.32) находим:

$$i = -\frac{\varkappa}{e\gamma_0}\gamma_0\nabla u = -k\gamma_0\nabla u, \tag{3.33}$$

т. е. получаем известный закон влагопроводности.

Коэффициент пропорциональности k, ранее названный нами коэффициентом влагопроводности*), является аналогом коэффициента температуропроводности [см. соотношение (3.27)] и равен отношению коэффициента массопроводности к объемной массоемкости:

$$k = \frac{\varkappa}{e\gamma_0}. \qquad (3.34)$$

Поэтому коэффициент k удобнее назвать коэффициентом потенциалопроводности, сохранив старое название коэффициента влагопроводности (массопроводности) за коэффициентом $\varkappa$. Благодаря этому мы придем к полной аналогии между переносом вещества и тепла.

Если массоемкость тела не зависит от u, то при изотермических условиях соотношения (3.29) и (3.33) равнозначны. При применении соотношения (3.33) к системе тел необходимо учитывать скачок u на границе касания тел, иначе можно придти к неправильным выводам. Согласно соотношению (3.33) перенос вещества происходит из мест с бо́льшим массосодержанием (влажностью) к местам с меньшим массосодержанием. Это справедливо только при неизменном e. При разных e (система тел) перенос вещества может осуществляться и в обратном направлении. Иллюстрируем это на конкретном примере.

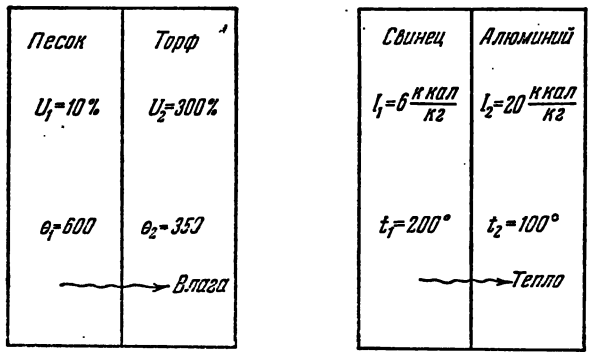


Рис. 64. Переход вещества и тепла от тела с меньшим удельным содержанием к телу с бо́льшим удельным содержанием.

На рис. 64 показан переход вещества (влаги) и тепла от тела с меньшим удельным содержанием к телу с бо́льшим удельным содержанием вещества и тепла. Кварцевый песок при влажности 10% ($u = 0{,}1$ *кг/кг*) имеет потенциал 600 единиц, а торф при влажности 300% ($u = 3$ *кг/кг*) имеет потенциал 350 единиц. При соприкосновении этих тел влага переходит от тела с высшим потенциалом,

*) Коэффициент влагопроводности впервые был введен в работах Я. М. Миниовича, И. И. Палеева и А. А. Шумилина в 1931—1932 гг.

но меньшей влажностью (от песка) к телу с низшим потенциалом, но большей влажностью (к торфу). Аналогично этому мы имеем переход тепла от свинцовой пластины, удельное теплосодержание которой при $t_1 = 200°$ равно $I_1 = 6$ *ккал/кг*, к алюминиевой пластине, удельное теплосодержание которой при $t_2 = 100°$ $I_2 = 20$ *ккал/кг*.

Внутри каждого из этих тел высшему потенциалу переноса соответствует большее удельное содержание, так как теплоемкость и массоемкость в данных условиях изменяются незначительно. Потенциал вещества является функцией не только массосодержания, но и температуры $\theta(u, T)$. Поэтому при неизотермическом переносе вещества соотношение (3.33) неравнозначно соотношению (3.29). В этом более общем случае основной закон переноса (3.29) также остается в силе, но теперь он будет иметь вид

$$i = -x\nabla\theta = -x\left(\frac{\partial\theta}{\partial u}\right)_T \nabla u - x\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u \nabla t, \qquad (3.35)$$

так как скалярная величина вектора $\nabla\theta$ равна:

$$\frac{\partial\theta}{\partial n} = \left(\frac{\partial\theta}{\partial u}\right)_T \frac{\partial u}{\partial n} + \left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u \frac{\partial t}{\partial n},$$

где $\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u$ есть частная производная потенциала вещества по температуре при постоянном удельном массосодержании.

Первый член соотношения (3.35), как было показано выше, отражает закон влагопроводности (перенос влаги, вызванный градиентом влажности), второй член — закон термовлагопроводности (перенос влаги под влиянием градиента температуры). Можно показать, что термоградиентный коэффициент δ равен произведению температурного коэффициента на удельную массоемкость тела. С этой целью перепишем соотношение (3.35) в следующем виде [см. (3.11)]:

$$i = -\frac{x}{e\gamma_0}\gamma_0\nabla u - \frac{xe}{e\gamma_0}\gamma_0\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u \nabla t = -k\gamma_0\nabla u - k\gamma_0\delta\nabla t, \qquad (3.36)$$

где $\delta = e\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u$ есть термоградиентный коэффициент в *кг/кг град*.

Мы получили это известное нам по предыдущему уравнение переноса вещества (2.57).

Температурный коэффициент $\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u$, имеющий размерность *ед. пот./град*, является основным термодинамическим параметром переноса вещества; он характеризует изменение потенциала вещества с потенциалом тепла.

Таким образом, диаграмма $\theta = \Phi(u, T)$ дает возможность определить не только удельную массоемкость e, но и температурный коэффициент $\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u$ потенциала вещества.

§ 10. Опыт построения шкалы потенциала вещества

В случае молекулярного переноса пара потенциал переноса равен давлению пара, находящегося в теле, удельная массоемкость e равна удельной пароемкости e_p, а температурный коэффициент потенциала вещества $\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u$ определяется из изотерм десорбции или сорбции $u = F(\varphi, t)$ по соотношению

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u = \left(\frac{\partial p_м}{\partial t}\right)_u = \left(\frac{\partial(\varphi p_н)}{\partial t}\right)_u, \qquad (3.37)$$

где $p_н$ — давление насыщенного пара.

При молярном и молекулярном переносе жидкости потенциалами переноса являются капиллярный потенциал и давление набухания. Обе эти величины измеряются на опыте даже для случая простейших тел с большим трудом.

Поэтому построение шкалы единого потенциала переноса вещества, который мог бы однозначно определять перенос вещества (жидкости и пара), в капиллярно-пористых коллоидных телах представляет большой интерес. При изотермических условиях переноса эта задача может быть решена до конца, т. е. в этом случае можно найти единый потенциал переноса вещества и на основании экспериментальных данных построить стандартную шкалу потенциала. Опыт такого построения изложен в данном параграфе. В отличие от термодинамики, где тепловой потенциал (температура) измеряется непосредственно, в данном случае путем сушки тела до абсолютно сухого состояния, непосредственно определяется массосодержание. Для лучшего уяснения принципа построения шкалы потенциала обратимся к аналогии. Напомним элементарный калориметрический опыт по определению теплоемкости тела. Нагретое до определенной температуры исследуемое твердое тело приводят в соприкосновение с калориметрической жидкостью. В результате теплообмена между телом и водой устанавливается тепловое равновесие. Определив повышение температуры жидкости, находят теплоемкость тела. При этом удельную теплоемкость калориметрической жидкости (воды) принимают за единицу. Удельное теплосодержание эталонной жидкости будет равно температуре, а удельная теплоемкость исследуемого тела будет равна отношению удельных теплосодержаний тела и эталонной жидкости. В этом элементарном опыте теплоемкости тела и жидкости считают постоянными.

Таким образом, наиболее простой метод построения шкалы потенциала состоит в определении удельных массосодержаний системы двух тел (исследуемое и эталонное), приведенных в непосредственное соприкосновение друг с другом и находящихся в состоянии равновесия.

При этом важно, чтобы непосредственный контакт обеспечивал свободный массообмен между телами. Если удельное массосодержание больше максимального сорбционного массосодержания, то непосредственное соприкосновение капиллярно-пористых тел обеспечивает массообмен. При массосодержании, меньшем максимального сорбционного, необходимым условием термодинамического равновесия является не только постоянство температур, но и постоянство относительной влажности окружающего воздуха. В этом случае паровоздушная смесь обеспечит необходимый обмен вещества путем сорбции и десорбции. Обмен веществом в виде жидкости происходит через соприкасающиеся поверхности тел.

В качестве эталонного тела, аналогичного калориметрической жидкости, мы берем целлюлозу, исходя из следующих соображений: целлюлоза, взятая в форме листов, имеет большую гигроскопичность. Ее максимальная гигроскопическая влажность — около 28%, причем целлюлоза обладает достаточно большим намоканием. Все основные формы связи влаги с материалом и особенно физико-химическая и физико-механическая связь представлены в целлюлозе. Это обстоятельство является существенно необходимым при выборе эталонного тела. Кроме того, влажность эталонного тела из целлюлозы, взятой в виде отдельных листов, определяется достаточно точно. Поправка на различные сорта бумаги будет специально введена при выборе удельной массоемкости эталонного тела.

Простейший опыт состоит в следующем: в полый цилиндр, открытый с двух концов и наполовину заполненный листами фильтровальной бумаги определенной влажности (см. § 18), помещается исследуемый материал (например, насыпается влажный торф). Затем цилиндр закрывается с концов, взвешивается для определения плотности исследуемого материала и помещается в термостат*). По истечении определенного промежутка времени исследуется распределение влажности в эталонном и исследуемом телах обычными способами. Из приведенных на рис. 63, *б* графиков распределения влажности легко определить удельные массосодержания исследуемого и эталонного тела. Производя опыты при разных массосодержаниях тела, получаем зависимость между удельными массосодержаниями исследуемого и эталонного тела. На рис. 65 приведена зависимость между удельными массосодержаниями торфа и фильтровальной бумаги, т. е. между влажностью торфа и бумаги. По осям ординат и абсцисс построены обе шкалы для u и U.

Чтобы перейти от шкалы удельных массосодержаний эталонного тела к шкале потенциала, необходимо задать величину удельной массоемкости эталонного тела. В отличие от эталонной калори-

*) Если влажность материала меньше максимальной гигроскопической, то цилиндр с открытыми концами помещают в эксикатор с определенной относительной влажностью воздуха.

метрической жидкости удельную массоемкость эталонного тела $e_э$ мы принимаем равной не единице, а одной сотой максимального сорбционного массосодержания (максимальная гигроскопическая влажность):

$$e_э = \frac{u_c}{100}. \tag{3.38}$$

Итак, удельному массосодержанию эталонного тела $u_э$ соответствует потенциал в 100 единиц. Такой выбор удельной массоемкости диктуется следующими обстоятельствами: 1) максимальная

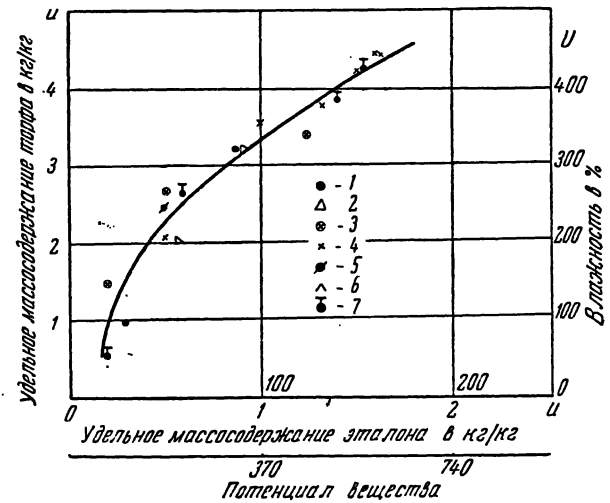


Рис. 65. Зависимость между удельными массосодержаниями торфа и эталонного тела (фильтровальная бумага) в состоянии термодинамического равновесия для различных температур:

1—25°, *2*—55°, *3*—60°, *4*—65°, *5*—70°, *6*—90°, *7*—100° С.

гигроскопическая влажность тела является константой, не зависящей от способа ее достижения (изотермы сорбции и десорбции при $\varphi = 1$ совпадают); 2) при применении всевозможных эталонных тел в точке максимальной гигроскопичности мы будем иметь всегда один и тот же потенциал, равный 100 единицам. Благодаря этому вводится единая шкала потенциала, корректирующая некоторое различие в отдельных образцах. В общем случае потенциал переноса вещества определяем по удельному массосодержанию эталонного тела $u_э$, для которого удельную массоемкость ($e_э$) принимаем постоянной и равной $0{,}01\,u_c$, где u_c — максимальное удельное массосодержание эталонного тела (для фильтровальной бумаги $u_c = 0{,}267$ при

температуре 22° С; см. рис. 30). Тогда потенциал переноса вещества будет равен:

$$\theta = \frac{u_э}{e_э} = \frac{100 u_э}{u_с}. \qquad (3.39)$$

На графике рис. 65 рядом со шкалой $u_э$ построена шкала потенциала вещества по соотношению (3.39).

Из рис. 65 видно, что массосодержание торфа с повышением потенциала вещества увеличивается по плавной кривой. При этом необходимо отметить, что ход температуры не влияет на удельное массосодержание и потенциал. Несмотря на большую разницу между температурами в отдельных опытах (от 25 до 100° С), зависимость между удельными массосодержаниями исследуемого и эталонного тела была одна и та же в интервале потенциала от 80 до 700. В гигроскопической области любому давлению пара тела $p_м$ соответствуют определенная влажность, а следовательно, и потенциал θ. При влажности тела, большей максимальной гигроскопической, давление пара, находящегося в теле, не зависит от его влажности и равно давлению насыщенного пара жидкости. В этом случае перенос пара, вызванный разностью температур, не может быть определен по изменению потенциала $\theta_э$, определяемого методом эталонного тела. Необходима иная методика построения шкалы потенциала, например: потенциал можно определить как произведение относительного давления насыщенного пара $\left(\frac{p_t}{p_0}\right)_н$ на потенциал $\theta_э$:

$$\theta = \theta_э \left(\frac{p_t}{p_0}\right)_н. \qquad (3.40)$$

В этом случае все разнообразие коллоидно-физических свойств влажных тел будет определяться только потенциалами $\theta_э$.

§ 11. Экспериментальные термодинамические соотношения для переноса вещества

Соотношения между основными термодинамическими параметрами (u, θ, t) определяют закономерности переноса тепла и вещества. Удельная массоемкость, равная частной производной удельного массосодержания по потенциалу вещества при постоянной температуре, определяется из экспериментальной кривой $u = f(\theta)$ как тангенс угла ϑ наклона касательной в данной точке кривой:

$$e = \left(\frac{\partial u}{\partial \theta}\right)_T = \operatorname{tg} \vartheta. \qquad (3.41)$$

Экспериментальные кривые $u = f(\theta)$ для некоторых тел приведены на рис. 65 и 66. Из анализа кривых видно, что в большинстве случаев удельная массоемкость с повышением потенциала увеличивается.

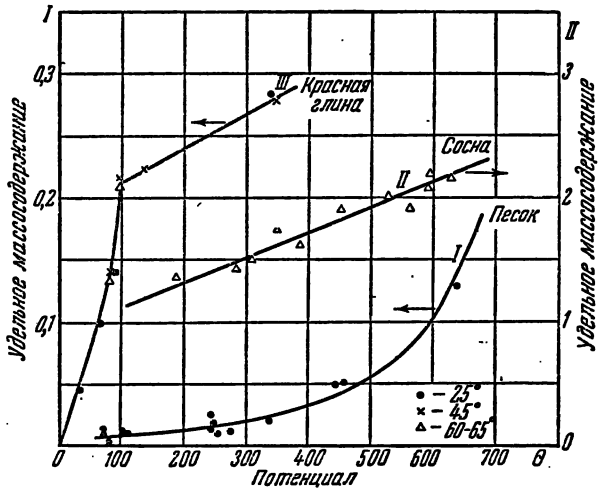


Рис. 66. Потенциал переноса вещества в зависимости от удельного массосодержания:

для кварцевого песка—кривая *I*, для древесины (сосна)—кривая *II* и для красной глины—кривая *III*.

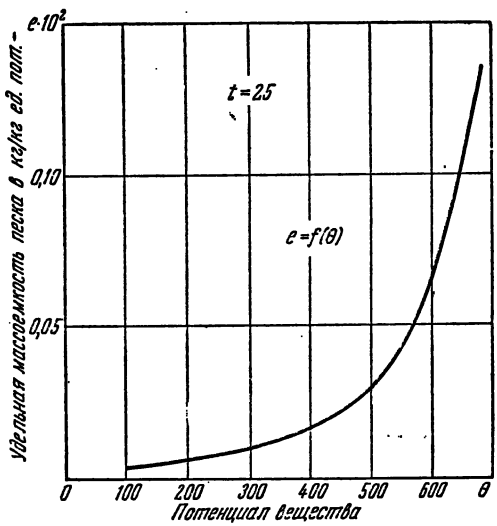


Рис. 67. Изменение удельной массоемкости кварцевого песка в зависимости от потенциала вещества при температуре 25° С.

Таблица 10

Средние удельные массоемкости некоторых влажных тел

Тело	Температура в °С t	Потенциал θ	Влажность в % U	$e \cdot 10^2$ средняя удельная массоемкость *кг/кгед.пот.*
Кварцевый песок	25	100—300	0,8—2,0	0,007
	25	300—550	20—7,5	0,025
	25	550—700	7,5—18,0	0,090
Древесина (сосна)	40—65	200—700	130—230	0,21
Торф низинный	21—100	100—300	110—250	1,20
	21—100	300—700	250—500	0,50
Красная глина	21—45	100—400	21—30	0,028
Каолин	25—70	80—250	35—50	0,10
Мучное тесто	25—55	35—50	20—35	0,12
Желатина	25	70—100	40—60	0,7

Для сосны, красной глины и торфа удельная массоемкость постоянна на значительном интервале потенциала. Для кварцевого песка

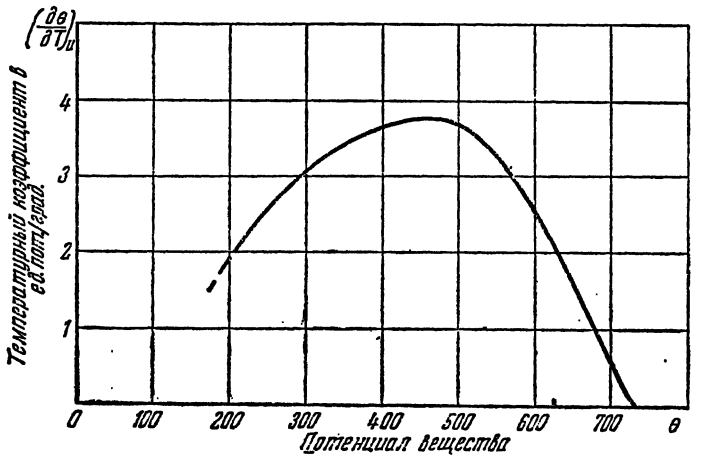


Рис. 68. Изменение температурного коэффициента в зависимости от потенциала для кварцевого песка.

при повышении потенциала от 100 до 700 удельная массоемкость увеличивается примерно в 40 раз (рис. 67). Средние удельные

массоемкости приведены в табл. 10, из которой видно, что в интервале потенциала $100 < \theta < 700$ наибольшей массоемкостью обладает торф, минимальной — кварцевый песок. Удельная массоемкость каолина и пшеничного теста примерно одинакова и равна $e = 0{,}1 \cdot 10^{-2}$, что подтверждает одинаковый характер связи влаги с этими телами (физико-химическая связь является основной). Температурный коэффициент потенциала, $\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u$, строго говоря, не может быть определен по методу термодинамического равновесия с эталонным телом, так как при изменении температуры потенциалы исследуемого и эталонного тел изменяются примерно одинаково. Для этого прежде всего необходимо иметь перепад температуры между исследуемым телом и эталонным, причем температура эталонного тела должна быть постоянной. Постановка таких опытов затруднительна. Здесь можно воспользоваться соотношением между термоградиентным коэффициентом и температурным коэффициентом потенциала вещества:

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u = \frac{\delta}{e}. \tag{3.42}$$

Из экспериментальных кривых $\delta = f(u)$ при известной удельной массоемкости подсчитывается температурный коэффициент $\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u$. Результаты таких расчетов для кварцевого песка приведены на рис. 68 в виде графика изменения температурного коэффициента в зависимости от потенциала. Максимальный температурный коэффициент потенциала для песка равен 3,8 *ед. пот./град* при потенциале около 500 (влажность песка 5%).

Начиная с этого потенциала, температурный коэффициент $\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u$ уменьшается и при потенциале около 720 становится равным нулю.

Имеющийся экспериментальный материал недостаточен для окончательного решения вопроса о построении точных диаграмм потенциала вещества как функции массосодержания и температуры. Дальнейшие исследования по термодинамике переноса вещества, в особенности разработка надежного метода построения шкалы потенциала для неизотермических условий, позволят определить величину переноса вещества с помощью градиента потенциала и этим самым значительно продвинуть решение проблемы переноса в целом.

ГЛАВА IV

ПЕРЕНОС ТЕПЛА В КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ КОЛЛОИДНЫХ ТЕЛАХ

§ 12. Стационарный теплообмен

В абсолютно сухом пористом теле передача тепла может происходить не только теплопроводностью через твердый скелет тела и находящийся в порах воздух, но и путем конвекции и излучения между стенками поры.

Все виды переноса тепла обычно сводят к теплопроводности, вводя эквивалентный коэффициент теплопроводности $\lambda_э$ пористого тела по соотношению

$$q = \lambda_э \frac{\Delta t}{l}, \tag{4.1}$$

где q — плотность потока тепла в *ккал/м² · час*, Δt — перепад температуры в порах тела и l — диаметр или ширина поры в метрах.

Эквивалентный коэффициент теплопроводности равен:

$$\lambda_э = \lambda + \lambda_к + \lambda_л, \tag{4.2}$$

где λ — коэффициент теплопроводности, $\lambda_к$ — коэффициент конвективной теплопроводности, равный

$$\lambda_к = \alpha l,$$

где α — коэффициент конвективного теплообмена, выраженный в *ккал/м² час · град*, $\lambda_л$ — коэффициент лучистой теплопроводности, определяемый соотношением

$$\lambda_л = \frac{4{,}9l\left[\left(\frac{T_1}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_2}{100}\right)^4\right]}{\left(\frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_2} - 1\right)(t_1 - t_2)}, \tag{4.3}$$

где A_1 и A_2 — коэффициенты черноты поглощения стенок. При малых разностях температуры соотношение (4.3) можно переписать так:

$$\lambda_л = \frac{0{,}196l\left(\frac{T_1}{100}\right)^3}{\left(\frac{1}{A_1} + \frac{1}{A_2} - 1\right)}. \tag{4.4}$$

В ограниченном объеме коэффициент теплообмена α зависит от перепада температур Δt и физических свойств внутрипорозного воздуха; он определяется произведением критерия Грасгофа (Gr) на критерий Прандтля (Pr).

На рис. 69 приведен график функции $\frac{\lambda_э}{\lambda}$ в зависимости от аргумента (GrPr), построенный М. А. Михеевым [55] по опытным данным ряда исследователей.

Из рис. 69 видно, что при $(GrPr) < 1 \cdot 10^3$ отношение $\frac{\lambda_э}{\lambda} = 1$, т. е. эквивалентный коэффициент теплопроводности равен истинному.

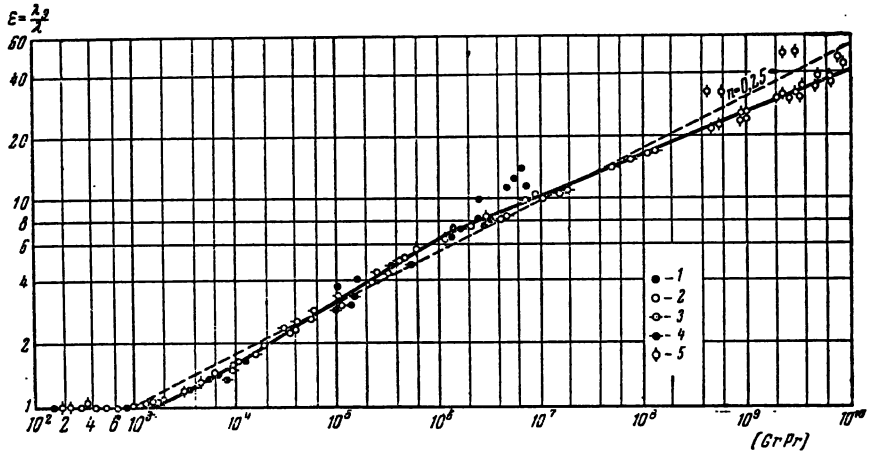


Рис. 69. Изменение $\frac{\lambda_э}{\lambda}$ от критерия (GrPr) для различных жидкостных и газовых прослоек. Условные обозначения:

1—плоская газовая прослойка (горизонтальная), *2*—вертикальная плоская газовая прослойка, *3*—цилиндрическая газовая прослойка, *4*—цилиндрическая жидкостная прослойка, *5*—шаровая газовая прослойка.

Так как в критерий Gr входит характерный размер (диаметр или ширина поры) в третьей степени, то при диаметре поры меньше 5 *мм* и $\Delta t \approx 10°$ конвективный теплообмен практически равен нулю. Несколько большее значение имеет лучистый теплообмен. Коэффициент лучистой теплопроводности $\lambda_л$ прямо пропорционален первой степени диаметра поры [см. соотношение (4.3)]. Поэтому для поры диаметром 0,5 *см* отношение $\frac{\lambda_л}{\lambda}$ составляет около 0,75 при перепаде температуры 10° С и при условии $A_1 = A_2 = 0{,}85$.

Если диаметр поры уменьшить в 10 раз ($r \leqslant 0{,}25$ *мм*), то $\lambda_л$ будет составлять 7,5% от λ, т. е. лучистым теплообменом можно пренебречь.

Таким образом, в капиллярно-пористом теле при малых перепадах температуры передача тепла конвекцией и излучением в порах тела ничтожно мала по сравнению с передачей тепла теплопроводностью.

В микрокапиллярах коэффициент теплопроводности воздуха прямо пропорционален давлению газа и радиусу капилляра [см. формулу (1.48)], поэтому он не является физической постоянной газа. Механизм переноса тепла в таких микрокапиллярах определяется молекулярным течением (подробно см. § 3). Все капиллярно-пористые коллоидные тела или так называемые влажные материалы являются сложными дисперсными системами, в которых поглощенное вещество связано со скелетом тела различным образом. Перенос тепла в таких системах неотделим от переноса вещества и поэтому оба эти явления должны рассматриваться во взаимной связи.

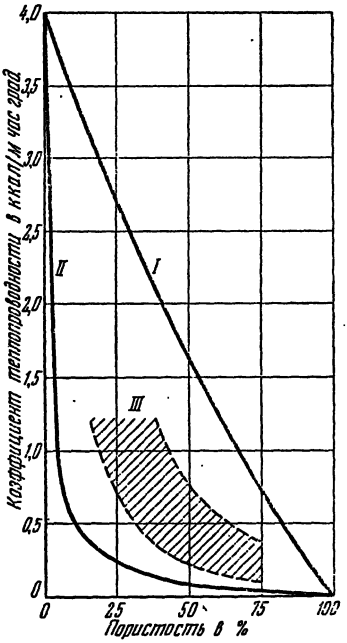


Рис. 70. Пограничные кривые для коэффициента теплопроводности модельной дисперсной системы, состоящей из веществ минерального происхождения, при температуре 20° С.

Рассмотрим сначала простейший случай переноса тепла в капиллярно-пористых телах, не осложненный никаким переносом вещества.

а) Теплообмен в капиллярно-пористых телах

Передача тепла в капиллярно-пористых телах осуществляется с помощью теплопроводности через скелет пористого тела и внутрипорозного вещества. Существует много работ, посвященных исследованию зависимости коэффициента теплопроводности пористого тела от пористости. При этом в большинстве случаев за пористое тело принимают монодисперсную систему, состоящую из частиц простейшей формы, обычно из сферических частиц определенной укладки. Получаемые по такому методу соотношения между коэффициентом λ и пористостью Π не подтверждаются экспериментальными данными. На рис. 70 приведены две пограничные максвелловские кривые, показывающие зависимость коэффициента теплопроводности для некоторой модельной дисперсной системы от объема частиц, включенных в систему. Кривые построены для системы сферических частиц минерального происхождения с коэффициентом теплопроводности $\lambda = 4{,}0$ *ккал/м час · град*, что приблизительно соответствует веще-

ству строительных материалов. Кривая *I* соответствует пузырькам воздуха сферической формы, включенным в твердый материал; кривая *II* соответствует твердым сферическим частицам, взвешенным в воздухе (непосредственного контакта между частицами нет). Коэффициент теплопроводности для реальных пористых материалов должен находиться между обоими этими предельными случаями. На том же рис. 70 заштрихован участок *III* эмпирически найденных коэффициентов теплопроводности для минеральных пористых материалов. Можно отметить, что теплопроводность зернистых и порошкообразных материалов описывается нижней кривой, а теплопроводность тел, сцементированных обжигом, сушкой или связывающими средствами, — лучше описывается верхней кривой.

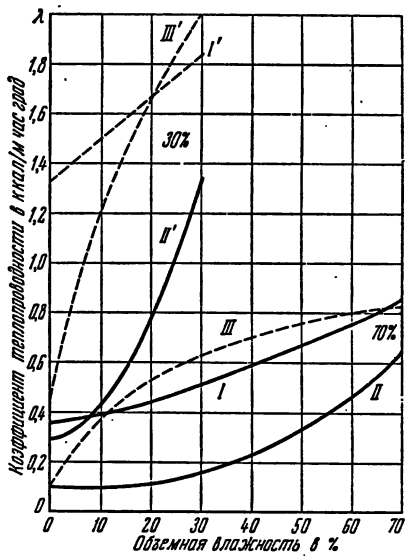


Рис. 71. Зависимость коэффициента теплопроводности от объемной влажности модельных капиллярно-пористых тел и кварцевого песка, загрязненного суглинком, при температуре 0° С.

Пользуясь методом Максвелла, можно подсчитать коэффициент теплопроводности влажного пористого тела, рассматривая его как дисперсную систему, состоящую из трех компонент (частицы твердого тела, вода и воздух между ними). Результаты таких расчетов приведены на рис. 71 в виде кривых коэффициент теплопроводности — объемная влажность тела в $^0/_0$ для двух систем с пористостью 30 и 70$^0/_0$. Кривые *I* и *I'* построены в предположении, что основной средой является вода, а кривые *II* и *II'* построены в предположении, что основной средой является воздух. В расчетах принимается: температура 0° С, коэффициент теплопроводности для твердых частиц $\lambda = 4{,}0$, для воды $\lambda = 0{,}477$, эквивалентный коэффициент теплопроводности воздуха принят равным 0,0398 *). Рядом нанесены экспериментальные кривые *III* и. *III'*, полученные О. Кришером для песка, загрязненного суглинком.

Из рис. 71 видно, что зависимость между коэффициентом теплопроводности и влажностью для кривых *I* и *I'* близка к линейной. Кривые *II* и *II'* обращены выпуклостью к оси абсцисс, говорящей

*) Эквивалентный коэффициент теплопроводности воздуха при температуре 0° больше истинного коэффициента в 1,95 раза. Об эквивалентном коэффициенте теплопроводности внутрипорозного воздуха см. ниже.

о резком возрастании теплопроводности при больших влажностях. Влияние пористости сказывается не только на абсолютном значении λ, но и на характере изменения коэффициента λ от влажности. Экспериментальные кривые *III* и *III'* имеют другой вид: они обращены выпуклостью к оси ординат. При малых влажностях они близки к кривым *II*, а при больших — к кривым *I*.

Такому расхождению может быть дано следующее объяснение. В абсолютно сухом состоянии теплообмен не осложнен массообменом и коэффициенты теплопроводности, рассчитанные по аналитическим соотношениям, близки к действительным.

Во влажных телах теплообмен всегда сопровождается массообменом. Градиент температуры порождает градиент потенциала вещества, ибо последний зависит от температуры, и поэтому опытные значения коэффициентов λ соответствуют не истинным значениям коэффициентов теплопроводности, а эквивалентным их значениям.

Для многих капиллярно-пористых тел (песок, глина, торф и т. д.) температурный коэффициент потенциала вещества $\left(\frac{\partial \theta}{\partial T}\right)_u$ при больших влажностях равен нулю, иначе говоря, потенциал переноса вещества не зависит от температуры. В этом случае теплообмен не осложняется массообменом, и опытные данные коэффициента теплопроводности близки к расчетным (см. рис. 71).

К этому же результату приводит анализ характера изменения коэффициента теплопроводности от температуры. Коэффициент теплопроводности двухкомпонентной дисперсной системы твердые частицы — воздух или твердые частицы — вода почти не изменяется от температуры вследствие того, что теплопроводность воды и воздуха с повышением температуры увеличивается незначительно. Экспериментальные же кривые влажных тел в гигроскопической области дают значительное увеличение коэффициента теплопроводности с повышением температуры, что объясняется интенсификацией массообмена по мере роста температуры. В этом случае перенос вещества в основном происходит в виде пара. При большой влажности, близкой к влажности намокания, коэффициент теплопроводности большинства материалов не зависит от температуры.

Мы видим, что теплообмен и теплопроводность во влажных телах должны рассматриваться в непрерывной связи с массообменом. В связи с этим методика определения термических коэффициентов влажных тел приобретает решающее значение. Остановимся на этом подробнее. При наличии тепло- и массообмена основной закон теплопроводности имеет вид

$$q = -\lambda \nabla t + Ii, \tag{4.5}$$

где q — плотность потока тепла, i — суммарный поток вещества, I — удельное теплосодержание или энтальпия вещества, переносимого внутри тела, λ — коэффициент теплопроводности влажного тела.

При малой влажности капиллярно-пористого тела перенос вещества в основном происходит в виде пара. При наличии макрокапиллярных пор этот перенос пара происходит в виде диффузии. В этом случае плотность потока пара согласно (3.20) равна:

$$i = -\varepsilon_{\text{п}} e_{\text{п}} \gamma_{\text{в}} D \nabla p_{\text{п}}. \qquad (4.6)$$

В связи с разработкой метода определения термических коэффициентов влажных тел некоторый интерес представляет упрощенная схема механизма переноса пара, предложенная О. Кришером и Г. Ронгальтером [102]. Согласно их схеме перемещение влаги по направлению потока тепла происходит в виде пара и жидкости со взаимными превращениями одного в другое. На поверхности более нагретой части поры вода испаряется, а на противоположной, менее нагретой части — конденсируется.

В этом случае для воздуха, находящегося в порах тела, коэффициент $\varepsilon_{\text{п}}$ равен единице ($\varepsilon_{\text{п}} = 1$), а удельное теплосодержание пара I приблизительно равно удельной теплоте испарения ρ, поскольку перепад температуры в поре очень мал. Соотношение (4.5) с учетом (4.6) и сделанных замечаний можно переписать так:

$$q = -\lambda_{\text{э}} \nabla t, \qquad (4.7)$$

где $\lambda_{\text{э}}$ — эквивалентный коэффициент теплопроводности, равный

$$\lambda_{\text{э}} = \lambda \left[1 + \frac{\rho e_{\text{п}} \gamma_{\text{в}}}{\lambda} D \left(\frac{\partial p_{\text{п}}}{\partial t}\right)_u\right], \qquad (4.8)$$

и $\left(\frac{\partial p_{\text{п}}}{\partial t}\right)_u$ — температурный коэффициент парциального давления пара. Вектор $\nabla p_{\text{п}}$ равен:

$$\nabla p_{\text{п}} = \left(\frac{\partial p_{\text{п}}}{\partial t}\right)_u \nabla t.$$

О. Кришер и Г. Ронгальтер упрощают задачу еще дальше, считая, что $p_{\text{п}}$ не зависит от влажности и равно давлению насыщенного пара при температуре тела. Температурный коэффициент $\left(\frac{\partial p_{\text{п}}}{\partial t}\right)_u$ вычисляется по соответствующим таблицам. Все остальные физические величины, входящие в соотношение (4.8) и являющиеся функциями температуры, также определяются по таблицам ($P_6 = \text{const}$). Результаты расчетов представлены на рис. 72 в виде кривой «отношение эквивалентного коэффициента теплопроводности к коэффициенту теплопроводности воздуха в зависимости от температуры». Из рис. 72 видно, что с повышением температуры отношение $\frac{\lambda_{\text{э}}}{\lambda}$ резко возрастает, причем кривая обращена выпуклостью к оси температур, что характерно для всех экспериментальных кривых, определяемых стационарным методом. На

том же рис. 72 приведена зависимость $\frac{\lambda_{эк}}{\lambda}$ от температуры (см. кривую *II*). Эта зависимость близка к линейной. Кривая *II* пересекает кривую *I* в точке, соответствующей температуре 60° С. Следовательно, при температуре 60° эквивалентная теплопроводность воздуха в порах тела равна теплопроводности поглощенной воды 0,565 *ккал/м · час · град* так, что для переноса тепла безразлично,

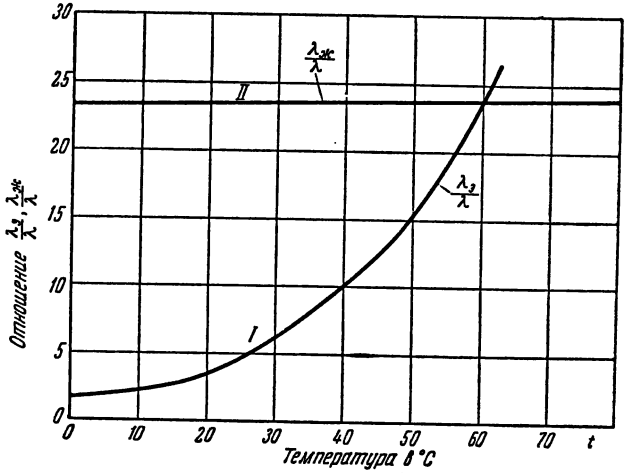


Рис. 72. Влияние переноса пара внутри капиллярно-пористого тела на коэффициент теплопроводности.

заполнены ли поры водой или только смочены их стенки. Выше 60° эквивалентный коэффициент теплопроводности воздуха больше коэффициента теплопроводности воды. Вблизи точки кипения $\lambda_э$ резко возрастает.

Для подтверждения своих расчетов авторы приводят экспериментальные данные для зависимости коэффициента теплопроводности кирпича (плотность сухого кирпича 1650 *кг/м*^{3}, пористость 36,6%) от температуры при разных его влажностях (рис. 73). Коэффициент теплопроводности определялся методом стационарного потока тепла при перепадах температуры до 60°. (Температура холодильника была около 15°, а температура нагревателя — от 30 до 75°.) Из рис. 73 видно, что коэффициент теплопроводности сухого кирпича в зависимости от температуры изменяется очень мало. Напротив, для влажного кирпича коэффициент λ с повышением температуры увеличивается довольно значительно. Продолжая кривые путем экстраполяции, авторы считают, что они пересекаются при температуре 60°. Отсюда авторы делают вывод о переносе влаги только в виде пара. Этот вывод не-

правилен, так как экстраполяция авторами сделана произвольно и не все экспериментальные данные были нанесены на кривую.

Принятый О. Кришером и Г. Ронгальтером механизм переноса в обычных условиях обработки и эксплоатации влажных материалов почти не наблюдается. При малых перепадах температуры испарение жидкости с последующей конденсацией пара в пределах капиллярной поры мало вероятно, но зато оно часто имеет место в опытах по определению коэффициента теплопроводности методом стационарного потока тепла, как это и наблюдалось в опытах авторов. В этих опытах одна поверхность образца тела, имеющая форму тонкой пластины (от 2 до 10 *мм*), нагревалась до температуры 40—75°, а другая поверхность охлаждалась до температуры порядка 15°. Такая разность температур поддерживалась постоянной длительное время (до 8—12 часов). Здесь может иметь место следующий процесс переноса влаги: под влиянием разности температур влага перемещается от нагретой поверхности к холодной. В результате этого создается градиент влажности, под действием которого жидкость стремится перемещаться в обратном направлении. Если температура нагревателя достаточно высока, то влага частично перемещается по направлению потока тепла в виде пара, который конденсируется у поверхности, соприкасающейся с холодильником. Конденсированная жидкость перемещается к нагревателю из-за увеличения градиента влажности. При этом в зависимости от температуры нагревателя и холодильника, а также от величины влагокоэффициентов тела k и δ могут иметь место три вида распределения влажности при одинаковой средней влажности. Распределение *I* (рис. 74) соответствует малым значениям δ, кривая *II* — средним и кривая *III* — большим значениям δ и малым коэффициентам k. На нагретой поверхности тела может образоваться слой сухого тела, который будет оказывать значительное сопротивление переносу тепла. Постепенное образование сухого слоя хорошо известно в теории сушки как углубление зоны испарения. Наличие

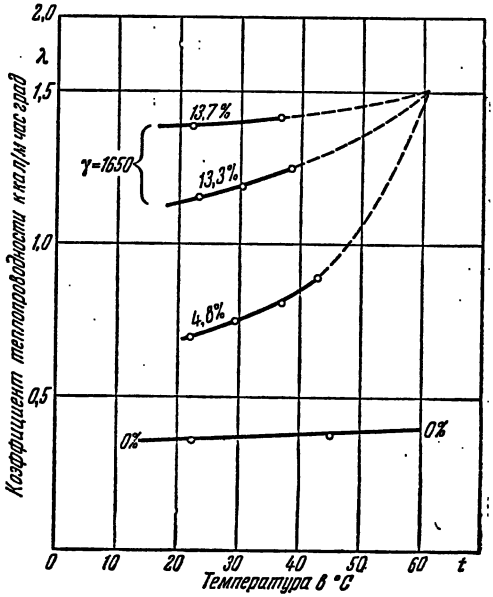


Рис. 73. Зависимость коэффициента теплопроводности кирпича (пористость 36,6%) от температуры при различной влажности.

зоны испарения приводит к резкому уменьшению коэффициента теплопроводности. Отсюда следует, что перенос тепла во влажных телах по необходимости сопровождается переносом вещества. Задача эксперимента должна состоять в том, чтобы свести массообмен к минимуму. Для этой цели методы стационарного потока тепла непригодны в принципе. Необходимо разрабатывать другие, более совершенные методы определения термомассокоэффициентов, которые позволяли бы из одного и того же опыта определять различные коэффициенты переноса тепла и вещества.

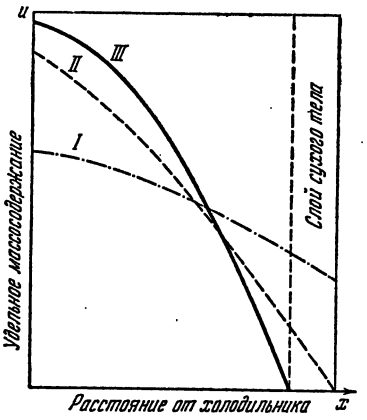


Рис. 74. Распределение влажности в процессе испытания на теплопроводность по методу стационарного потока тепла.

б) Теплообмен в капиллярно-пористых коллоидных телах

Соотношение (4.8) эквивалентного коэффициента теплопроводности капиллярно-пористого тела было выведено для случая простейшего механизма переноса вещества. В действительности перенос вещества осуществляется не только с помощью молекулярного переноса пара, но и с помощью переноса жидкости, вызванного перепадом потенциала вещества, возникающего из-за наличия температурного градиента.

Закон теплопроводности для влажных тел можно написать так:

$$q = -\lambda \nabla t - I_t k \gamma_0 \delta \nabla t - I_u k \gamma_0 \nabla u, \qquad (4.9)$$

где I — удельное теплосодержание вещества, переносимого внутри тела; ∇t и ∇u — соответственно градиенты температуры и удельного массосодержания.

Соотношение (4.9) отличается от выражения классического закона теплопроводности наличием дополнительных членов, которые учитывают перенос жидкости, вызванный градиентами температуры и массосодержания. Если количество поглощенного вещества остается неизменным (сушка и увлажнение тела отсутствуют, происходит только перераспределение вещества), то градиент температуры противоположен градиенту массосодержания.

В стационарном состоянии ∇t и ∇u являются величинами, постоянными для каждого сечения тела. Их отношение равно термоградиентному коэффициенту δ, взятому с обратным знаком. Поэтому суммарный поток вещества в любом сечении тела равен нулю, так как $\frac{\partial u}{\partial \tau} = 0$. Если $I_t = I_u$, то перенос тепла отсутствует, и коэффициент тепло-

проводности тела, определяемый по соотношению $\frac{q}{\nabla t}$, равен истинному коэффициенту λ, соответствующему некоторому стационарному распределению вещества.

Если же $I_t \neq I_u$, то возникает перенос тепла. При этом пары жидкости перемещаются в направлении потока тепла. По мере своего перемещения пары жидкости отдают теплоту и конденсируются, увеличивая градиент вещества. Это вызывает перенос жидкости в обратном направлении. Хотя общий поток i для каждого сечения и равен нулю, но перенос тепла поглощенным веществом значителен.

В общем случае для стационарного потока тепла и неизменного количества поглощенного вещества в теле можно написать:

$$q = -[\lambda + (I_t - I_u) k\gamma_0\delta]\nabla t = -\lambda_э \nabla t, \qquad (4.10)$$

где $\lambda_э$ — эквивалентный коэффициент теплопроводности для влажного тела, равный

$$\lambda_э = \lambda\left[1 + \frac{k\gamma_0\delta}{\lambda}(I_t - I_u)\right]. \qquad (4.11)$$

Таким образом, во влажных телах отношение эквивалентного коэффициента теплопроводности к истинному $\left(\frac{\lambda_э}{\lambda}\right)$ больше единицы на величину K_λ:

$$K_\lambda = \frac{k\gamma_0\delta}{\lambda}(I_t - I_u). \qquad (4.12)$$

Эту безразмерную величину можно назвать критерием теплопроводности влажных тел. Критерий теплопроводности K_λ равен относительному увеличению коэффициента теплопроводности влажного тела за счет переноса вещества:

$$K_\lambda = \frac{\lambda_э - \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}. \qquad (4.13)$$

Если перенос вещества, вызванный температурным градиентом, происходит только в виде одной жидкости, то $K_\lambda = 0$. Для некоторых тел при большой влажности термоградиентный коэффициент δ равен нулю, а эквивалентный коэффициент теплопроводности равен истинному.

Отсюда следует, что изменение эквивалентного коэффициента теплопроводности в зависимости от удельного массосодержания и от температуры вызвано не только изменением одного λ, но и изменением $\lambda_э$, т. е. критерием K_λ. Для иллюстрации этого на рис. 75 приведена зависимость между коэффициентом теплопроводности сакской грязи (Крымская область) от влажности, полученная В. Д. Ермоленко [23] при разных температурах от 30 до 50°. Из рис. 75 видно, что коэффициент теплопроводности не зависит от температуры. С повышением влажности коэффициент $\lambda_э$ вначале увеличивается, а потом

уменьшается. Наличие максимума обусловлено изменением термоградиентного коэффициента δ от u. Для большинства влажных тел кривая изменения δ от u имеет резко выраженный максимум. Таким образом, влияние критерия K_λ на явления переноса тепла и влаги подтверждается прямыми опытами.

Вычисление критерия K_λ представляет большие затруднения из-за незнания энтальпий вещества I_t и I_u. Чтобы определить ΔI, необходимо знать долю вещества, переносимого в виде пара и жидкости

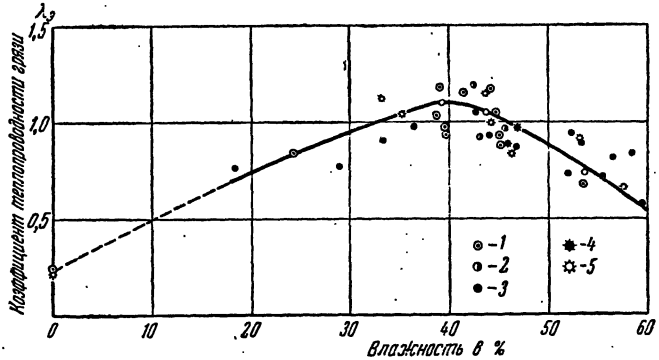


Рис. 75. Изменение коэффициента теплопроводности сакской грязи (Крымская обл.) от влажности при разных температурах. Условные обозначения:
1—30° С, *2*—35° С, *3*—40° С, *4*—45° С, *5*—50° С.

с учетом их взаимного превращения. Только в простейших случаях эти расчеты могут быть доведены до конца.

Выражение для критерия теплопроводности влажных тел может быть переписано в таком виде:

$$K_\lambda = \frac{k\delta}{ac}(I_t - I_u) = (I_t - I_u)\,\mathrm{Lu}\,\frac{\delta}{c}, \qquad (4.14)$$

где $\bar{c}$ — приведенная удельная теплоемкость тела, равная

$$\bar{c} = c_0 + c_в u; \qquad (4.15)$$

c_0 и $c_в$ — соответственно удельные теплоемкости абсолютно сухого тела и вещества, поглощенного телом; $\mathrm{Lu} = \frac{k}{a}$ — критерий относительной инерционности потенциала вещества по сравнению с потенциалом тепла (см. ниже § 13); a — коэффициент температуропроводности влажного тела, равный

$$a = \frac{\lambda}{c\gamma} = \frac{\lambda}{\bar{c}\gamma_0}, \qquad (4.16)$$

где γ — плотность влажного тела, т. е. масса тела в единице объема. По данным Н. Н. Бабьева [6] эквивалентный коэффициент теплопроводности для кварцевого песка при влажности $U = 5\%$ равен $\lambda_э = 0{,}7$ *ккал/м · час · град*.

Если вычислить истинный коэффициент теплопроводности для этой же влажности, то окажется, что он будет меньше эквивалентного в два раза, т. е. будет равен $\lambda = 0{,}35$, тогда как коэффициент теплопроводности абсолютно сухого песка $\lambda_0 = 0{,}3$.

Приведенный расчет показывает, что эквивалентный коэффициент теплопроводности зависит от влажности, в то время как истинный коэффициент теплопроводности почти не изменяется в этом интервале влажности (см. рис. 71, кривые *II* и *II'*).

в) Термические коэффициенты влажных тел

Химико-минералогическая природа твердого скелета капиллярно-пористого тела на величину термических коэффициентов почти не влияет. Удельные теплоемкости и коэффициенты теплопроводности абсолютно сухих тел одинаковой пористости отличаются друг от друга весьма незначительно.

Решающее влияние на величину термических коэффициентов влажных тел оказывает форма связи поглощенной влаги со скелетом тела.

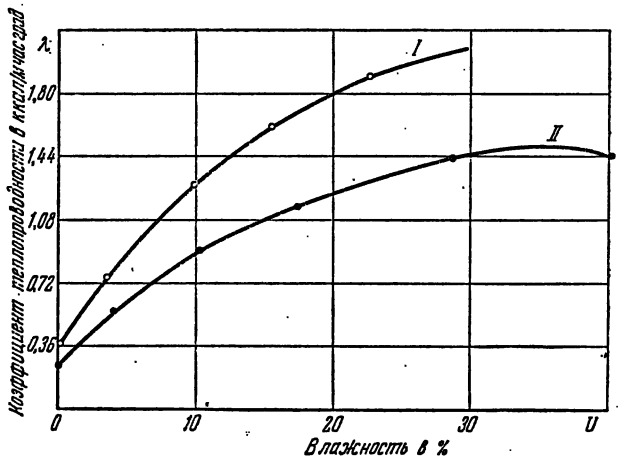


Рис. 76. Зависимость коэффициента теплопроводности кварцевого песка (кривая *I*) и известкового песка (кривая *II*) от влажности при порозности 40%.

На рис. 76 приведены коэффициенты теплопроводности кварцевого и известкового песка с одинаковыми размерами зерен от 1,0 до 0,1 *мм* в зависимости от влажности по экспериментальным данным А. Ф. Чудновского [90]. Из рис. 76 видно, что в сухом состоянии различие

коэффициентов λ для кварцевого и известкового песка не очень велико, но при влажности 20% отношение этих коэффициентов равно 1,5. Размеры зерен также оказывают влияние на коэффициент теплопроводности, но незначительное (рис. 77).

На рис. 78 дана зависимость коэффициента теплопроводности $\lambda_э$ для песка, глины, торфа и асбозурита (смесь диатомита 85% и асбеста 15%) в зависимости от влажности этих тел. Коэффициент $\lambda_э$ с повышением влажности резко увеличивается. Кривая изменения коэффициента теплопроводности глины (каолин) имеет максимум, аналогичный кривой $\lambda = f(u)$ для сакской грязи. Истинные коэффициенты теплопроводности значительно меньше эквивалентных и в меньшей степени изменяются от влажности.

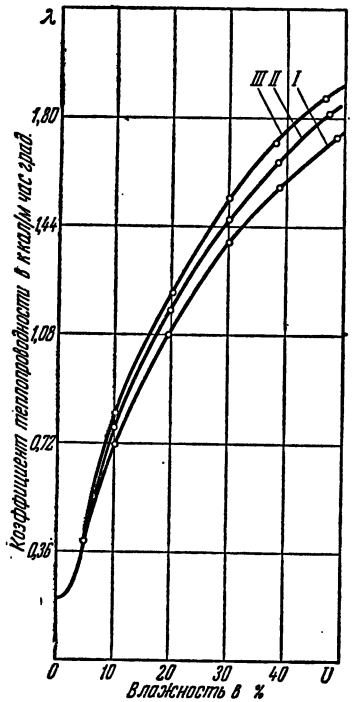


Рис. 77. Влияние размеров зерен песка на коэффициент теплопроводности по экспериментальным данным А. Ф. Чудновского

(кривая I — $d < 0{,}1$ *мм*, кривая II — $0{,}1$ *мм* $< d < 1$ *мм* и кривая III — $d > 1$ *мм*) [90].

Влияние температуры на величину коэффициентов теплопроводности для некоторых теплоизоляционных материалов приведено в табл. 11.

Из табл. 11 видно, что в интервале температур порядка 30—100° С коэффициент теплопроводности изменяется незначительно. Только при повышении температуры свыше 100° происходит заметное увеличение λ за счет лучистого теплообмена в порах тела.

Коэффициент теплопроводности такого анизотропного тела, как древесина, зависит от направления переноса тепла (табл. 12). Коэффициент теплопроводности древесины вдоль волокна ($\lambda_в$) — наибольший, а в тангентальном направлении $\lambda_т$ — наименьший. Коэффициент теплопроводности в радиальном направлении занимает промежуточное положение между $\lambda_в$ и $\lambda_т$ ($\lambda_в < \lambda_р < \lambda_т$). С повышением влажности коэффициент λ по всем направлениям увеличивается.

Коэффициент теплопроводности изменяется также от плотности данного тела, но для теплоизоляционных материалов с твердым скелетом это изменение сравнительно невелико (табл. 13).

Теплоемкость тела характеризуется объемной теплоемкостью ($c\gamma$) и удельной теплоемкостью c.

Различают удельную теплоемкость (c), рассчитанную на единицу массы влажного тела, и приведенную удельную теплоемкость ($\bar{c}$), рас-

считанную на единицу массы абсолютно сухого тела. Зависимость между ними определяется соотношениями (4.15) и (4.16), т. е. имеет вид

$$c\gamma = \bar{c}\gamma_0 = (c_0 + c_в u)\,\gamma_0. \qquad (4.17)$$

Таблица 11

Влияние температуры на термические коэффициенты теплоизоляционных материалов (экспериментальные данные Л. Ф. Янкелева)

Материал	W %	γ кг/м³	$t_{ср}$ °С	Термические коэффициенты		
				λ ккал/м · час · град	$a \cdot 10^4$ м²/час	c ккал/кг · град
Минеральная вата	0,3	300	30	0,055	10,0	0,18
	0,3	300	50	0,054	9,9	0,18
	0,3	300	75	0,060	12,0	0,17
	0	300	175	0,068	10,5	0,20
	0	300	250	0,079	13,6	0,19
	0	300	300	0,086	13,6	0,21
	0	300	350	0,082	12,4	0,22
Стеклянная вата	0,2	200	30	0,039	9,7	0,20
	0,2	200	50	0,039	10,0	0,21
	0,2	200	65	0,046	11,4	0,18
	0	200	100	0,056	16,1	0,18
	0	200	120	0,057	16,1	0,18
Песок	0,4	1480	50	0,22	7,6	0,19
	0,4	1480	75	0,28	9,4	0,20
	0	1480	140	0,29	9,4	0,20

Таблица 12

Термические коэффициенты древесины для различной влажности в зависимости от направления переноса тепла

Сорт древесины	W %	γ кг/м³	$t_{ср}$ °С	Термические коэффициенты						
				$\lambda_в$	$\lambda_р$	$\lambda_т$	$a_в 10^4$	$a_р 10^4$	$a_т 10^4$	c ккал/кг · град
				ккал/м · час · град			м²/час			
Сосна	10	545	60	0,157	0,101	0,082	6,94	2,36	1,66	0,508
	30	672	60	0,173	0,103	0,093	4,05	2,41	2,18	0,636
	44	741	60	0,190	0,115	0,104	3,84	2,32	1,10	0,670
	75	975	60	0,212	0,118	0,106	2,88	1,60	1,44	0,755
Бук	15	697	60	0,214	0,117	0,066	5,50	3,01	1,70	0,560
	44	940	60	0,225	0,140	0,088	3,58	2,23	1,39	0,670
	68	1103	60	0,256	0,161	0,102	3,14	1,97	1,25	0,740
Ясень	12	768	60	0,250	0,114	0,085	6,14	2,80	2,08	0,530
	30	972	60	0,267	0,116	0,103	4,32	1,88	1,67	0,635
	55	1150	60	0,298	0,171	0,130	3,58	2,05	1,56	0,723

Таблица 13

Влияние плотности на термические коэффициенты теплоизоляционных материалов (экспериментальные данные Л. Ф. Янкелева)

Материал	W %	γ кг/м³	$t_{ср}$ °С	Термические коэффициенты		
				λ ккал/м·час·град	$a \cdot 10^4$ м²/час	c ккал/кг·град
Минеральная вата	0,2	150	30	0,054	19,8	0,18
	0,2	300	30	0,055	10,0	0,18
Асбест	1,1	400	50	0,100	11,6	0,24
	1,1	600	50	0,150	10,0	0,25
Пенобетон	1,5	330	25	0,080	13,5	0,18
	1,5	360	25	0,082	12,2	0,19
	1,5	400	25	0,080	10,9	0,19
Ньювель	2,5	240	90	0,062	10,8	0,24
	2,5	350	90	0,074	8,3	0,25

Таким образом, объемная теплоемкость ($c\gamma$) и приведенная удельная теплоемкость ($\bar{c}$) являются линейными функциями влажности.

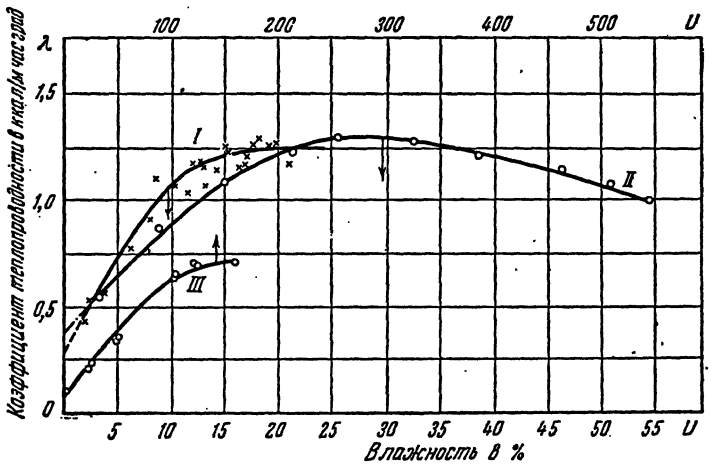


Рис. 78. Зависимость коэффициента теплопроводности песка (кривая *I*), глины (кривая *II*) и асбозурита (кривая *III*) от влажности при постоянной температуре (по данным Н. Н. Бабьева [6] и Л. Ф. Янкелева [98]).

Удельная теплоемкость c в зависимости от влажности изменяется по соотношению

$$c = \frac{c_0 + c_в u}{1 + u} = \frac{\bar{c}}{1 + u}. \qquad (4.18)$$

Зависимость c от влажности имеет вид кривой, указанной на рис. 79. Важно отметить, что удельная теплоемкость древесины не зависит от ее сорта, в то время как термические коэффициенты зависят от сорта древесины (см. табл. 12).

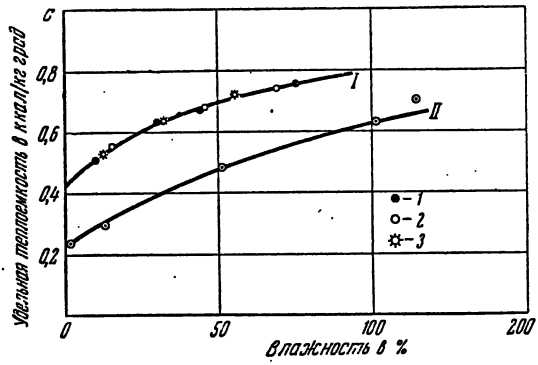


Рис. 79. Зависимость удельной теплоемкости от влажности:

кривая *I*—древесина (*1*—сосна, *2*—бук, *3*—ясень); кривая *II*—асбозурит.

Термические коэффициенты для некоторых влажных материалов приведены в общей таблице в приложении.

§ 13. Нестационарный тепло- и массообмен

а) Нестационарный перенос тепла

При наличии массообмена плотность теплового потока q определяется соотношением (4.9), но в отличие от стационарного тепло- и массообмена критерий теплопроводности K_λ здесь будет иметь иной вид:

$$K_\lambda = \frac{\lambda_э - \lambda}{\lambda} = \frac{\mathrm{Lu}}{c}\left(I_t\delta - I_u\frac{\partial u}{\partial t}\right). \qquad (4.19)$$

Полученное соотношение справедливо при неизменном содержании поглощенного вещества. Так как термоградиентный коэффициент δ в стационарном состоянии равен перепаду удельного массосодержания при перепаде температуры в один градус, то соотношение (4.19) можно переписать так:

$$K_\lambda = \frac{\mathrm{Lu}}{c}\left[I_t\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_{\tau=\infty} - I_u\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_\tau\right]. \qquad (4.20)$$

Отсюда следует, что при переносе жидкости в отличие от стационарного тепло- и массообмена критерий K_λ здесь не равен нулю,

ибо $\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_{\tau=\infty}$ не равно $\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_{\tau}$. Поэтому коэффициенты теплопроводности, определяемые с помощью нестационарных методов (например, методом регулярного режима), являются эквивалентными, а не истинными, как это думают некоторые исследователи.

Критерий теплопроводности K_λ прямо пропорционален критерию Lu, и следовательно, только при малых значениях Lu ($\mathrm{Lu} \ll 1$) эквивалентный коэффициент теплопроводности близок к истинному ($K_\lambda = 0$).

Для некоторых капиллярно-пористых тел при определенной влажности U_1 термоградиентный коэффициент δ равен нулю (см. рис. 41). Тогда для этой влажности эквивалентный коэффициент теплопроводности будет равен истинному, так как критерий K_λ равен нулю.

Если в качестве приближения принять линейную зависимость между истинным коэффициентом теплопроводности λ и влажностью тела U, то можно непосредственно определить критерий K_λ из экспериментальной кривой $\lambda_э = f(U)$, для чего на этой кривой необходимо точки λ_0 и λ_1, соответствующие коэффициентам теплопроводности сухого тела и тела с влажностью U_1, соединить прямой и найти разность $\Delta\lambda = \lambda_э - \lambda$.

Данные, полученные из экспериментальной кривой I рис. 78, приведены в табл. 14, из которой видно, что изменение критерия K_λ в зависимости от влажности тела аналогично изменению термоградиентного коэффициента.

Таблица 14

Величина критерия K_λ и теплосодержание влаги, переносимой в направлении потока тепла для кварцевого песка

Влажность U в %	0	2,5	5	10	15	20	22
Критерий K_λ	0,00	0,20	0,35	0,47	0,28	0,08	0,00
Удельное теплосодержание I_t в *ккал/кг*	—	432	193	110	57	48	—

Если термические коэффициенты определяются по нестационарному методу, то при кратковременном тепловом воздействии в первом приближении можно считать $\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_{\tau=\infty} \gg \left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)_{\tau}$.

Тогда из формулы (4.20) можно получить следующее приближенное соотношение:

$$I_t \approx \frac{\overline{cK_\lambda}}{\mathrm{Lu}\,\delta}.$$

По этой формуле были подсчитаны теплосодержания I_t влаги для разных значений критерия K_λ (см. табл. 14). Из табл. 14 видно, что

при малой влажности перенос влаги в основном происходит в виде пара, так как теплосодержание I_t близко к теплосодержанию пара. Теплосодержание пара при средней температуре тела 45° С равно 570 *ккал/кг*. При большой влажности теплосодержание I_t близко к теплосодержанию жидкости (теплосодержание жидкости равно 45 *ккал/кг*), следовательно, перенос влаги в основном происходит в виде жидкости.

В общем случае переноса вещества при наличии изменения массосодержания плотность потока тепла равна:

$$q = -\lambda \nabla t + I_{\text{п}} i_{\text{п}} + I_{\text{ж}} i_{\text{ж}}, \tag{4.21}$$

где $I_{\text{п}}$ и $I_{\text{ж}}$ суть соответственно удельные теплосодержания пара и жидкости, а $i_{\text{п}}$ и $i_{\text{ж}}$ — плотности потоков пара к жидкости.

Плотность общего потока вещества равна:

$$i = i_{\text{п}} + i_{\text{ж}} = -k\gamma_0 \nabla u - k\gamma_0 \delta \nabla t. \tag{4.22}$$

Все коэффициенты переноса вещества и тепла зависят от удельного массосодержания и температуры тела. Поэтому уравнения (4.21) и (4.22) дают систему нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных. Решение такой системы существующими методами представляет большие математические трудности. Расчеты тепло- и массообмена нужно производить приближенно, разбивая процесс на отдельные части или зоны. Для каждой такой зоны коэффициенты переноса вычисляются для средних значений температуры и удельного массосодержания вещества *).

б) Система дифференциальных уравнений тепло- и массообмена

Вывод системы дифференциальных уравнений сделаем упрощенным методом. Предположим, что мы имеем одномерные поля потенциалов поглощенного вещества и тепла и поэтому перенос тепла и вещества происходит в одном направлении, например в направлении оси x. Коэффициенты переноса будем считать не зависящими от координат и времени. В однородной и изотропной неограниченной пластине выделим мысленно элементарный параллелепипед с объемом $dx\,dy\,dz$ (рис. 80). Количество вещества и тепла, втекающего через

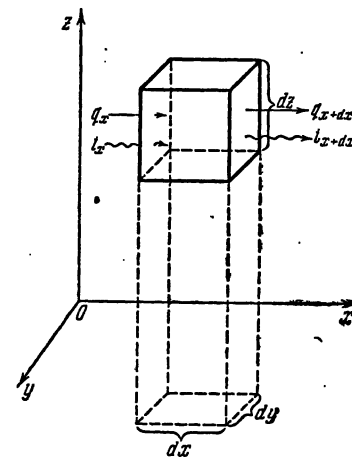


Рис. 80. Потоки тепла и вещества, проходящие через элементарный объем.

*) Подробно см. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, М.—Л., 1952

левую грань $dy\,dz$ в параллелепипед в единицу времени, равно соответственно $i_x\,dy\,dz$ и $q_x\,dy\,dz$, а количество вещества и тепла, вытекающего через противоположную грань в единицу времени, равно соответственно $i_{x+dx}\,dy\,dz$ и $q_{x+dx}\,dy\,dz$.

Если $i_x > i_{x+dx}$ и $q_x > q_{x+dx}$, то потенциалы вещества и тепла будут увеличиваться. По закону сохранения вещества и тепла разница между этими потоками равна увеличению тепло- и массосодержания в единицу времени. Пусть перенос вещества происходит только в виде жидкости ($i_п = 0$, $i = i_ж$), так что испарение при конденсации пара в элементарном объеме отсутствует. Тогда можно написать:

$$i_x\,dy\,dz - i_{x+dx}\,dy\,dz = \gamma_0 \frac{\partial u}{\partial \tau}, \tag{4.23}$$

$$q_x\,dy\,dz - q_{x+dx}\,dy\,dz = \gamma_0 \frac{\partial (\bar{c}t)}{\partial \tau}. \tag{4.24}$$

Величины i_x и q_x можно разложить в ряды Тэйлора и ограничиться двумя первыми членами:

$$i_{x+dx} \approx i_x + \frac{\partial i_x}{\partial x}\,dx,$$

$$q_{x+dx} \approx q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x}\,dx.$$

Тогда из равенств (4.23) и (4.24) получим:

$$-\frac{\partial i_x}{\partial x} = \gamma_0 \frac{\partial u}{\partial \tau}, \tag{4.25}$$

$$-\frac{\partial q_x}{\partial x} = \bar{c}\gamma_0 \frac{\partial t}{\partial \tau} + c_в t \frac{\partial u}{\partial \tau}. \tag{4.26}$$

Подставляя вместо i_x и q_x их значения по формулам (4.21) и (4.22), находим:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + k\delta \frac{\partial^2 t}{\partial x^2}, \tag{4.27}$$

$$\lambda \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} - I_ж \frac{\partial i_x}{\partial x} = \bar{c}\gamma_0 \frac{\partial t}{\partial \tau} + c_в t \gamma_0 \frac{\partial u}{\partial \tau},$$

или

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{\bar{c}\gamma_0} \frac{\partial^2 t}{dx^2} = a \frac{\partial^2 t}{\partial x^2}, \tag{4.28}$$

так как согласно (4.25) мы имеем: $-\frac{\partial i_x}{\partial x} = \gamma_0 \frac{\partial u}{\partial \tau}$, $I_ж = c_в t$. Мы получили классическое дифференциальное уравнение теплопроводности (4.28) и уравнение массопроводности (4.27), в котором роль потенциала играет удельное массосодержание.

Уравнение теплопроводности можно написать аналогично уравнению массопроводности, т. е.

$$\frac{\partial I}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 I}{\partial x^2}, \tag{4.29}$$

где I — удельное теплосодержание тела в *ккал/кг* ($dI = \bar{c}\,dt$).

В более общем случае, например при наличии переноса вещества в виде жидкости и пара, дифференциальное уравнение массопроводности (4.27) не изменяется.

Однако при выводе дифференциального уравнения теплопроводности необходимо учитывать наличие источников и стоков тепла, возникающих в элементарном объеме, при конденсации пара и испарении жидкости. Вследствие того, что количество пара и воздуха в порах влажного материала в обычных условиях ничтожно мало (оно составляет около $10^{-5}\%$ от общего массосодержания), изменением теплосодержания внутрипорозного влажного воздуха можно пренебречь. Количество испарившейся жидкости или сконденсированного пара в элементарном объеме можно подсчитать следующим образом: изменение удельного массосодержания происходит не только за счет переноса жидкости, но и путем ее испарения или конденсации, ибо если пар не конденсируется, то он не оказывает никакого влияния на изменение массосодержания. Поэтому в общем уравнении (4.25) плотность потока пара $i_п$ должна быть заменена плотностью потока фазового превращения $i_ф$, равного количеству испарившейся жидкости или пара, конденсирующегося на единице изопотенциальной поверхности в единицу времени.

Плотность фазового превращения $i_ф$ равна:

$$i_ф = i_п = i - i_ж. \tag{4.30}$$

Изменение теплосодержания тела за счет фазового превращения будет равно: $\frac{\partial}{\partial x}(I_п i_п)$.

Введем коэффициент фазового превращения $\mathcal{E}$ по соотношению

$$\mathcal{E} = \frac{i_п}{i}.$$

Коэффициент $\mathcal{E}$, характеризующий собой относительное изменение потока за счет фазового превращения поглощенного вещества, называется нами критерием фазового превращения.

Критерий $\mathcal{E}$ изменяется от нуля до единицы. При $\mathcal{E} = 0$ перенос вещества осуществляется только путем переноса жидкости. Внутренние источники тепла, возникающие из-за наличия конденсации и испарения, отсутствуют. Если критерий $\mathcal{E} = 1$, то все поглощенное вещество переносится только путем фазового превращения так, что перенос происходит только за счет пара.

Критерий $\mathcal{E}$ является функцией u и t, а следовательно, и координат, однако в узком интервале u и t мы считаем его постоянным.

Изменение теплосодержания в элементарном объеме за счет фазового превращения будет равно:

$$I_п \frac{\partial i_{п,\,ж}}{\partial x}\,dx\,dy\,dz = \mathcal{E} I_п \frac{\partial i_ж}{\partial x}\,dx\,dy\,dz. \tag{4.31}$$

После несложных преобразований имеем:

$$\lambda \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} - I_{ж}(1-\mathcal{E})\frac{\partial i_{ж}}{\partial x} - \mathcal{E} I_{п}\frac{\partial i_{ж}}{\partial x} = \bar{c}\gamma_0 \frac{\partial t}{\partial \tau} + c_{в}t\gamma_0 \frac{\partial u}{\partial \tau}, \quad (4.32)$$

так как $i_{ж} = (1-\mathcal{E})i$.

Окончательно получаем:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \mathcal{E}\frac{\rho}{\bar{c}}\frac{\partial u}{\partial \tau}, \quad (4.33)$$

где ρ — удельная теплота испарения.

При выводе дифференциальных уравнений (4.33) и (4.27) все коэффициенты переноса λ, k, δ, a и критерий фазового превращения мы считали постоянными. Кроме того, мы не учитывали изменения энтальпии поглощенного вещества по координатам тела, так как члены вида $i\frac{\partial I}{\partial x}$ мы считали величинами второго порядка малости. Систему дифференциальных уравнений (4.33) и (4.27) можно обобщить на случай трехмерного потока тепла и вещества, написав по аналогии

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a\nabla^2 t + \mathcal{E}\frac{\rho}{\bar{c}}\frac{\partial u}{\partial \tau}, \quad (4.34)$$

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = k\nabla^2 u + k\delta\nabla^2 t, \quad (4.35)$$

где a и k — коэффициенты потенциалопроводности тепла и вещества и ∇^2 — оператор Лапласа, равный

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Дифференциальное уравнение (4.34) можно привести к виду уравнения (4.35). Если вместо температуры введем удельное теплосодержание, то получим:

$$\frac{\partial I}{\partial \tau} = a\nabla^2 I + \mathcal{E}\rho\frac{\partial u}{\partial \tau}, \quad (4.36)$$

где I — удельное теплосодержание влажного тела, отнесенное к единице массы тела.

Коэффициенты переноса вещества (k, δ) зависят от удельного массосодержания и температуры. Для некоторых тел (песок, глина, древесина и т. д.) эта зависимость уже была представлена нами в виде соответствующих графиков (см. гл. II). Коэффициент температуропроводности a зависит от влажности тела, температуры и плотности тела (см. табл. 11, 12, 13).

Для большинства влажных тел коэффициент a с повышением влажности сначала увеличивается, а потом уменьшается так, что кривая изменения коэффициента температуропроводности от влажности имеет

максимум (рис. 81). Этот максимум соответствует переходу от одной формы связи поглощенного вещества с телом скелета к другой форме связи. Для некоторых капиллярно-пористых тел этот максимум совпадает с максимумом кривой, характеризующей изменение коэффи-

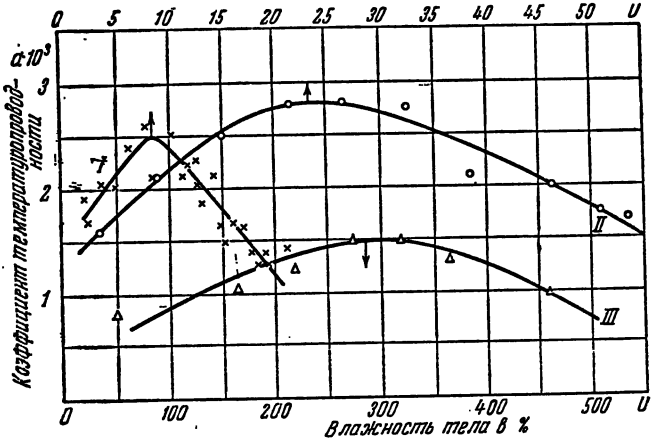


Рис. 81. Зависимость коэффициента температуропроводности от влажности для песка (кривая *I*), для глины (кривая *II*) и для торфа (кривая *III*).

циента δ от влажности. Следовательно, перенос поглощенного вещества влияет на термические коэффициенты влажных тел самым непосредственным образом.

Коэффициенты температуропроводности для некоторых материалов приведены в общей таблице (см. приложение).

Система дифференциальных уравнений (4.34) и (4.35) для случая неизменного содержания вещества получила точное решение в работе С. П. Кузнецова [35] и для случая сушки в работе автора (см. гл. VI).

§ 14. Критерии подобия для случая переноса тепла и вещества

а) Значение теории подобия при изучении процессов переноса

При изучении различных теплофизических явлений наряду с аналитическим решением вопроса большое значение имеют также обобщенные эмпирические закономерности.

Строгое аналитическое решение системы дифференциальных или интегральных уравнений, описывающих тот или иной процесс, очень часто бывает крайне затруднительным.

При экспериментальном методе исследования каждое конкретное явление служит самостоятельным объектом изучения. Если бы экспериментальный метод удалось дополнить методом обобщения единичных опытов, то мы получили бы мощное средство для решения целого ряда важных практических задач. Таким методом является теория подобия и моделирования, созданная в Советском Союзе. Теория подобия как учение о методах научного обобщения базируется на широком экспериментальном материале, обобщаемом с помощью дифференциальных и интегральных уравнений. Современная наука широко использует этот мощный метод исследования, особенно при анализе таких сложных процессов, как процессы теплообмена, горения, сушки и т. д.

Дифференциальные уравнения совместно с начальными и краевыми условиями определяют различные критерии подобия, которые дают возможность обобщить единичный опыт и воспользоваться его результатами при изучении другого конкретного опыта.

Критерии подобия бывают особенно полезны, когда решение уравнений по тем или иным причинам становится невозможным. Когда такие решения удается получить, то теория подобия и здесь приносит определенную пользу, приводя к значительному сокращению числа независимых переменных, что существенно упрощает постановку вопроса при аналитическом решении проблемы.

б) Критерии подобия

Из системы дифференциальных уравнений (4.34) и (4.35) можно получить следующие критерии переноса тепла и вещества:

1. Критерии гомохронности полей потенциалов тепла и поглощенного вещества, называемые критериями Фурье:

$$\mathrm{Fo}=\frac{a\tau}{R^2}, \quad \mathrm{Fo}'=\frac{k\tau}{R^2}, \tag{4.37}$$

где R — характерный размер тела. Для шара и неограниченного цилиндра — это радиус, для пластины — ее толщина, длина и т. д.

Критерий гомохронности определяет масштаб времени, дающий основной множитель преобразования через другие физические переменные.

2. Критерий инерционности поля потенциала вещества по отношению к полю потенциала тепла определяется выражением

$$\mathrm{Lu}=\frac{k}{a}. \tag{4.38}$$

Этот критерий, равный отношению коэффициентов потенциалопроводности поглощенного вещества и тепла, определяет собой релаксацию поля массосодержания по отношению к полю температуры. На рис. 82 приведена зависимость между критерием Lu и влажностью U для кварцевого песка и глины. Из рис. 82 видно, что для песка

критерий Lu прямо пропорционален влажности. Начиная с влажности $U > 15\%$ критерий Lu больше единицы. В этом случае распространение массы вещества опережает распространение тепла, т. е. поле теплосодержаний или температур несколько отстает по фазе по

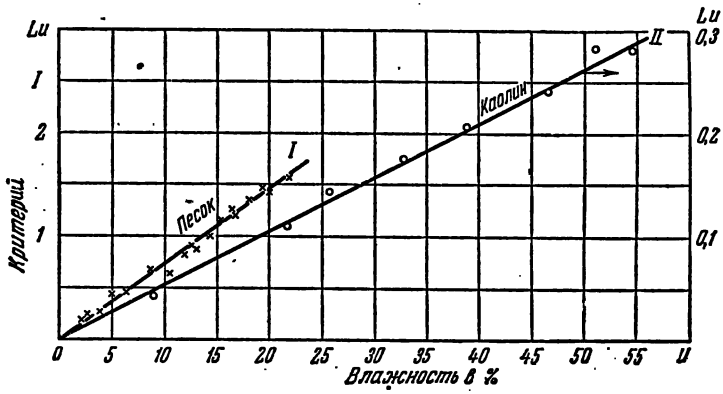


Рис. 82. Изменение критерия Lu в зависимости от влажности для песка (кривая *I*) и для глины (кривая *II*) по данным Н. Н. Бабьева [6].

сравнению с полем удельных массосодержаний. Критерий Lu для глины (каолина) меньше единицы и прямо пропорционален удельному массосодержанию.

3. Критерий относительного теплосодержания вещества, называемый нами критерием Коссовича, равен:

$$\mathrm{Ko} = \frac{\rho\,\Delta u}{\bar{c}\,\Delta t} = \frac{\Delta I_{\text{в}}}{\Delta I} = \frac{\Delta I_{\text{в}}}{\Delta\,(I_{\text{с.т}} + I_{\text{в}})}, \qquad (4.39)$$

где $I_{\text{в}} = \rho u$ — удельное теплосодержание вещества, поглощенного телом; $I_{\text{с.т}} = c_0 t$ — удельное теплосодержание абсолютно сухого тела; $\bar{c} = c_0 + c_{\text{в}} u$ — приведенная удельная теплоемкость тела.

Критерий Коссовича является функцией удельного массосодержания, т. е. влажности тела и температуры. При заданных u и t критерий Ко определяется без особого труда, так как удельная теплота испарения и удельная теплоемкость подсчитываются непосредственно.

4. Критерий Поснова равен относительному перепаду удельного массосодержания, вызванного перепадом температуры в стационарном состоянии:

$$\mathrm{Pn} = \frac{\delta\,\Delta t}{\Delta u}, \qquad (4.40)$$

где $\delta = \left(\frac{\nabla u}{\nabla t}\right)_{\tau=\infty}$ — термоградиентный коэффициент, равный произведению удельной массоемкости на температурный коэффициент

потенциала вещества:

$$\delta = e\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u. \tag{4.41}$$

Если истинная удельная массоемкость $e = \left(\frac{\partial u}{\partial\theta}\right)_T$ близка к средней удельной массоемкости $\bar{e} = \left(\frac{\Delta u}{\Delta\theta}\right)_T$, что может иметь место как при линейном изменении u от θ, так и в случае небольшого интервала Δu, то критерий Поснова становится равным относительному температурному коэффициенту потенциала вещества, т. е.

$$\mathrm{Pn} = \frac{e\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u \Delta t}{\bar{e}\,\Delta\theta} = \left[\frac{\partial\left(\frac{\theta}{\Delta\theta}\right)}{\partial\left(\frac{T}{\Delta T}\right)}\right]_u. \tag{4.42}$$

Таким образом, критерий Pn, введенный для оценки неравномерности поля поглощенной жидкости, является одним из основных безразмерных параметров, характеризующих перенос вещества в неизотермических условиях. Критерий Pn дает изменение потенциала поглощенного вещества от потенциала температуры при данном массосодержании тела. Пользуясь параметром Pn, можно получить два новых критерия, представляющих большой интерес при рассмотрении явлений переноса поглощенного вещества, вызванного градиентом температуры.

Произведение двух критериев PnKo дает отношение удельной массоемкости тела к удельной теплоемкости, измеренных в одних и тех же единицах:

$$\mathrm{PnKo} = \frac{\delta\rho}{c} = \frac{e}{c}\rho\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u. \tag{4.43}$$

Произведение трех критериев PnKoLu представляет собой новый критерий

$$\mathrm{PnKoLu} = \frac{\rho\,\delta k}{ca} = \frac{\varkappa}{\lambda}\rho\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u, \tag{4.44}$$

который определяет собой отношение коэффициента массопроводности ($\varkappa$) к коэффициенту теплопроводности (λ), выраженных в одних и тех же единицах.

Последние два критерия имеют место только в том случае, когда перенос поглощенного вещества зависит от градиента температуры, т. е. когда потенциал поглощенного вещества изменяется от температуры. Если потенциал поглощенного вещества не зависит от температуры и перенос этого вещества происходит в изотермических условиях, то критерии (4.43) и (4.44) теряют свой физический смысл. В этом случае перенос тепла и вещества происходит независимо друг от друга и оба критерия равны нулю.

ГЛАВА V

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

§ 15. Тензиметрический метод исследования связи поглощенного вещества с материалами

Среди различных методов изучения связи поглощенного вещества с коллоидными капиллярно-пористыми телами тензиметрический метод занимает одно из первых мест. Сущность этого метода состоит в следующем: образец материала, находящийся в стаканчике, помещают в эксикатор с раствором серной кислоты определенной концентрации с целью создания постоянной влажности окружающего воздуха. Определенной концентрации раствора серной кислоты всегда соответствует вполне определенная относительная влажность воздуха φ.

В табл. 15 (на стр. 164) дана зависимость между давлением водяного пара и концентрацией серной кислоты при различных температурах от 0 до 35° С. Табл. 15 заканчивается содержанием серной кислоты, равным 24,25%, что соответствует $\varphi = 81{,}5\%$.

Для бо́льших значений φ приходится прибегать к интерполяции кривых $\varphi = f(G)$, где G — удельный вес раствора серной кислоты. На рис. 83 приведены эти кривые для температур от 20 до 70°. Относительную влажность φ можно определять по формуле

$$\log \varphi = \left(a - \frac{b}{T}\right) - \log p_{\text{н}}, \qquad (5.1)$$

где $p_{\text{н}}$ — давление насыщенного пара жидкости при данной температуре T; a и b — коэффициенты, зависящие от концентрации раствора серной кислоты; их значение приведено в табл. 16 на стр. 164.

Так как исследование изотерм сорбции и десорбции в интервале φ от 0,8 до 1,0 представляет значительный интерес, то для создания соответствующей относительной влажности воздуха пользуются насыщенными растворами различных солей (табл. 17, стр. 166).

Выбрав требуемый раствор серной кислоты или насыщенный раствор соли, эксикатор со стаканчиками помещают в термостат. Время от времени стаканчики взвешивают на аналитических весах, продолжая измерения до тех пор, пока не будет получен постоянный вес, означающий достижение равновесия между водяным паром и влагой

Таблица 15

Давление водяного пара в зависимости от концентрации H_2SO_4

H_2SO_4 %	84,48	73,13	64,47	57,65	52,13	43,75	37,69	33,10	24,25
Температура °C	Давление, *мм* рт. ст.								
5	0,105	0,388	0,861	1,294	2,137	3,168	4,120	4,428	5,478
6	0,106	0,409	0,922	1,399	2,296	3,398	4,416	4,787	5,879
7	0,108	0,430	0,985	1,510	2,464	3,643	4,728	5,164	6,300
8	0,110	0,452	1,053	1,628	2,641	3,902	5,059	5,562	6,745
9	0,112	0,476	1,125	1,753	2,829	4,176	5,408	5,980	7,216
10	0,115	0,501	1,200	1,885	3,029	4,466	5,777	6,240	7,712
11	0,118	0,527	1,280	2,025	3,240	4,773	6,166	6,883	8,237
12	0,121	0,556	1,364	2,173	3,463	5,098	6,578	7,371	8,790
13	0,124	0,586	1,454	2,331	3,699	5,443	7,013	7,885	9,374
14	0,127	0,617	1,548	2,498	3,950	5,808	7,473	8,425	9,991
15	0,131	0,651	1,648	2,674	4,215	6,194	7,958	8,995	10,641
16	0,135	0,687	1,753	2,861	4,495	6,603	8,471	9,592	11,329
17	0,139	0,725	1,865	3,059	4,793	7,036	9,014	10,222	12,054
18	0,144	0,765	1,983	3,270	5,107	7,495	9,586	10,885	12,820
19	0,149	0,808	2,108	3,492	5,440	7,980	10,191	11,583	13,628
20	0,154	0,853	2,241	3,728	5,792	8,494	10,831	12,317	14,482
21	0,159	0,901	2,380	3,977	6,166	9,039	11,506	13,090	15,383
22	0,165	0,952	2,528	4,243	6,561	9,615	12,220	13,904	16,360
23	0,171	1,006	2,684	4,523	6,976	10,226	12,974	14,760	17,300
24	0,177	1,064	2,849	4,820	7,422	10,872	13,771	15,661	18,397
25	0,184	1,125	3,024	5,135	7,892	11,557	14,613	16,610	19,516
26	0,191	1,190	3,209	5,469	8,388	12,282	15,503	17,608	20,697
27	0,199	1,258	3,405	5,822	8,914	13,050	16,443	18,659	21,941
28	0,207	1,331	3,611	6,197	9,471	13,862	17,436	19,765	23,200
29	0,216	1,408	3,830	6,594	10,060	14,723	18,485	20,929	24,650
30	0,225	1,490	4,061	7,014	10,684	15,635	19,594	22,154	26,117
31	0,235	1,577	4,305	7,459	11,345	16,600	20,765	23,443	27,640
32	0,245	1,670	4,564	7,933	12,045	17,622	22,003	24,800	29,300
33	0,256	1,767	4,838	8,432	12,785	18,704	23,311	26,228	31,025
34	0,268	1,871	5,127	8,962	13,569	19,850	24,692	27,732	32,847
35	0,280	1,881	5,432	9,524	14,400	21,063	25,152	29,314	34,770

Таблица 16

Коэффициенты *a* и *b* в зависимости от концентрации *C* серной кислоты

C %	*a*	*b*	*C* %	*a*	*b*
10	8,925	2259	60	8,841	2458
20	8,922	2268	70	9,032	2688
30	8,864	2271	80	9,293	3040
40	8,844	2299	90	9,255	3390
50	8,832	2357	95	9,790	3880

материала. При больших значениях φ проходит иногда несколько месяцев, прежде чем достигается такое равновесие.

Часто пользуются несколько видоизмененным методом, называемым динамическим. Он состоит в том, что материал помещают в U-образную трубку, через которую просасывают воздух определенной

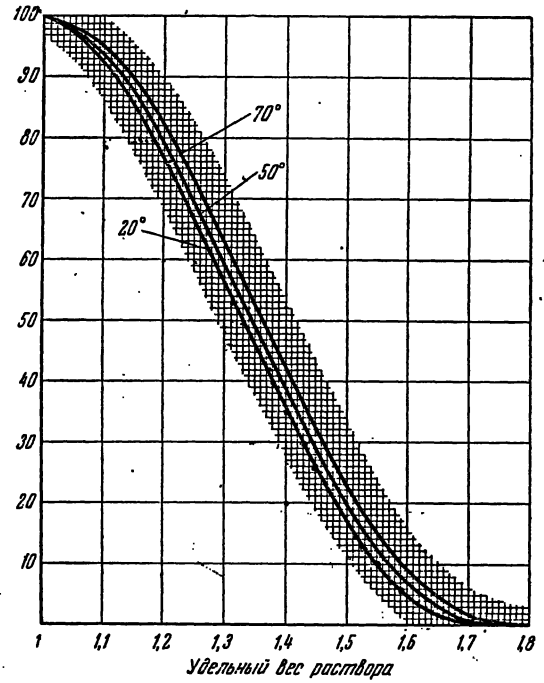


Рис. 83. Зависимость относительной влажности воздуха от удельного веса раствора серной кислоты при разных температурах.

влажности. Этот воздух предварительно проходит через ряд последовательно включенных двухгорлых склянок, наполненных раствором серной кислоты. Воздух просасывается водоструйным насосом с постоянной скоростью порядка 1,5—2 *л/мин*. U-образную трубку с материалом периодически взвешивают и при достижении постоянного веса опыт прекращают. Время достижения равновесной влажности при этом методе сокращается до 5—10 часов в зависимости от материала. Точность метода несколько ниже классического. Равновесная влажность вычисляется в процентах по отношению к весу абсолютно сухого материала. В состоянии равновесия влажность распределена внутри материала равномерно, а температура последнего равна температуре воздуха.

Таблица 17

Относительная влажность воздуха над насыщенными растворами некоторых солей при разных температурах

Твердая фаза	t °C	φ %	Твердая фаза	t °C	φ %
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	24,5	88	$NH_4H_2PO_4$	25,0	93,0
$CaSO_4 \cdot 5H_2O$	20,0	98	$NH_4H_2PO_4$	30,0	92,9
KBr	20,0	84	$(NH_4)_2SO_4$	20,0	81,0
K_2CrO_4	20,0	88	$(NH_4)_2SO_4$	25,0	81,1
K_2HPO_4	20,0	92	$(NH_4)_2SO_4$	30,0	81,1
$KHSO_4$	20,0	86	$(NH_4)_2SO_4$	108,2	75
NH_4Cl	20,0	79,2	$NaBrO_3$	20,0	92
NH_4Cl	25,0	79,3	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	18,5	92
NH_4Cl	30,0	79,5	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	24,5	87
$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	20,0	95	NaF	100	96,6
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	20,0	78	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	20,0	95
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	20,0	93	TlCl	100,1	99,7
$Pb(NO_3)_2$	20,0	98	$TlNO_3$	100,3	98,7
$Pb(NO_3)_2$	103,5	88,4	Tl_2SO_4	104,7	84,8
$NH_4H_2PO_4$	20,0	93,1	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	5,0	94,7
			$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	20,0	90,0

Результаты экспериментов различных исследований представлены в табл. V и уже были подробно рассмотрены (§ 4 гл. I).

§ 16. Методы определения термических коэффициентов влажных материалов*)

Определение коэффициентов теплопроводности, температуропроводности и удельной теплоемкости влажных материалов представляет большие трудности. Существующие методы можно разделить на две группы: методы стационарного потока тепла и методы нестационарного потока тепла. В первых методах тепловой поток, проходящий через тело или систему тел, остается постоянным по величине и по направлению. Температурное поле является стационарным. При этом определяется коэффициент теплопроводности λ по величине плотности теплового потока q, который измеряется непосредственно.

В сравнительных методах коэффициент теплопроводности определяется по относительному перепаду температур в исследуемом материале и в эталоне, причем коэффициент теплопроводности эталона должен быть известен. Длительность опыта, сложность аппаратуры и особенно наличие переноса поглощенной жидкости или пара делают эти методы совершенно непригодными для влажных материалов.

*) Подробно см. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, М.—Л., 1952.

Кроме того, этими методами невозможно определить коэффициент температуропроводности. Он вычисляется обычно по теплоемкости и теплопроводности тела. Определение теплоемкости тела для влажных материалов в свою очередь представляет проблему, не менее сложную, чем определение коэффициента теплопроводности.

Основным требованием, предъявляемым к методам определения термических коэффициентов влажных материалов, должна служить кратковременность теплового воздействия, в течение которого гигрометрическое состояние материала не должно изменяться. Такому требованию могут удовлетворять только методы нестационарного потока тепла.

Из нестационарных методов наибольшее распространение получил метод регулярного режима, разработанный Г. М. Кондратьевым и его учениками. Для малогигроскопических теплоизоляторов эти методы наиболее надежны и дают хорошие результаты. Чтобы свести к минимуму перенос поглощенной влаги, вызванный градиентом температуры, необходимо брать малые перепады температуры, что понижает точность эксперимента. Если же критерий $Lu > 1$, то поле влажности будет опережать поле температур, и тогда стадии регулярного режима вовсе не будет.

Кроме того, метод регулярного режима не дает возможности определить все термические коэффициенты из одного опыта, что очень важно именно для влажных материалов.

Все это заставляет искать другие более совершенные нестационарные методы. Для плоских монолитных материалов (картон, кожа и др.) и сыпучих порошкообразных материалов неплохие результаты дает сравнительный метод нагревания с постоянной скоростью, разработанный Е. П. Шурыгиной [95]. Особенностью метода является наличие стационарного поля влажности при квазистационарном поле температур, когда температурный градиент есть функция только координат и не зависит от времени. Недостаток метода — трудность регулировки скорости нагревания и значительные изменения материала во времени, вызванные перепадом температур. Приемлемые результаты дают методы неограниченного эталона, разработанные для монолитных плоских материалов М. В. Кулаковым, а для сыпучих материалов — Г. И. Красовской и В. Л. Шевельковым. Тепловое воздействие в этих методах может быть сведено к минимуму (от 2 до 10 мин.). Искажение температурного поля материала введением датчика отсутствует, так как датчики температуры вводятся в эталонный материал. Опыт эксплоатации приборов, основанных на методах неограниченного эталона, показал, что этим методом могут быть получены сравнительно неплохие результаты. Существует ряд методов одновременного определения термических коэффициентов и влагокоэффициентов из одного опыта. Эти методы будут рассмотрены в следующем параграфе.

Создание простых и универсальных приборов для определения различных термических коэффициентов влажных материалов является насущной задачей теплофизики.

Описанию этой теории, техники и методики экспериментов посвящена специальная литература и на ней мы останавливаться не будем. Читателей, интересующихся данными вопросами, отсылаем к соответствующей литературе [91].

§ 17. Методы определения коэффициентов переноса вещества

Все методы определения коэффициентов переноса вещества (k, δ) можно разделить на две группы: а) методы стационарного массообмена и 2) методы нестационарного массообмена.

Наибольшее распространение получили методы определения коэффициента потенциалопроводности (влагопроводности) и термоградиентного коэффициента (коэффициента термовлагопроводности).

Определение коэффициента потенциалопроводности (влагопроводности)

а) Методы стационарного массообмена

Наиболее распространенный метод определения коэффициента влагопроводности состоит в следующем: образец материала в виде цилиндра прикрепляется к цилиндрическому стаканчику, наполненному водой. Боковая поверхность и место соединения материала со стаканом покрыты влагоизоляцией (два слоя цинона, станиоль, лак, шелак, коллодий и т. д.). Стаканчик ставится в эксикатор над раствором серной кислоты определенной концентрации, а эксикатор помещается в термостат. Если в стаканчике во время опыта уровень жидкости будем поддерживать одним и тем же, а температура в термостате будет оставаться постоянной, то по истечении некоторого времени (от 200 до 1500 часов) количество влаги, прошедшей через образец в единицу времени, будет сохраняться постоянным. Если после достижения стационарного состояния образец разрезать на слои перпендикулярно к потоку влаги и определить их влажность, то можно построить кривую распределения влажности по оси взятого цилиндра.

Из кривой распределения влажности определяется градиент влажности $\frac{\partial u}{\partial x}$ в направлении оси цилиндра, а по убыли веса — интенсивность испарения i, т. е. количество влаги, испарившейся в единицу времени через единицу поверхности. Тогда коэффициент потенциалопроводности (влагопроводности) будет равен:

$$k = \frac{i}{\gamma_0 \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)}, \tag{5.2}$$

где γ_0 — плотность абсолютно сухого материала.

Если распределение влажности по оси цилиндра имеет вид прямой (рис. 84), то $\frac{du}{dx} = \text{const}$, и следовательно, коэффициент влагопроводности не будет зависеть от влажности материала в этом интервале. Рис. 84 показывает, что распределение влажности в зависимости от способа достижения равновесия различно.

Если распределение влажности имеет вид кривой, то методом графического дифференцирования определяется $\frac{du}{dx}$ для различных значений U, а затем по формуле (5.2) вычисляется коэффициент k для этих значений U. В результате получаем зависимость коэффициента k от влажности материала.

Если по высоте цилиндра имеет место перепад температуры, то коэффициент потенциалопроводности вычисляется по следующей формуле:

$$k = \frac{i}{\gamma_0\left(\frac{du}{dx} + \delta\frac{dt}{dx}\right)}, \qquad (5.3)$$

где δ — термоградиентный коэффициент удельного содержания вещества (коэффициент термовлагопроводности) в $1/град$.

В этом случае необходимо иметь представление не только о распределении влажности, но и температуры по оси цилиндра, а также иметь числовое значение коэффициента δ.

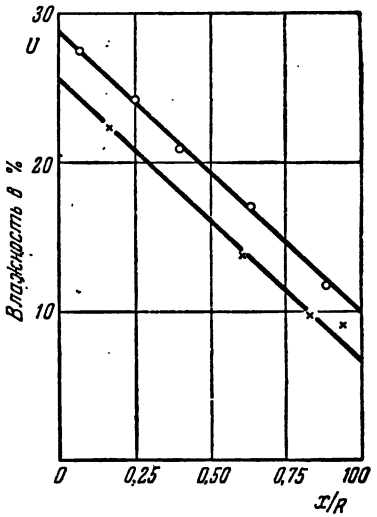


Рис. 84. Распределение влажности древесины (липа) по длине цилиндра. Режим сушки $t_0 = 25°$ С, $\varphi = 35{,}5\%$. Условные обозначения: × — образец сухой, о — образец влажный.

Влажность нижней поверхности цилиндра равна максимальной гигроскопической влажности. Поэтому интервал изменения влажности по высоте цилиндра ограничен его размерами и лежит в гигроскопической области. Я. М. Миниович [52] ввел в методику измерений дополнительное приспособление, позволяющее определять коэффициент k для влажности, большей, нежели максимальная гигроскопическая влажность. Это приспособление состоит в следующем: к нижней поверхности цилиндра при помощи пружинки и диска из перфорированной жести плотно прижимается суконный диск, который непрерывно смачивается водой через фильтр (рис. 85). Как было сказано выше, длительность этих опытов велика сверх меры. Например, для древесины она составляет около 90 суток. Поэтому часто применяют ускоренный метод измерений, состоящий в том, что окружающий воздух приводят в движение с определенной скоростью. Г. А. Максимов

и В. И. Дубницкий используют в своих опытах прибор особой конструкции (рис. 86).

Этот прибор отличается от только что описанного прибора тем, что открытая поверхность образца выходит в специально изготовленную небольшую камеру, через которую просасывается влажный воздух определенной температуры и влажности. Для уравновешивания

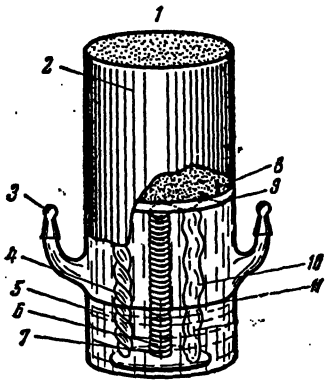


Рис. 85. Установка образца материала на стаканчике при влажности, большей максимальной гигроскопической:

1—исследуемый образец в форме цилиндра, *2*—влагоизоляция, *3*—отвод, *4*—фитиль из ваты, *5*—стаканчик с водой, *6*—пружины, *7*—стержень нижнего диска, *8*—суконный диск, *9*—диск из перфорированной жести, *10*—слой ваты, *11*—втулка верхнего диска.

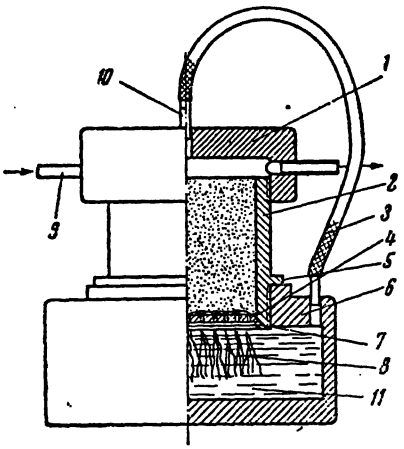


Рис. 86. Схема прибора Г. А. Максимова и В. И. Дубницкого для определения коэффициента потенциалопроводности (влагопроводности) влажных материалов. Условные обозначения:

1—крышка, *2*—цилиндр для исследуемого материала, *3*—резиновая трубка для уравновешивания давления, *4*—сетка из пластмассы, *5*—резиновая прокладка, *6*—корпус водяного резервуара, *7*—кольцо, фиксирующее сетку, *8*—фитили для капиллярного подъема воды, *9*—трубки для продувания воздуха, *10*—патрубки для резиновой трубки, *11*—вода.

давления воздуха верхние и нижние камеры соединены между собой специальной трубкой.

Весь прибор помещается в термостате и подвешивается к одному из рычагов технических весов. Регистрация веса происходит непрерывно. Наличие продуваемого воздуха ускоряет процесс сушки, и стационарное состояние наступает через 10—15 часов.

б) Методы нестационарного массообмена

В большинстве случаев коэффициент k определяется расчетным путем из кривых распределения влажности внутри материала в процессе сушки или увлажнения.

Существуют два варианта этого метода расчета: дифференциальный и интегральный способы обработки кривых распределения влажности. Рассмотрим их по порядку. Из граничных условий вытекает:

$$k = -\frac{i}{\gamma_0 [(\nabla u)_п + \delta (\nabla t)_п]}, \tag{5.4}$$

где i — интенсивность испарения или конденсации влаги, $(\nabla u)_п$ и $(\nabla t)_п$ — соответственно градиенты влажности и температуры, существующие на поверхности тела.

При изотермических условиях $(\nabla t)_п$ равно нулю.

Если интенсивность сушки и кривая распределения влажности известны, то можно определить коэффициент k.

Градиент влажности на поверхности $(\nabla u)_п$ определяется графически по углу наклона касательной ($\operatorname{tg}\psi$), проведенной к кривой распределения влажности в точке, соответствующей поверхности тела:

$$(\nabla u)_п = \operatorname{tg}\psi. \tag{5.5}$$

Таким образом, для определения градиента влажности на поверхности тела необходимо по экспериментальным данным построить кривую распределения влажности и затем по наклону касательной в точке, соответствующей поверхности тела вычислить $\operatorname{tg}\psi$. Требуемые величины можно также вычислять способом наименьших квадратов.

Для симметричной задачи в качестве первого приближения можно принять параболический закон распределения влажности:

$$u = u_ц - \left(\frac{\xi}{R}\right)^2 (u_ц - u_п), \tag{5.6}$$

где $u_ц$ и $u_п$ — соответственно влажность в центре тела и на его поверхности; $\frac{\xi}{R}$ — относительная координата, выбираемая в соответствии с формой тела; R — характерный размер тела (радиус для шара и цилиндра, половина толщины для неограниченной пластины и т. п.).

Для градиента влажности на поверхности тела можно тогда написать следующее выражение:

$$(\nabla u)_п = -\frac{2}{R}(u_ц - u_п). \tag{5.7}$$

Таким образом, для вычисления $(\nabla u)_п$ необходимо знать перепад влажности $(u_ц - u_п)$ и характерный размер тела.

Способ интегральной обработки состоит в следующем: пусть кривые распределения влажности, построенные по опытным точкам, в различные моменты времени τ описываются уравнениями

$$u = f_1(x), \quad u = f_2(x), \ \ldots, \ u = f_\tau(x).$$

Количество влаги в данном материале в момент времени τ будет пропорционально площади Φ_τ, ограниченной кривой распределения влажности $f_\tau(x)$ и соответствующими координатными осями:

$$M_\tau = \int_0^{x_n} f_\tau(x)\,dx\,\frac{S\gamma_0}{100} = \Phi_\tau \frac{S\gamma_0}{100}, \qquad (5.8)$$

где S — площадь поперечного сечения образца; γ_0 — плотность сухого образца материала; n — количество сечений (проб), в которых определяется влажность материала.

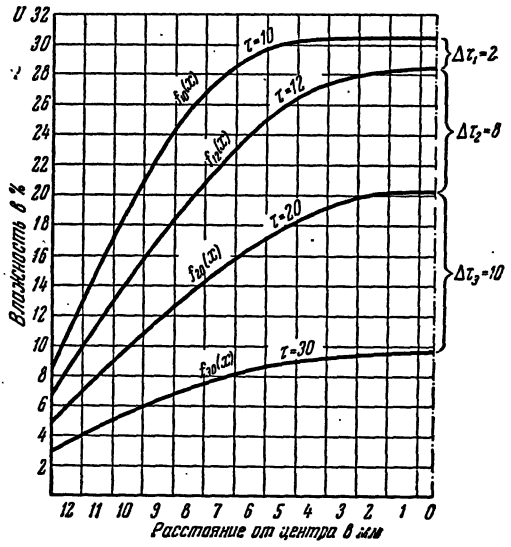


Рис. 87. Кривые распределения влажности в образце древесины (сосна — ядро, плотность $\gamma = 440$ кг/м³) при температуре 80° С для различных моментов времени.

Количество влаги ΔM, уходящей из материала за промежуток времени от τ до $\tau + \Delta\tau$, равно:

$$\Delta M = M_\tau - M_{\tau+\Delta\tau} = \frac{S\gamma_0}{100}(\Phi_\tau - \Phi_{\tau+\Delta\tau}) = \frac{S\gamma_0}{100}\Delta\Phi_{\Delta\tau}, \qquad (5.9)$$

где $\Delta\Phi_{\Delta\tau}$ — площадь, заключенная между двумя смежными кривыми распределения влажности, которая может быть определена планиметрированием.

Средняя скорость переноса влаги будет равна:

$$\frac{\Delta M}{\Delta\tau} = \frac{S\gamma_0}{100\Delta\tau}\Delta\Phi_{\Delta\tau} = k_{\Delta\tau}\frac{S\gamma_0}{100}\left(\frac{\Delta f(x)}{\Delta x}\right)_{\Delta\tau}, \qquad (5.10)$$

где $\left(\frac{\Delta f(x)}{\Delta x}\right)_{\Delta\tau}$ — средний градиент влажности за промежуток времени от τ до $\tau + \Delta\tau$ и равный среднему арифметическому значению, т. е.

$$\left(\frac{\Delta f(x)}{\Delta x}\right)_{\Delta\tau} = \frac{1}{2}\left[\frac{\Delta f_\tau(x)}{\Delta x} + \frac{\Delta f_{\tau+\Delta\tau}(x)}{\Delta x}\right]. \qquad (5.11)$$

Соотношение (5.10) справедливо для любого количества сечений. Поэтому в общем случае средний коэффициент k будет равен:

$$[k_{\Delta\tau}]_n = \frac{(\Delta\Phi_{\Delta\tau})_n}{\Delta\tau\left[\left(\frac{\Delta f(x)}{\Delta x}\right)_{\Delta\tau}\right]_n}, \qquad (5.12)$$

где индекс «n» обозначает номер сечения. Для иллюстрации этого метода подсчета приведем следующий пример.

На рис. 87 даны кривые распределения влажности в древесине для разных моментов времени, взятые нами из работы П. С. Сергов-ского [74]. Общее количество сечений равно шести. Первое сечение взято на расстоянии 2,5 *мм* от центра, а последующие сечения — через каждые 2 *мм* друг от друга. Средний градиент влажности в сечении $n = 4$ за промежуток времени $\Delta\tau = 2$ часа (от $\tau = 10$ часов до $\tau = 12$ часов) будет равен:

$$\left[\left(\frac{\Delta f(x)}{\Delta x}\right)_{\Delta\tau=2}\right]_{n=4} = \frac{1}{2}(26{,}8 + 25{,}8) = 26{,}3\ \frac{\%}{см} = 2630\ \frac{\%}{м}.$$

Площадь между кривыми $f_{10}(x)$ и $f_{12}(x)$ на участке x от 0 до x_4 равна $3{,}28\%\cdot см = 0{,}0328\%\cdot м$. Средняя влажность $U_{ср}$ за тот же промежуток времени $\Delta\tau = 2$ часа равна 27%.

Следовательно, средний коэффициент потенциалопроводности в сечении $x_4 = 8{,}5$ *мм* в момент времени $\left(\tau + \frac{1}{2}\Delta\tau\right)$ будет равен:

$$k_{\Delta\tau} = \frac{(\Delta\Phi_{\Delta\tau})_4}{\Delta\tau\left[\left(\frac{\Delta f(x)}{\Delta x}\right)_2\right]_4} = \frac{0{,}0328}{2\cdot 2630} = 0{,}62\cdot 10^{-5}\ \frac{м^2}{час}.$$

Это значение коэффициента k соответствует времени $\tau + \frac{1}{2}\Delta\tau = 11$ часам. Средняя влажность к этому времени в сечении x_4 будет равна 23% (см. рис. 87).

Преимущество интегрального способа расчета по сравнению с дифференциальным состоит в том, что здесь не требуется непрерывного взвешивания образца с целью определения интенсивности испарения.

Недостаток интегрального метода состоит в необходимости пользования графическими методами интегрирования для нахождения $\Delta\Phi_{\Delta\tau}$ и дифференцирования для нахождения $\frac{\Delta f(x)}{\Delta x}$, которые вносят, конечно, определенные погрешности.

Все рассмотренные выше методы пригодны при изотермических условиях, когда температура тела неизменна и отсутствует температурный градиент. С. П. Кузнецов [35] предложил новый метод определения коэффициента k, основанный на измерении поля влажности при нестационарном поле температур.

Существует много других методов определения коэффициентов из кривых сушки, но они основаны на решении дифференциального уравнения переноса с конкретными начальными и граничными условиями, характерными для процесса сушки. Поэтому эти методы мы рассматривать не будем, а интересующихся читателей отсылаем к литературе по теории сушки [41], [48].

Определение термоградиентного коэффициента (коэффициента термовлагопроводности)

а) Методы стационарного теплообмена

Наиболее простая установка для определения коэффициента δ, предложенная автором в 1934 г. [47] и усовершенствованная Н. Г. Фесенко [85] приведена на рис. 88. Основной частью установки

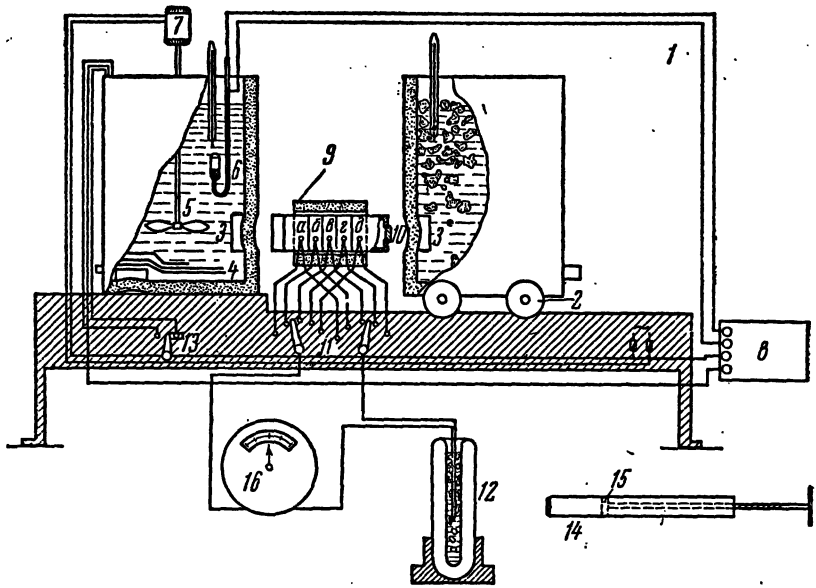


Рис. 88. Схема установки Н. Г. Фесенко по определению термоградиентного коэффициента:

1—цилиндрические термостаты, *2*—ролики для перемещения термостата со льдом (холодильника), *3*—цилиндрические углубления диаметром 52 *мм* и глубиной 25 *мм*, *4*—электронагреватели, *5*—мешалка, *6*—терморегулятор, *7*—электродвигатель мощностью 40 *вт*, *8*—электрическое реле, *9*—цилиндр внутренним диаметром 53 *мм*, состоящий из пяти целлулоидных колец длиной 25 *мм* каждое (кольца имеют пазы в 2 *мм* для сочленения), *10*—латунная пробка с резьбой, *11*—переключатель, *12*—сосуд Дьюара, *13*—переключатель нагревателей, *14*—тонкостенная трубка для отбора проб, *15*—поршень отборной трубки, *16*—милливольтметр.

служат два термостата (нагреватель и холодильник), при помощи которых создается стационарное распределение температуры по длине целлулоидного цилиндра (9) с исследуемым материалом. Цилиндр состоит из отдельных плотно прилегающих колец, в которые вводятся термопары для измерения температуры материала. Крайние кольца цилиндра приклеены к латунным стаканам раствором целлулоида в ацетоне. Боковая поверхность цилиндра покрывается теплоизоляцией в виде чехла из минеральной ваты и асбеста. Чехол имеет продольную щель для снятия его при введенных термопарах.

Стационарное состояние для влажных материалов (глина, ил, торф и т. д.) устанавливается обычно через 2—3 часа, после чего опыт продолжается еще 2 часа для контроля хода температуры. Затем производится анализ на распределение влажности по длине цилиндра, или при помощи отборной трубки, или путем разбора цилиндра на составляющие кольца в зависимости от влажности материала.

В цилиндр вводится отборная трубка с острыми краями, в которой свободно перемещается поршень. Затем материал высыпается в бюксы при помощи обратного движения поршня. Чтобы избежать деформации материала, отборная трубка вдоль своей образующей имеет тонкую щель. Для определения толщины высыпанного слоя материала на штоке поршня нанесены деления. Вся проба материала высыпается в бюксы для определения влажности материала.

Толщина каждого слоя определяется по весу высыпанного сухого материала, а именно:

$$\xi_m = \frac{2\sum_{n=1}^{n=m-1} \Delta G_n + \Delta G_m}{2\sum_{n=1}^{n=N} \Delta G_n}, \quad (5.13)$$

где ξ — относительная координата m-го слоя, ΔG_n — вес n-го слоя, N — число всех слоев.

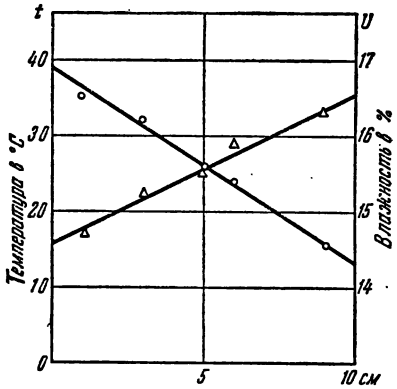


Рис. 89. Распределение температуры и влажности по длине цилиндра из глины при средней влажности 15,6%. Условные обозначения:

о — температура, Δ — влажность.

Экспериментальные данные обрабатываются в виде графиков распределения температуры и влажности по длине цилиндра. На рис. 89 приведены эти графики для одного из опытов с глиной. Из рис. 89 видно, что графики распределения температуры и влажности имеют вид прямой.

В дальнейшем этот метод был усовершенствован В. П. Мироновым и применен им для определения коэффициента δ древесины. Особенностью установки В. П. Миронова (рис. 90*А*) является наличие нескольких (от 4 до 12) образцов, нагреваемых и охлаждаемых от общих термостатов. Температура в термостате контролировалась термометром *4* с делениями 0,1°С.

Основной частью установки является каркас *16*, на который устанавливаются пять патронов с образцами исследуемого материала. Каждый патрон *5—6* представляет собой полый цилиндр из бронзы с нарезной крышкой. Крышка имеет два патрубка для ввода и вывода воды. Сторона крышки, обращенная внутрь патрона, имеет

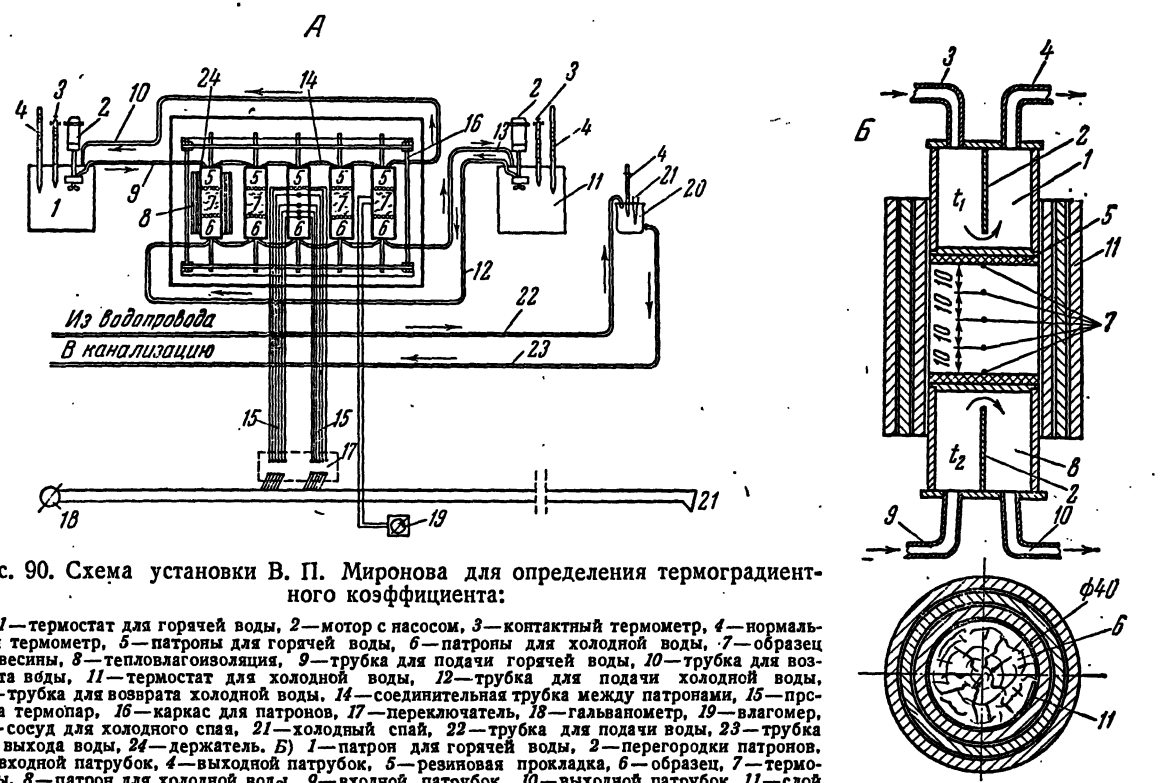


Рис. 90. Схема установки В. П. Миронова для определения термоградиентного коэффициента:

А) 1—термостат для горячей воды, *2*—мотор с насосом, *3*—контактный термометр, *4*—нормальный термометр, *5*—патроны для горячей воды, *6*—патроны для холодной воды, *7*—образец древесины, *8*—тепловлагоизоляция, *9*—трубка для подачи горячей воды, *10*—трубка для возврата воды, *11*—термостат для холодной воды, *12*—трубка для подачи холодной воды, *13*—трубка для возврата холодной воды, *14*—соединительная трубка между патронами, *15*—провода термопар, *16*—каркас для патронов, *17*—переключатель, *18*—гальванометр, *19*—влагомер, *20*—сосуд для холодного спая, *21*—холодный спай, *22*—трубка для подачи воды, *23*—трубка для выхода воды, *24*—держатель. *Б) 1*—патрон для горячей воды, *2*—перегородки патронов, *3*—входной патрубок, *4*—выходной патрубок, *5*—резиновая прокладка, *6*—образец, *7*—термопары, *8*—патрон для холодной воды, *9*—входной патрубок, *10*—выходной патрубок, *11*—слой тепловлагоизоляции.

стенку, не доходящую до дна патрона, с целью лучшего обтекания дна цилиндра водой. Каждый образец имеет два патрона: верхний *5* для пропуска горячей воды и нижний *6* для холодной воды. Образец *7* закладывается между двумя патронами *5—6*, зажимается струбцинкой и изолируется специальными материалами, не пропускающими влагу и тепло (парафинированная бумага, резина и асбест). После этого образец освобождается из струбцинки и помещается в каркас, для чего служат специальные зажимные винты. Патрубки патронов соединяются последовательно друг с другом резиновыми трубками *14*, создавая общую коммуникацию для прохода воды. Вводный патрубок *9* первого образца соединяется с выходным патрубком термостата, через который насос подает горячую воду. Выходной патрубок пятого образца соединяется трубкой с приемным патрубком термостата, через который вода возвращается в термостат.

Аналогично этому происходит циркуляция холодной воды через последовательно соединенные патроны *6*. Холодный спай термопар помещен в сосуд *20*, в который непрерывно поступает вода из водопровода. Температура воды измеряется при поступлении в сосуд обычным ртутным термометром. Каркас с образцами находится внутри ящика, который заполняется ватой и закрывается крышкой.

Термопары вводились в образец следующим образом: первая термопара помещалась между дном верхнего патрона и резиновой прокладкой (см. рис. 90 *Б*), вторая и шестая термопары заделывались в поверхность торцов образца, третья термопара располагалась на расстоянии 10 *мм* от верхней поверхности образца, пятая — на расстоянии 10 *мм* от нижней поверхности и четвертая — на середине высоты образца. Через каждые два часа регистрировалась температура во всех точках образца. Образцы взвешивались до опыта и после опыта перед разрезанием их на секции. Для контроля момента наступления стационарного состояния в двух образцах измерялась влажность при помощи влагомера типа ЦНИИМОД-3. Длительность опытов была: при температуре греющей воды 40° С — около 100—120 часов, при температуре $t = 60°$ С — 70 часов, при $t = 80°$ С — 60 часов и при $t = 95°$ С — около 24—30 часов.

С целью устранения возможных потерь влаги каждый образец выключался из опыта последовательно. Снятие следующего образца производилось в момент окончания взвешивания последней секции предыдущего образца. Изменение веса образца в течение опыта не превышало 0,6%. После определения общего веса образец разрезался на восемь секций для анализа на влагосодержание. Указанные операции производились по возможности быстро, благодаря чему достигалось сохранение влаги в секциях, что подтверждалось отсутствием расхождений между весом целого образца после опыта и общим весом всех секций (разница не превышала 0,1—0,3%). Методика обработки экспериментов остается прежней.

В. И. Дубницкий определяет термоградиентный коэффициент тем же методом, что и коэффициент потенциалопроводности. С этой целью сначала проводится опыт при изотермических условиях, когда температура воздуха в верхней и нижней камерах остается одинаковой. Из этого опыта определяется коэффициент потенциалопроводности.

Затем проводится опыт при наличии перепада температуры в образце. В этом случае в верхнюю камеру (см. рис. 86) поступает предварительно нагретый в специальном термостате воздух, а в нижней камере поддерживается температура более низкая. Измеряются интенсивность испарения, температурный градиент внутри образца и распределение влажности по высоте образца в стационарном состоянии.

По величине интенсивности испарения, коэффициента потенциалопроводности и соответствующих градиентов влажности и температуры вычисляется термоградиентный коэффициент по формуле (5.4), считая коэффициент k известным из первого опыта.

Фойгт, Кришер и Шаусс использовали экспериментальные данные, получаемые в опытах по определению коэффициента δ, для определения сопротивления внутренней диффузии пара в древесине $\frac{1}{\varepsilon_п}$. По гипотезе авторов движение влаги в направлении потока тепла происходит в виде диффузии пара от мест с бо́льшим парциальным давлением к местам с меньшим парциальным давлением. Вода у горячего конца образца древесины испаряется, а у холодного конца пар конденсируется. Благодаря разности влажностей имеет место обратный поток влаги (от холодного к горячему) в виде жидкости от мест с большей влажностью к местам с меньшей влажностью. В стационарном тепловом состоянии эти потоки влаги одинаковы и суммарный перенос равен нулю. Таким образом, стационарное влажностное поле авторы рассматривают как динамическое равновесие между испарением и конденсацией (кругооборот влаги) или как поле с источником и стоком влаги.

В этом предположении можно написать:

$$i = -k\gamma_0 \nabla u - e_п \gamma_в \varepsilon_п D \nabla p_м = 0, \qquad (5.14)$$

где $e_п$ — удельная пароемкость влажного воздуха. Отсюда находим:

$$\frac{1}{\varepsilon_п} = -\frac{De_п\gamma_в}{k\gamma_0}\frac{\nabla u}{\nabla p_м} = \frac{De_п\gamma_в}{k\gamma_0\delta}\left(\frac{\partial p_м}{\partial t}\right)_u, \qquad (5.15)$$

где $\left(\frac{\partial p_м}{\partial t}\right)_u$ — частная производная давления пара древесины по температуре при постоянной влажности (определяется по изотермам десорбции). Коэффициент k авторы определяли из опытов по сушке. Полученные значения $\varepsilon_п$ были приведены на рис. 53. Метод определения $\varepsilon_п$ имеет ряд недостатков; главные из них: 1) исключается

перенос жидкости по направлению потока тепла, вызванный наличием градиента капиллярного потенциала, градиента осмотического давления, а также расширением защемленного воздуха. Для коллоидных капиллярно-пористых тел этот вид переноса жидкости в направлении потока тепла составляет значительную часть в общем потоке влаги; 2) при испарении воды из микрокапилляров молекулярный перенос пара определяется не диффузией, а молекулярным течением пара (эффузией) через микрокапилляры. Поэтому коэффициент сопротивления $\left(\frac{1}{\varepsilon_п}\right)$ должен вычисляться по иному соотношению, учитывающему общий молекулярный перенос пара.

Только для чисто капиллярно-пористых тел при малой влажности, когда капиллярный потенциал стремится к бесконечности, этот метод определения коэффициента сопротивления $\frac{1}{\varepsilon_п}$ молекулярного переноса пара может быть применен без значительной погрешности.

Метод Г. И. Покровского и Н. А. Наседкина для определения термоградиентного коэффициента δ. При малых интервалах влажности коэффициент δ можно считать постоянным. В этом случае

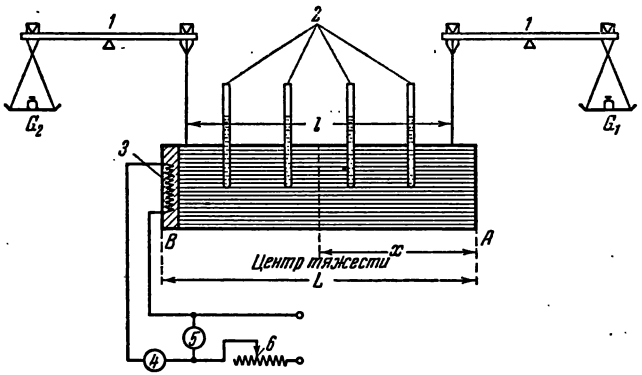


Рис. 91. Схема установки Г. И. Покровского и Н. А. Наседкина по определению термоградиентного коэффициента. Условные обозначения:

1—технические весы, *2*—термометры, *3*—электронагреватель, *4*—амперметр, *5*—вольтметр, *6*—реостат.

линейному распределению температуры будет соответствовать линейное распределение влажности. Этим свойством влажного материала Г. И. Покровский и Н. А. Наседкин воспользовались при разработке своей установки, отличительной особенностью которой является непосредственное определение градиента влажности материала, не разрезая его. Основной частью установки Г. И. Покровского и Н. А. Наседкина является цилиндр с исследуемым материалом, который вместе с нагревателем и тепловлагоизоляцией подвешивается концами к рычагам двух технических весов (рис. 91).

Один конец цилиндра нагревается при помощи небольшой электропечи, а другой — закрывается влагоизоляцией. Охлаждение происходит при помощи теплоотдачи в окружающую среду.

Температура по длине цилиндра измеряется термометрами или термопарами.

При линейном законе распределения влаги по длине цилиндра градиент влажности равен:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{6l}{G_0 L^2}[\Delta G_1 - \Delta G_2], \tag{5.16}$$

где l и L — соответственно расстояние между точками привеса и длина цилиндра, G_0 — вес абсолютно сухого материала, ΔG_1 и ΔG_2 — изменения весов левого и правого конца цилиндра.

Если испарение влаги отсутствует, то вес цилиндра остается неизменным, причем уменьшение веса на левой чашке весов равно увеличению веса на правой чашке весов, т. е. $\Delta G_2 = -\Delta G_1 = \Delta G$.

В этом случае формула (5.16) примет вид

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{12l\,\Delta G}{G_0 L^2}. \tag{5.17}$$

Зная перепад температуры Δt на концах цилиндра, можно непосредственно определить коэффициент δ, а именно:

$$\delta = -\frac{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)} = \frac{12l\,\Delta G}{G_0 L\,\Delta t}, \tag{5.18}$$

так как температурный градиент равен $\frac{\Delta t}{L}$.

Большое преимущество этого метода состоит в том, что для анализа распределения влажности здесь не требуется разрезать материал на части, что по необходимости всегда вносит большие погрешности. Недостаток метода — ограниченность его применения (поскольку требуется линейное распределение влажности по длине цилиндра).

На этой установке можно определять также коэффициент потенциалопроводности k, открывая левый конец цилиндра и производя сушку с одного этого конца. Тогда градиент влажности будет определяться по формуле (5.16), а интенсивность сушки m — по убыли веса образца в единицу времени через единицу площади торцевой поверхности цилиндра. При этом предполагается, что линейный закон распределения влажности сохраняется на протяжении всего процесса сушки. Коэффициент k вычисляется по формуле (5.4).

б) Методы нестационарного потока тепла

Метод автора основан на закономерностях температурного поля в квазистационарном состоянии. Если тело нагревать в среде, температура которой есть линейная функция времени, то распреде-

ление температуры внутри тела, спустя определенный промежуток времени, будет подчиняться параболическому закону (так как температура в любой точке тела при $\mathrm{Fo} > \mathrm{Fo}_1$ есть линейная функция времени)*). Имеем:

$$t - t_0 = b\tau - \frac{bR^2}{a\Gamma}\left(1 + \frac{2}{\mathrm{Bi}} - \frac{\xi^2}{R^2}\right) \quad \text{при } \frac{a\tau}{R^2} > \mathrm{Fo}_1, \qquad (5.19)$$

где R — характерный размер тела; ξ — координата тела, выбираемая в соответствии с формой тела; b — скорость нагревания среды; Bi — критерий Био**); Γ — постоянное число (для неограниченной пластины $\Gamma = 3$, для шара $\Gamma = 6$, для неограниченного цилиндра $\Gamma = 4$).

Соотношение (5.19) можно переписать так:

$$t = t_{\text{п}} - \frac{bR^2}{\Gamma a}\left(1 - \frac{\xi^2}{R^2}\right) = t_{\text{ц}} + \frac{b\xi^2}{\Gamma a} = t_{\text{ц}} + A\frac{\xi^2}{R^2}, \qquad (5.20)$$

где $t_{\text{п}}$ и $t_{\text{ц}}$ — температуры поверхности и центра тела соответственно; $A = \frac{bR^2}{\Gamma a} = (t_{\text{п}} - t_{\text{ц}})$ — постоянная, равная разности температур между поверхностью и центром тела.

Температурный градиент $\frac{\partial t}{\partial \xi}$ не зависит от времени, а изменяется только по координате ξ. Такому квазистационарному распределению температуры соответствует стационарное распределение влажности по закону параболы:

$$U = U_{\text{ц}} - \left(\frac{\xi}{R}\right)^2 (U_{\text{ц}} - U_{\text{п}}) = U_{\text{ц}} - B\left(\frac{\xi}{R}\right)^2, \qquad (5.21)$$

где $U_{\text{ц}}$ и $U_{\text{п}}$ — влажности на поверхности и в центре тела соответственно; $B = (U_{\text{ц}} - U_{\text{п}})$ — постоянная, равная разности влажностей в центре и на поверхности тела.

Последнее соотношение справедливо при условии независимости δ от влажности в интервале от $U_{\text{ц}}$ до $U_{\text{п}}$. При наличии достаточного времени τ для наступления стационарного поля влажности критерий Lu должен быть близок к единице.

Опыт ставится так: в шарообразной металлической колбе нагревают исследуемый материал в некоторой среде (жидкость или воздух), температура которой изменяется по линейному закону. Спустя определенный промежуток времени, определяемый неравенством $\mathrm{Fo} > 0{,}5$, колбу вынимают и при помощи отборной трубки берут пробы материала на распределение влажности. Температура материала регистрируется термопарами, которые проходят через резиновые пробки, вставленные в специальные отверстия в колбе. Опытные данные по распределению

*) Подробно см. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, М. — Л., 1952.
**) О физическом смысле критерия Био см. дальше.

температуры и влажности в конце опыта обрабатываются по формулам (5.20) и (5.21). Далее способом наименьших квадратов находятся постоянные A и B. Тогда коэффициент δ будет равен:

$$\delta = -\frac{\left(\frac{\partial u}{\partial \xi}\right)}{\left(\frac{\partial t}{\partial \xi}\right)} = \frac{B}{A}. \qquad (5.22)$$

По перепаду температуры $(t_п - t_ц)$ можно определить коэффициент температуропроводности a:

$$a = \frac{bR^2}{\Gamma A}. \qquad (5.23)$$

На рис. 92 даны кривые распределения температуры и влажности для глины при ее нагревании в шарообразной колбе. Радиус колбы $R = 4{,}9$ *см*, скорость нагревания $b = 0{,}4$ *град/мин*, причем колба находилась в воде, температура которой повышалась на 4° С в течение каждых 10 мин. Кривая *I* начерчена по уравнению (5.21), постоянные $U_ц$ и B определялись способом наименьших квадратов. Они оказались равными $U_ц = 7{,}15\%$, $B = 1{,}3$, т. е.

$$U = 7{,}15 - 1{,}3\left(\frac{r}{R}\right)^2.$$

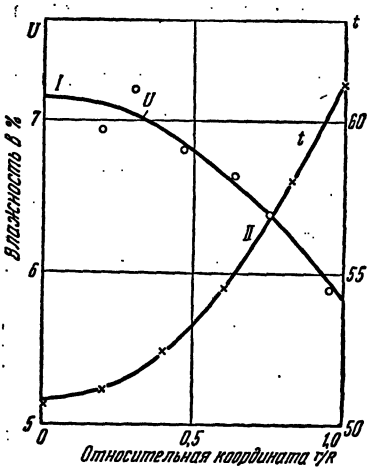


Рис. 92. Распределение влажности (кривая *I*) и температуры (кривая *II*) глины по радиальной координате в процессе нагревания с постоянной скоростью 0,4 *град/мин*.

Кривая *II* начерчена по уравнению (5.20)

$$t = 50{,}8 + 10{,}5\left(\frac{r}{R}\right)^2,$$

постоянные $t_ц = 50{,}8$ и $A = 10{,}5$ определялись тем же способом.

Следовательно, термоградиентный коэффициент равен:

$$\delta = \frac{B}{A} = \frac{1{,}3}{10{,}5} = 0{,}124\%/\text{град} = 1{,}24 \cdot 10^{-3}\ 1/\text{град}.$$

Коэффициент температуропроводности равен *):

$$a = \frac{bR^2}{6A} = \frac{0{,}4 \cdot 24{,}01}{6 \cdot 10{,}5} = 0{,}153\ \frac{см^2}{мин} = 0{,}92 \cdot 10^{-3}\ \frac{м^2}{час}.$$

Нагревание происходило в течение 100 мин., следовательно, критерий Фурье был равен:

$$\text{Fo} = \frac{a\tau}{R^2} = \frac{0{,}153 \cdot 100}{24{,}01} = 0{,}63,$$

*) При нагревании металлической колбы в воде критерий Био $\text{Bi} > 100$.

т. е. больше 0,5. Таким образом, условие квазистационарного режима (Fo $>$ 0,5) было выполнено.

Если критерий Био есть величина конечная, то по перепаду температуры между окружающей средой (t_c) и поверхностью тела ($t_п$) можно вычислить объемную теплоемкость тела:

$$c\gamma = \frac{(t_c - t_п)\,\Gamma\alpha}{2bR}, \qquad (5.24)$$

причем коэффициент теплообмена α определяется предварительными опытами.

В случае, если коэффициент α определить трудно или $\alpha \to \infty$ (нагревание в маловязкой жидкости), то можно воспользоваться сравнительным методом нагревания с постоянной скоростью. С этой целью необходимо взять толстостенный цилиндр, стенки которого сделаны из теплоизолятора с известными коэффициентами (пластмассы, стекла и т. д.), принимаемого за эталон. Тогда все термические коэффициенты исследуемого тела определяются по значению термических коэффициентов эталонного материала и перепаду температур ($t_c - t_п$) и ($t_п - t_д$) *).

Метод С. П. Кузнецова позволяет определять коэффициенты k и δ из одного и того же опыта. Теория метода основана на решении дифференциальных уравнений тепло- и массообмена влажных тел сферической формы в среде с постоянной температурой. Обычно влажный материал насыпается в металлическую шарообразную колбу, предварительно нагревается до некоторой температуры, а потом охлаждается в воде, температура которой поддерживается постоянной.

Для шара дифференциальные уравнения тепло- и массообмена при условии отсутствия испарения ($\varepsilon = 0$) имеют вид

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial (rt)}{\partial \tau} &= a\,\frac{\partial^2 (rt)}{\partial r^2}, \\ \frac{\partial (ru)}{\partial \tau} &= k\,\frac{\partial^2 (ru)}{\partial r^2} + k\delta\,\frac{\partial^2 (rt)}{\partial r^2}. \end{aligned}\right\} \qquad (5.25)$$

Начальные и граничные условия таковы:

$$\left.\begin{aligned} u(r, 0) &= u_0, \quad t(r, 0) = t_0, \\ \frac{\partial t(0, \tau)}{\partial r} &= \frac{\partial u(0, \tau)}{\partial r} = 0, \\ t(R, \tau) &= t_c, \\ u_0 &= \frac{3}{R^3}\int_0^R r^2 u(r, \tau)\,dr = \text{const}. \end{aligned}\right\} \qquad (5.26)$$

Последнее условие характеризует собой неизменность средней (интегральной) влажности тела.

*) Подробно см. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, М. — Л., 1952.

Решения уравнений (5.25) при граничных условиях (5.26) будут иметь такой вид:

$$\frac{t(r,\tau)-t_c}{t_0-t_c}=\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}\frac{2R\sin n\pi\frac{r}{R}}{rn\pi}\exp(-n^2\pi^2\mathrm{Fo}), \tag{5.27}$$

$$\frac{u(r,\tau)-u_0}{u_0}=\frac{2R\,\mathrm{Lu}\,\mathrm{Pn}}{r(\mathrm{Lu}-1)}\left\{\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n\frac{\exp(-n^2\pi^2\mathrm{Fo})}{n\pi\left(\sin\frac{n\pi}{\sqrt{\mathrm{Lu}}}-\frac{n\pi}{\sqrt{\mathrm{Lu}}}\cos\frac{n\pi}{\sqrt{\mathrm{Lu}}}\right)}\times\right.$$

$$\left.\times\left[\left(\sin\frac{n\pi}{\sqrt{\mathrm{Lu}}}-\frac{n\pi}{\sqrt{\mathrm{Lu}}}\cos\frac{n\pi}{\sqrt{\mathrm{Lu}}}\right)\sin n\pi\frac{r}{R}+(-1)^n\frac{n\pi}{\mathrm{Lu}}\sin\frac{n\pi}{\sqrt{\mathrm{Lu}}}\frac{r}{R}\right]\right\}-$$

$$-\sum_{m=1}^{\infty}\frac{(\sin\sqrt{\mathrm{Lu}}\mu_m-\sqrt{\mathrm{Lu}}\mu_m\cos\sqrt{\mathrm{Lu}}\mu_m)\sin\mu_m}{\mathrm{Lu}\,\mu_m^2\sin\mu_m\sin\sqrt{\mathrm{Lu}}\mu_m}\frac{r}{R}\exp(-\mu_m^2\,\mathrm{Lu}\,\mathrm{Fo}), \tag{5.28}$$

где μ_m — корни характеристического уравнения

$$\mathrm{tg}\,\mu=\mu,$$

$\mathrm{Fo}=\frac{a\tau}{R^2}$ — термический критерий Фурье, Lu — критерий, равный

$$\mathrm{Lu}=\frac{k}{a},$$

и Pn — критерий Поснова, равный

$$\mathrm{Pn}=\frac{\delta(t_0-t_c)}{u_0}.$$

Соотношение (5.27) является хорошо известным классическим решением для шара *).

Если обозначить относительную влажность на поверхности шара через $\vartheta_п$:

$$\vartheta_п=\frac{u(R,\tau)-u_0}{u_0}, \tag{5.29}$$

то зависимость между величиной $\frac{\vartheta_п}{\mathrm{Pn}}$ и критерием Фурье Fo, как показали расчеты С. П. Кузнецова, является однозначной при всех значениях критерия Фурье в пределах от 0,09 до 0,5 при критерии Lu, лежащем в пределах $0<\mathrm{Lu}<0{,}5$.

Пользуясь графиком рис. 93, можно определить величину $\frac{\vartheta_п}{\mathrm{Pn}}$ непосредственно по значению критерия Фурье. По мере охлаждения тела влажность на его поверхности становится больше начальной влажности,

*) См. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, стр. 103, М.—Л., 1952.

а в центре — меньше. Во всех остальных точках влажность тела будет равна начальной влажности.

Таким образом, кривая распределения влажности пересекает линию начальной влажности в некоторой точке A (рис. 94). Относительная

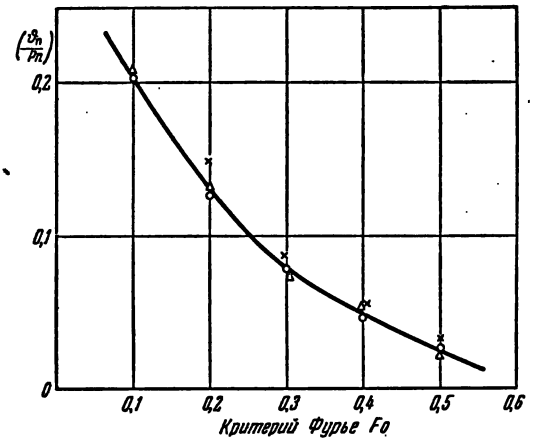


Рис. 93. Зависимость между $\frac{\vartheta_п}{Pп}$ и критерием Фурье Fo при условии $0{,}09 < Fo < 0{,}5$ и $0 < Lu < 0{,}5$.
Условные обозначения:
× — Lu=0,2, ○ — Lu=0,3, △ — Lu=0,4.

координата этой точки равна $\left(\frac{r}{R}\right)_A$. Согласно тем же расчетам она является однозначной функцией критерия Lu для значений критерия

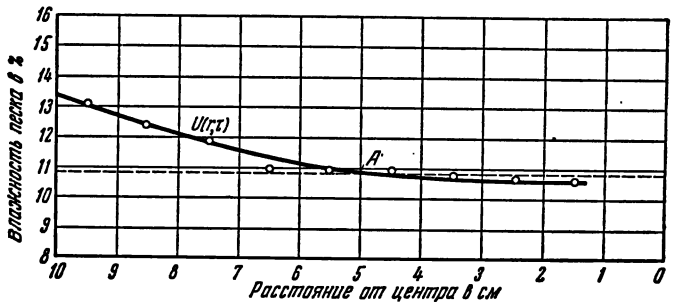


Рис. 94. Кривая распределения влажности песка по радиальной координате в процессе охлаждения в течение 25 мин. в воде при температуре 3,8° С.

Фурье от 0,09 до 0,30 (рис. 95). Следовательно, пользуясь рис. 93 и 95 и кривой распределения влажности для случая охлаждения тела,

можно определить коэффициенты k и δ. Коэффициент температуропроводности a определяется из графика охлаждения тела в стадии регулярного режима.

Методику расчета иллюстрируем следующим конкретным примером.

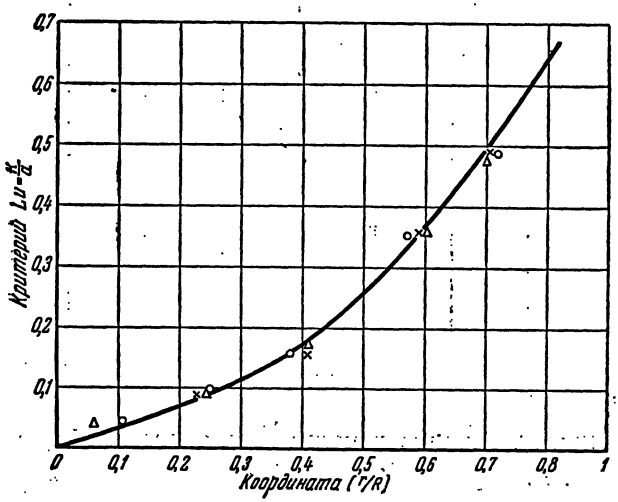


Рис. 95. Зависимость между критерием Lu и относительной координатой $\left(\frac{r}{R}\right)_A$, соответствующей точке пересечения кривой распределения влажности в процессе охлаждения с линией начальной влажности.

Условные обозначения:

× — Fo=0,1, ○ — Fo=0,2 и △ — Fo=0,3.

В опыте, приведенном на рис. 94, коэффициент температуропроводности песка с начальной влажностью 10,9% был равен: $a = 2{,}3 \cdot 10^{-3}$ *м²/час*. Критерий Фурье будет равен:

$$\mathrm{Fo} = \frac{a\tau}{R^2} = \frac{2{,}3 \cdot 10^{-3} \cdot 25}{1 \cdot 10^{-2} \cdot 60} = 0{,}096,$$

принимая радиус колбы $R = 10$ *см*.

Из графика рис. 93 находим, что критерию Fo = 0,096 соответствует величина $\frac{\vartheta_п}{Рп} = 0{,}212$. Относительную влажность на поверхности шара $\vartheta_п$ находим из кривой распределения влажности, приведенной на рис. 94. Она оказывается равной

$$\vartheta_п = \frac{13{,}3 - 10{,}9}{10{,}9} = 0{,}22.$$

Критерий Pn получается равным

$$Pn = \frac{\vartheta_п}{0{,}212} = \frac{0{,}22}{0{,}212} = 1{,}03.$$

Начальная температура песка была равна 54°, температура воды 3,8°. Следовательно, термоградиентный коэффициент δ равен:

$$\delta = \frac{Pn\, u_0}{(t_c - t_0)} = \frac{1{,}03 \cdot 0{,}109}{(54 - 3{,}8)} = 0{,}22 \cdot 10^{-2} \frac{1}{град} = 0{,}22\%/град.$$

Из рис. 94 определяем относительную координату пересечения кривой $u(r, \tau)$ с линией u_0; она равна: $\left(\frac{r}{R}\right)_A = 0{,}5$; по графику рис. 95 находим, что координате $(r/R)_A = 0{,}5$ соответствует критерий Lu=0,26.

Тогда коэффициент k будет равен:

$$k = \mathrm{Lu} \cdot a = 0{,}26 \cdot 2{,}3 \cdot 10^{-3} = 0{,}6 \cdot 10^{-3} \frac{м^2}{час}.$$

Метод С. П. Кузнецова требует дальнейшего усовершенствования с целью создания такого универсального метода, с помощью которого можно было бы производить определение всех термических констант в широкой области значений критерия Фурье. Недостаток метода состоит в том, что в своей основе он содержит предположение о переносе вещества только в виде жидкости, считая, что испарения жидкости внутри тела нет.

Дальнейшим развитием нестационарных методов определения термовлагокоэффициентов из одного опыта является метод Н. Н. Бабьева.

Метод Н. Н. Бабьева можно считать универсальным методом. Он позволяет определять термические коэффициенты и коэффициенты переноса влаги из одного и того же опыта.

Основной частью прибора (рис. 96) служит стеклянный цилиндр (длина 150 *мм*, диаметр 25 *мм*), подвешенный своими концами к коромыслу аналитических весов. Расстояние между точками подвеса, равное 140 *мм*, в точности равно расстоянию между призмами коромысла весов. Часть цилиндра (115 *мм* по длине) залита парафином (эталонным материалом), а остальная часть (35 *мм*) заполняется исследуемым материалом. Парафин обеспечивает влагоизоляцию одного конца слоя исследуемого материала. Второй слой материала (торец цилиндра) закрывается диском из медной фольги толщиной 0,1 *мм* и диаметром 50 *мм*. Медный диск обеспечивает хорошую влагоизоляцию. Вместе с тем он выравнивает температуру по сечению цилиндра и предотвращает проникновение инфракрасных лучей в торец цилиндра, который нагревается лучистым потоком от лампы инфракрасного излучения. Боковая поверхность цилиндра покрывается теплоизоляцией. Температура измеряется в следующих точках: 1) в плоскости соприкосновения медного диска и исследуемого материала t_1, т. е. на внутренней поверхности диска; 2) в середине слоя исследуемого материала $t_м$; 3) в плоскости

соприкосновения материала парафина t_2 и, наконец, 4) в парафине на расстоянии 20 *мм* от правого торца цилиндра t_0. Все спаи термопар находятся на оси цилиндра (рис. 96). Для защиты цилиндра от влияния потоков воздуха он помещается в специальный термостат. Опыт ставится таким образом: левый конец цилиндра заполняется материалом, конец закрывается диском, места соединения дополнительно покрываются специальным лаком. После взвешивания цилиндра включается лампа

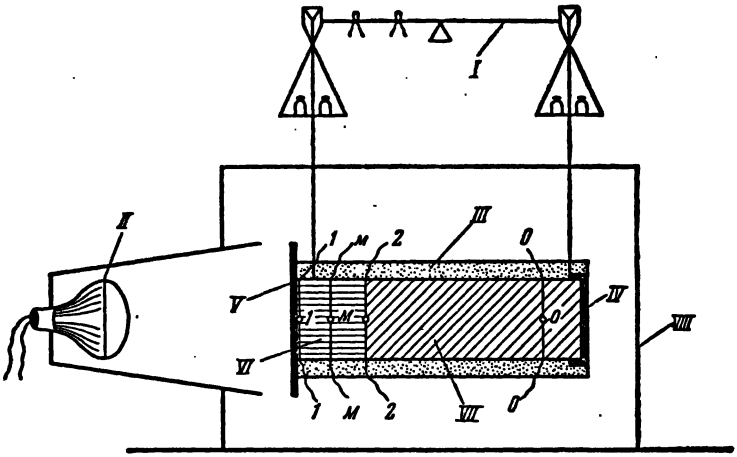


Рис. 96. Схема установки Н. Н. Бабьева по определению коэффициентов переноса тепла и вещества (влаги). Условные обозначения:

I—аналитические весы, *II*—лампа инфракрасного излучения, *III*—теплоизоляция, *IV*—стеклянный цилиндр, *V*—медный диск, *VI*—исследуемый материал, *VII*—эталонный материал, *VIII*—камера.

инфракрасного излучения и одновременно регистрируется время по секундомеру. Затем с помощью показания термопар *1* и *2* регистрируется разность температур $(t_1 - t_0)$ и $(t_2 - t_0)$.

Имея эти данные, можно определить все термические коэффициенты по соответствующим расчетным формулам. Эти расчетные формулы выводятся из решения следующей задачи теплопроводности: ограниченный стержень длиной R (исследуемый материал) одним концом соприкасается с полуограниченным стержнем (парафин), второй конец ограниченного стержня нагревается постоянным лучистым потоком ($q_u = \text{const}$). Теплоотдача с боковой поверхности стержней отсутствует. Из постановки задачи следует: 1) температура в удаленной точке t_0 парафина не должна изменяться в течение опыта (моделирование полуограниченного стержня); 2) теплоотдача с открытого конца стержня по сравнению с поглощаемым лучистым потоком может быть принята ничтожно малой.

Из решения данной задачи получаются следующие расчетные формулы:

$$a = \frac{R^2}{4z^2\tau''}, \tag{5.30}$$

где a — коэффициент температуропроводности материала; τ'' — время второго замера температуры, для которого отношение $\frac{N_1''}{N_1'} = 2$; z —

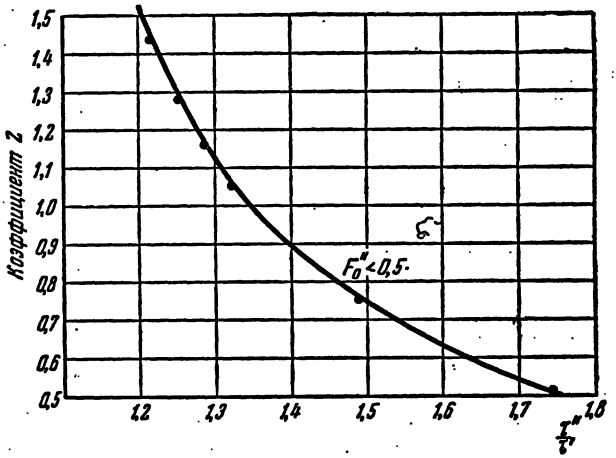


Рис. 97. График зависимости z от $\frac{\tau''}{\tau'}$ для значений критерия Фурье $Fo'' < 0{,}5$.

некоторый коэффициент, зависящий от отношения $\frac{\tau''}{\tau'}$ и определяемый по графику рис. 97 или по таблице 18.

Таблица 18

Значение коэффициента z для разных значений $\frac{\tau''}{\tau'}$ при условии $Fo'' \leqslant 0{,}5$

$\frac{\tau''}{\tau'}$	z	$\frac{\tau''}{\tau'}$	z
1,2	1,535	1,5	0,750
1,3	1,130	1,6	0,637
1,4	0,905	1,7	0,560

Коэффициент теплопроводности λ вычисляется по формуле

$$\lambda = \lambda_э \left(\frac{1-h}{1+h}\right)\sqrt{\frac{a}{a_э}}, \tag{5.31}$$

где индекс «э» относится к эталону (парафину); h — вспомогательная величина, определяемая по формуле

$$h = \frac{\text{ierfc}\,\frac{1}{2\sqrt{\text{Fo}}} - 0{,}5642\,\frac{N_1}{N_2}}{\text{ierfc}\,\frac{1}{2\sqrt{\text{Fo}}} - \frac{N_1}{N_2}\,\text{ierfc}\,\frac{1}{\sqrt{\text{Fo}}}}, \qquad (5.32)$$

где $\frac{N_1}{N_2}$ — отношение показаний гальванометра для термопар *1* и *2* в промежуток времени τ_1, $\text{Fo} = \frac{a\tau}{R^2}$ — критерий Фурье для данного промежутка времени и

$$\text{ierfc}\,x = \int_x^\infty \text{erfc}\,\xi\,d\xi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\,e^{-x^2} - x\,\text{erfc}\,x\ ^*).$$

Полученные термические коэффициенты материала должны быть отнесены к средней температуре тела.

Обычно на все замеры уходит около 10—15 мин., включая сюда регистрацию показаний аналитических весов в различное время и распределение температуры в слое материала в конце опыта. Так как распределение температуры близко к линейному, то достаточно отметить только перепад температуры $\Delta t = t_1 - t_2$.

Коэффициенты k и δ подсчитываются по обычным соотношениям в предположении линейного закона распределения влажности по длине цилиндра ($\text{Fo}' \geqslant 0{,}2$), а именно:

$$k = \frac{l}{\gamma_0(\delta\,\nabla t + \nabla u)}, \qquad (5.33)$$

$$\delta = -\frac{\nabla u}{\nabla t}, \qquad (5.34)$$

где ∇u и ∇t — соответствующие градиенты влажности и температуры, определяемые по формулам

$$-\nabla u = \frac{12gl}{G_0R^2}, \quad \nabla t = \frac{t_1 - t_2}{R}, \qquad (5.35)$$

где g — показание весов в граммах, G_0 — вес абсолютно сухого материала в граммах.

Подводя итог рассмотренным выше методам определения термических констант, можно сказать, что наилучшие результаты получаются в тех случаях, когда влажные материалы подвергаются кратковременным тепловым воздействиям. Как правило, термокоэффициенты должны определяться одновременно с влагокоэффициентами, желательно из одного и того же опыта. Только при этом условии мы можем получать величины, соответствующие действительному процессу переноса тепла и вещества во влажных материалах.

*) См. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, М.— Л., 1952.

§ 18. Методы определения потенциала, массоемкости и коэффициента массопроводности поглощенного вещества

Коэффициент потенциалопроводности k и термоградиентный коэффициент δ определяют собой перенос вещества в любом влажном теле. В случае системы тел знание одних этих коэффициентов переноса является уже недостаточным. Здесь необходимо еще знать скачок массосодержаний на границе соприкосновения тел, что определяется потенциалом вещества или его удельной массоемкостью.

Обоснование метода экспериментального определения потенциала вещества и удельной массоемкости при изотермических условиях было дано в § 10. В этом разделе мы рассмотрим два метода определения e и θ, один из которых, кроме этих двух величин, позволяет определять также коэффициенты массопроводности $\varkappa$.

а) Метод термодинамического равновесия

В состоянии термодинамического равновесия система, состоящая из двух тел, находящихся в непосредственном соприкосновении, имеет одинаковый потенциал поглощенного вещества, но различные удельные массосодержания. При этом необходимым условием равновесия является отсутствие тепло- и массообмена с окружающей средой.

На основании этих соображений автором был предложен оригинальный метод измерения потенциалов и коэффициентов переноса вещества. Возьмем полый металлический цилиндр и заполним его наполовину эталонным телом (листы фильтровальной бумаги). Оставшуюся половину цилиндра заполним каким-нибудь исследуемым телом.

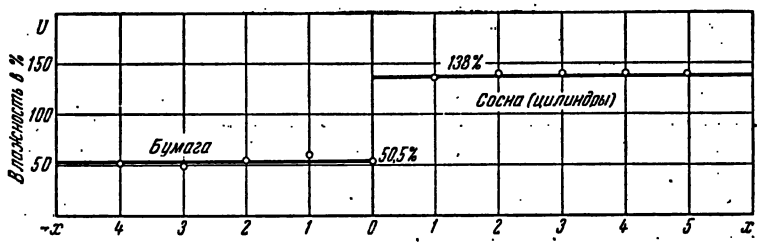


Рис. 98. Термодинамическое равновесие между образцом древесины (сосна) и эталонным телом (бумага) при температуре 60° С (длительность массообмена — 6 часов).

Концы цилиндра закроем резиновыми дисками и завинтим специальными крышками. Теперь взвесим цилиндр и, поместив его в термостат, продержим там несколько часов (время выдержки определяется температурой). После этого произведем анализ влажности эталонного и исследуемого тела по длине цилиндра. Если время выдержки было достаточным, то распределение влажности в обоих телах будет равномерным, а на границе их соприкосновения будет наблюдаться скачок влажности (рис. 98).

Если массообмен между исследуемым телом и целлюлозой (фильтровальной бумагой) по каким-либо причинам затруднен, то можно взять в качестве промежуточного эталона другое тело, которое в свою очередь должно быть предварительно проградуировано по выбранному эталону (целлюлозе).

В приведенном на рис. 98 опыте влажность фильтровальной бумаги равна 50,5% ($u = 0{,}505$ *кг/кг*), а древесины $U = 138\%$ ($u = 1{,}38$ *кг/кг*). Потенциал θ определяется по формуле

$$\theta = \frac{u_э}{u_с} \cdot 100 = \frac{0{,}505}{0{,}277} \cdot 100 = 182,$$

где $u_с$ — максимальное сорбционное массосодержание эталона (максимальная гигроскопическая влажность $U_с = 27{,}7\%$).

Потенциалу $\theta = 182$ соответствует удельное массосодержание древесины 1,38 *кг/кг*. Таких опытов с различной начальной влажностью исследуемого тела необходимо проводить несколько. Затем необходимо построить кривую изменения потенциала θ в зависимости от удельного массосодержания исследуемого тела (см. рис. 66). При любом потенциале удельная массоемкость вычисляется по величине тангенса угла наклона касательной к кривой в точке, соответствующей выбранному потенциалу. Так как для древесины в интервале θ от 100 до 700 изменение θ от u происходит по прямой (см. рис. 66), то истинная массоемкость равна среднему значению $e = 0{,}2 \cdot 10^{-2}$ *кг/кг ед. пот.*

Кроме этих опытов, ставились также опыты по равновесию торфа и песка и, наконец, по равновесию каждого из этих тел с эталонным телом (торф — бумага, песок — бумага).

Результаты этих опытов подтвердили однозначную зависимость удельной массоемкости от потенциала, причем потенциал определялся по градуировочным кривым, приведенным на рис. 66. Оказалось, что данной влажности тела всегда соответствует определенный потенциал независимо от того, с каким телом он находится в соприкосновении.

Средние удельные массоемкости некоторых влажных тел приведены в табл. 10 (см. стр. 136).

б) Метод нестационарного потока вещества при изотермических условиях

Теория этого метода основана на решении задачи теплопроводности для системы двух полуограниченных тел, при граничном условии четвертого рода, соответствующем идеальному контакту.

Задача формулируется следующим образом: два полуограниченных тела с разными потенциалами θ_{01} и θ_{02} приводятся в соприкосновение своими свободными поверхностями. Требуется найти распределение потенциала по координате в любое время.

Краевые условия можно написать так (рис. 99):

$$\theta_1(x, 0) = \theta_{10}, \quad \theta_2(x, 0) = \theta_{20}, \tag{5.36}$$

$$\theta_1(0, \tau) = \theta_2(0, \tau), \tag{5.37}$$

что отвечает равенству потенциалов на границе соприкосновения в любой момент времени.

Далее:

$$-\frac{\partial\theta_1(0, \tau)}{\partial x} = \frac{x_2}{x_1}\frac{\partial\theta_2(0, \tau)}{\partial x}, \tag{5.38}$$

что соответствует равенству потоков. Наконец,

$$\frac{\partial\theta_1(+\infty, \tau)}{\partial x} = \frac{\partial\theta_2(-\infty, \tau)}{\partial x} = 0, \tag{5.39}$$

т. е. условие неограниченной протяженности стержня.

Хотя эта задача была решена только для переноса тепла, но ее можно полностью применить и для случая переноса вещества.

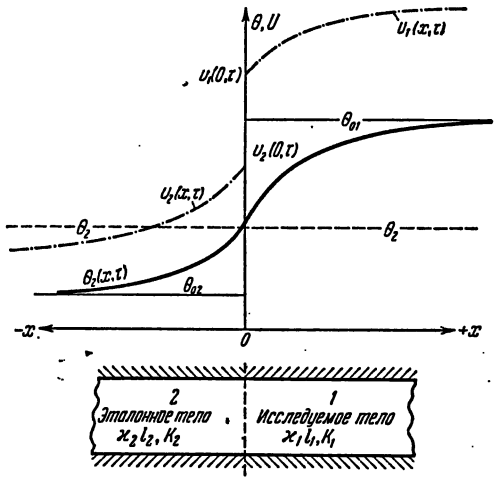


Рис. 99. Распределение потенциала и удельных массосодержаний в системе двух полуограниченных тел (эталонное и исследуемое тело).

Данные краевые условия отвечают опытам по определению e и θ в случае, когда время массообмена мало; тогда, как нетрудно показать, решение задачи на массообмен между исследуемым и эталонным телом будет тождественно поставленной тепловой задаче, поскольку влажность на концах составного цилиндра в течение всего опыта изменяться не будет.

Решение рассматриваемой задачи следующее *):

$$\frac{\theta_1(x, \tau) - \theta_{20}}{\theta_{10} - \theta_{20}} = \frac{K_e}{1+K_e}\left(1 + \frac{1}{K_e}\operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{k_1\tau}}\right), \tag{5.40}$$

$$\frac{\theta_2(x, \tau) - \theta_{20}}{\theta_{10} - \theta_{20}} = \frac{K_e}{1+K_e}\operatorname{erfc}\frac{|x|}{2\sqrt{k_2\tau}}, \tag{5.41}$$

где k_1 и k_2 — коэффициенты потенциалопроводности тел *1* и *2*, определяемые формулами

$$k_1 = \frac{x_1}{e_1\gamma_0}, \quad k_2 = \frac{x_2}{e_2\gamma_0}; \tag{5.42}$$

*) См. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, стр. 284, М.— Л., 1952.

$\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ — коэффициенты массопроводности этих тел; $K_\varepsilon = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2}\sqrt{\frac{k_2}{k_1}}$ — критерий активности*) тела к переносу вещества.

Из решений (5.40) и (5.41) вытекает, что на границе соприкосновения ($x = 0$) устанавливается определенный потенциал $\theta_г$, который остается постоянным на протяжении всего процесса массообмена вплоть до наступления стационарного состояния, когда

$$\frac{\theta_г - \theta_{20}}{\theta_{10} - \theta_{20}} = \frac{K}{1 + K_\varepsilon} = \text{const}. \tag{5.43}$$

Таким образом, решения (5.40) и (5.41) можно переписать так:

$$\frac{\theta_1(x, \tau) - \theta_г}{\theta_{10} - \theta_{20}} = \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{k_1\tau}}, \tag{5.44}$$

$$\frac{\theta_2(x, \tau) - \theta_{20}}{\theta_г - \theta_{20}} = \operatorname{erfc}\frac{|x|}{2\sqrt{k_2\tau}}. \tag{5.45}$$

Перейдем теперь от потенциалов к удельному массосодержанию u. Пусть тело *1* является исследуемым телом, а тело *2* — эталонным. На границе соприкосновения между ними имеет место скачок массосодержаний, который будет сохраняться одним и тем же на протяжении всего опыта. По удельному массосодержанию эталонного тела определяем потенциал вещества:

$$\theta_г = \frac{u_2(0, \tau)}{u_6} \cdot 100. \tag{5.46}$$

Этому потенциалу соответствует удельное массосодержание исследуемого тела на границе соприкосновения $u_1(0, \tau) = u_г$. При малых перепадах потенциала внутри исследуемого тела решение (5.44) можно переписать так:

$$\frac{u_1(x, \tau) - u_г}{u_{1,0} - u_г} = \operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{k_1\tau}}, \tag{5.47}$$

где $u_{1,0}$ и $u_г$ — соответственно удельные массосодержания, т. е. влажности исследуемого тела до опыта и на границе соприкосновения.

Если обозначить аргумент функции erf через erf^{-1}, то можно написать:

$$\operatorname{erf}^{-1}\left[\frac{u_1(x, \tau) - u_г}{u_{1,0} - u_г}\right] = \frac{x}{2\sqrt{k_1\tau}}. \tag{5.48}$$

Откладывая по оси ординат аргументы функции erf, а по оси абсцисс — координаты x экспериментальных точек $u_1(x, \tau)$, получим прямую, проходящую через начало координат. Тангенс угла наклона этой прямой равен:

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{1}{2\sqrt{k_1\tau}},$$

*) См. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, стр. 284, М. — Л., 1952.

откуда коэффициент потенциалопроводности получается равным

$$k_1 = \frac{1}{4\,\mathrm{tg}^2\psi \cdot \tau}. \qquad (5.49)$$

Эта формула справедлива только для малых значений критерия Fo', при которых влажность тел вдали от границы соприкосновения остается постоянной и равной начальной влажности ($\mathrm{Fo}' < 0{,}1$).

На рис. 100 приведены кривые распределения влажности в системе каолин — бумага, полученные через 1,67 часа после начала массообмена при температуре 40° С. Начальные влажности тел до начала

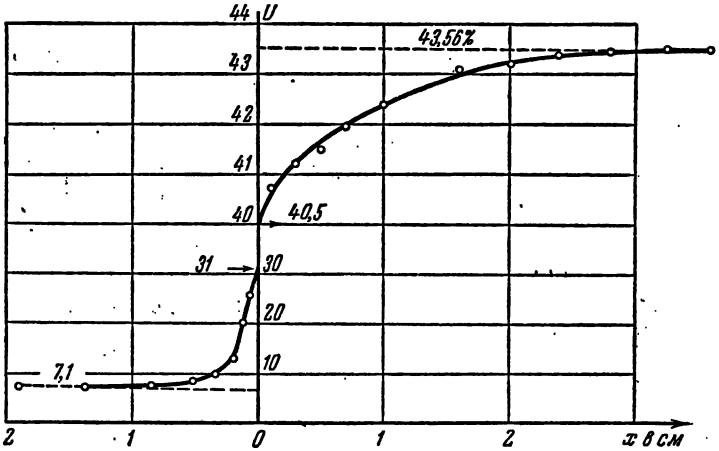


Рис. 100. Распределение удельных массосодержаний в системе тел: «каолин—целлюлоза (фильтровальная бумага)» при температуре 40° С.

массообмена отмечены пунктирными линиями. Из рис. 100 находим влажность $u_2 = 31{,}0\%$ на границе соприкосновения эталонного тела (бумага) с исследуемым телом и влажность самого тела $u_\text{г} = u_1 = 40{,}5\%$.

Влажности вдали от границы соприкосновения обоих тел остаются постоянными и равными начальным влажностям, что указывает на соблюдение условия неограниченности (5.39).

Потенциал вещества, поглощенного данным телом, равен:

$$\theta_\text{г} = \frac{u_2(0, \tau)}{u_\text{с}} \cdot 100 = \frac{31{,}0}{26{,}7} \cdot 100 = 116.$$

Вычисляем отношение $\dfrac{u_1(x, \tau) - u_\text{г}}{u_{1,0} - u_\text{г}}$ и находим значение аргумента функции erf для соответствующих значений функции, равных данному отношению. Результаты вычислений представлены на рис. 101 в виде графика, из которого видно, что экспериментальные точки лежат на прямой. Тангенс угла наклона прямой $\mathrm{tg}\,\psi = 0{,}59\ \frac{1}{см} = 59\ \frac{1}{м}$.

Коэффициент потенциалопроводности будет равен:

$$k = \frac{1}{4\tau \operatorname{tg}^2 \psi} = \frac{1}{4 \cdot (59)^2 \cdot 1{,}67} = 4{,}3 \cdot 10^{-5} \frac{м^2}{час}.$$

Это значение коэффициента k соответствует удельному массосодержанию тела $u = 0{,}405$ *кг/кг* или потенциалу $\theta = 116$.

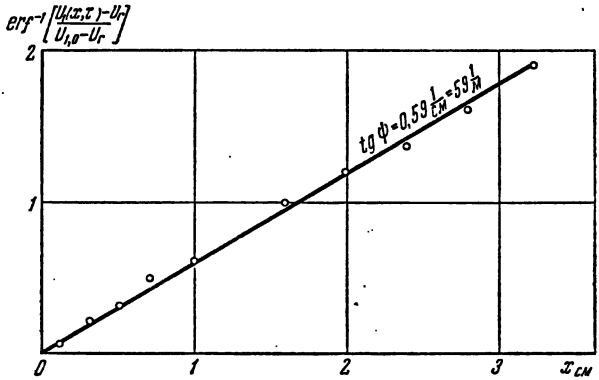


Рис. 101. Зависимость между $\operatorname{erf}^{-1}\left[\frac{u_1(x, \tau) - u_r}{u_{1,0} - u_r}\right]$ и x для каолина.

Удельная массоемкость тела при $\theta = 116$ равна $e = 0{,}1 \cdot 10^{-2}$, и следовательно, коэффициент массопроводности определяется выражением

$$\varkappa = k\gamma_0 e = 0{,}43 \cdot 10^{-4} \cdot 1260 \cdot 0{,}1 \cdot 10^{-2} = 0{,}54 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м час. ед. пот.},$$

где $\gamma_0 = 1260$ *кг/м*^{3} — плотность абсолютно сухого тела.

Коэффициент потенциалопроводности можно также определить по отношению тангенсов углов наклона касательной $\operatorname{tg} \vartheta$ к кривым распределения удельного массосодержания тел на границе их соприкосновения, если только коэффициент потенциалопроводности эталонного тела известен.

Из граничного условия (5.33) следует, что

$$\varkappa = \varkappa_э \left(\frac{\nabla \theta_э}{\nabla \theta}\right)_п \tag{5.50}$$

или (см. рис. 102)

$$k = k_э \frac{\gamma_{0э} \nabla u_э}{\gamma_0 \nabla u_п} = k_э \frac{\gamma_{0э} \operatorname{tg} \vartheta_э}{\gamma_0 \operatorname{tg} \vartheta}. \tag{5.51}$$

Формула (5.51) справедлива для любого момента времени независимо от условий массообмена вдали от границы соприкосновения тел.

Если в нашем распоряжении имеются две кривые распределения влажности исследуемого тела, соответствующие времени массообмена τ_1 и τ_2, то для определения k можно воспользоваться интегральным способом, рассмотренным выше. Обозначая площадь, заключенную

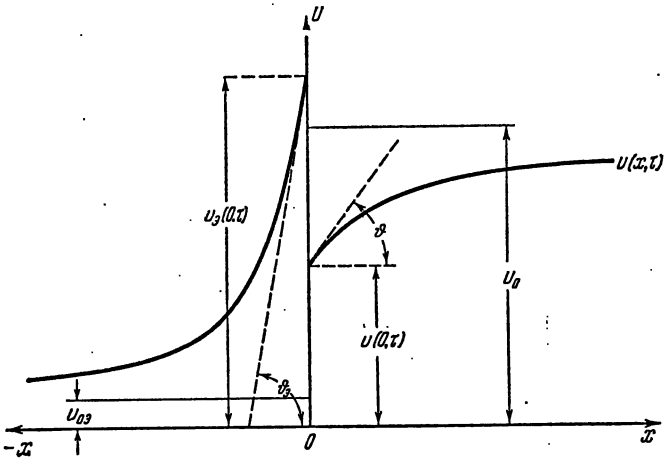


Рис. 102. Расчетная схема вычисления коэффициента потенциалопроводности сравнительным методом.

между двумя кривыми влажности через $\Delta\Phi_{\Delta\tau}$, а средний градиент влажности за промежуток времени $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ — через $(\nabla U)_{ср}$, получим:

$$(\nabla U)_{ср} = \frac{1}{2}(\operatorname{tg}\vartheta_{\tau_1} + \operatorname{tg}\vartheta_{\tau_2}), \tag{5.52}$$

где $\operatorname{tg}\vartheta_{\tau_1}$ и $\operatorname{tg}\vartheta_{\tau_2}$ — тангенсы углов наклона касательных к кривым $U_1(x, \tau_1)$ и $U_1(x, \tau_2)$, соответствующим временам массообмена τ_1 и τ_2.

Коэффициент потенциалопроводности будет равен:

$$k = \frac{\Delta\Phi_{\Delta\tau}}{\Delta\tau\,(\nabla U)_{ср}}. \tag{5.53}$$

Если площадь $\Delta\Phi_{\Delta\tau}$ между кривыми распределения $U(x, \tau_1)$ и $U(x, \tau_2)$ почему-либо подсчитать значительно труднее, чем площадь $(\Delta\Phi_{\Delta\tau})_э$ эталонного тела, то можно воспользоваться следующим простым соотношением между ними:

$$(\Delta\Phi_{\Delta\tau}) = (\Delta\Phi_{\Delta\tau})_э \frac{\gamma_{0э}}{\gamma_0}. \tag{5.54}$$

Эта формула особенно удобна в случае равномерного распределения влажности в эталонном теле, когда площадь $(\Delta\Phi_{\Delta\tau})_э$ будет

попросту равна произведению разности $[U_э(\tau_2) - U_э(\tau_1)]$ на длину образца эталонного тела.

Коэффициенты потенциалопроводности, находимые по данному методу, имеют заниженные значения по сравнению с коэффициентами k, находимыми по другим методам, в которых имеет место теплообмен, связанный с испарением жидкости и конденсацией пара. Это объясняется тем, что в условиях термодинамического равновесия тела с окружающей средой вероятность переноса поглощенной жидкости

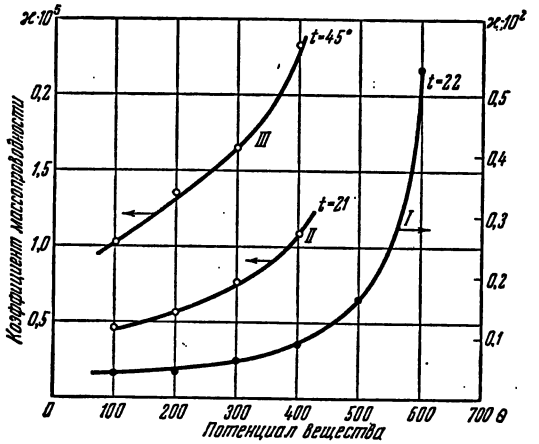


Рис. 103. Зависимость между коэффициентом массопроводности и потенциалом вещества для кварцевого песка при температуре 22° С (кривая *I*), красной глины при температуре 21° С (кривая *II*) и 45° С (кривая *III*).

в виде пара мала. При наличии значительных градиентов температуры диффузия пара может наступать и при влажности тела, большей, чем максимальная гигроскопическая влажность. Коэффициенты потенциалопроводности для различных капиллярно-пористых коллоидных тел приведены в общей таблице (см. приложение) и подробно обсуждены при рассмотрении механизма переноса вещества (см. гл. II).

Коэффициент массопроводности или влагопроводности *), определяемый формулой

$$x = k\gamma_0 e, \tag{5.55}$$

является функцией удельного массосодержания и температуры (удельная массоемкость e остается постоянной). Если удельная массоемкость зависит от u или θ, как это имеет место, например, для кварцевого

*) Надо иметь в виду, что прежнее название коэффициента влагопроводности по новой терминологии соответствует коэффициенту потенциалопроводности.

песка, то характер функциональной зависимости коэффициента массопроводности становится иным.

На рис. 103 показаны кривые изменения коэффициента массопроводности от потенциала вещества для кварцевого песка и красной глины. Из рис. 103 видно, что с увеличением потенциала коэффициент — $\varkappa$ непрерывно возрастает. Коэффициент массопроводности кварцевого песка примерно в 100 раз больше коэффициента массопроводности глины при потенциале вещества $\theta = 400$. Коэффициент массопроводности глины увеличивается примерно в два раза при повышении температуры от 21 до 45° С (см. рис. 103).

§ 19. Методы определения коэффициентов тепло- и массообмена

Коэффициенты тепло- и массообмена определяются по формулам

$$\alpha = \frac{q}{\Delta t}, \quad \beta_p = \frac{i}{\Delta p}, \tag{5.56}$$

где α и β_p — соответственно коэффициенты теплообмена и массообмена, q и i — соответственно интенсивности теплообмена и массообмена, Δt — разность температур между окружающей средой и поверхностью тела, Δp — разность парциальных давлений пара у поверхности тела и в окружающей среде.

Обычно коэффициенты тепло- и массообмена выражают некоторыми безразмерными величинами, называемыми критериями Нуссельта.

Тепловой критерий Нуссельта Nu равен:

$$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha l}{\lambda}, \tag{5.57}$$

где λ — коэффициент теплопроводности паровоздушной смеси для слоя, прилегающего к поверхности тела (условный пограничный слой), l — характерный размер влажного тела.

Диффузионный критерий Нуссельта Nu' равен:

$$\mathrm{Nu}' = \frac{\beta_p l}{D_p}, \tag{5.58}$$

где D_p — коэффициент массопроводности влажного воздуха или коэффициент диффузии, отнесенный к разности давлений.

Следовательно, для определения критериев Нуссельта необходимо знать интенсивности теплообмена и массообмена, а также физические коэффициенты λ и D_p влажного воздуха для условного пограничного слоя. Такие расчеты представляют известные трудности. Ниже приводится метод автора (50) непосредственного определения критериев Нуссельта по кривым распределения температуры и парциальных давлений пара в слое, прилегающем к поверхности тела. Такие экспериментальные кривые можно получить при помощи микропсихрометра или микрогигрометра Н. Ф. Докучаева [19].

Микропсихрометр Н. Ф. Докучаева представляет собой специальный термопарный психрометр, в котором вода для смачивания «мокрой» термопары подается периодически (в момент замера) через капилляр особой конструкции. Между замерами испарения воды не происходит, поэтому количество воды, необходимое для создания разности температур, сведено до минимума.

Благодаря этому психрометр не искажает поле парциальных давлений в пограничном слое. Наличие особого отсчетного приспособления позволяет перемещать микропсихрометр в любом направлении с точностью до сотых долей миллиметра. Микропсихрометр имеет специальную микротермопару для измерения температуры воздуха. Следовательно, при помощи такого прибора можно получить одновременно поля температур и парциальных давлений пара. Микропсихрометр дает надежные результаты при скорости движения воздуха $v \geqslant 0{,}5$ *м/сек*. Если скорость движения воздуха над поверхностью влажного тела меньше 0,5 *м/сек*, то лучшие результаты дает микрогигрометр, так как при малой скорости воздуха испарение воды, подаваемой для смачивания термопары микропсихрометра, дает заметные искажения.

Микрогигрометр Н. Ф. Докучаева является волосяным гигрометром, отличающимся от существующих особым отсчетным приспособлением, которое устраняет недостатки обычных гигрометров. В микрогигрометре датчиком влажности является специально обработанный отрезок волоса длиной от 30 до 70 *мм* и диаметром 0,05 *мм*. Одним концом волос прикреплен к наконечнику трубки, в которой он находится, а другим концом связан с тонкой медной тягой, приделанной к пружине. Применение пружины устраняет вредное влияние механически трущихся частей обычных волосяных гигрометров. Деформация волоса вызывает изгиб пружины, который измеряется при помощи специального отсчетного приспособления. Прибор градуируется непосредственно на относительную влажность воздуха. Микрогигрометр снабжен тонкой термопарой для измерения температуры в плоскости расположения волоса. Прибор имеет границы применения по температуре от —30 до +50° С и по влажности от 0 до 100%. Преимуществом микрогигрометра являются отсутствие искажения поля парциальных давлений пара и возможность измерений относительной влажности воздуха при температурах ниже 0° С.

Микрогигрометр, как и микропсихрометр, может быть применен для измерения полей температур и парциальных давлений пара в пограничном слое.

На рис. 104 приведены кривые распределения относительной влажности воздуха (*1*), парциального давления пара (*2*) и температуры (*3*) в пограничном слое при испарении воды со свободной поверхности.

Режим испарения был следующий: температура поверхности жидкости 8,1°, температура окружающего воздуха $t_c = 10{,}2°$, относитель-

ная влажность его $\varphi = 38\%$. Скорость движения воздуха $v = 1{,}0$ *м/сек*. Вода испарялась из сосуда диаметром 15,55 *см*, измерения осуществлялись гигрометром. Из рис. 104 видно, что вблизи поверхности распределение парциальных давлений пара и температуры следует линейному закону, а затем прямая плавно переходит в кривую. На некотором расстоянии эта кривая переходит в прямую, параллельную оси ординат, что соответствует величине парциального давления пара или температуре окружающей среды.

Точка пересечения вертикальной прямой и наклонной прямой отмечает условную толщину пограничного слоя. Введение такой условной толщины пограничного слоя позволяет кривую распределения температуры и парциального давления пара заменить прямой. Рис. 104

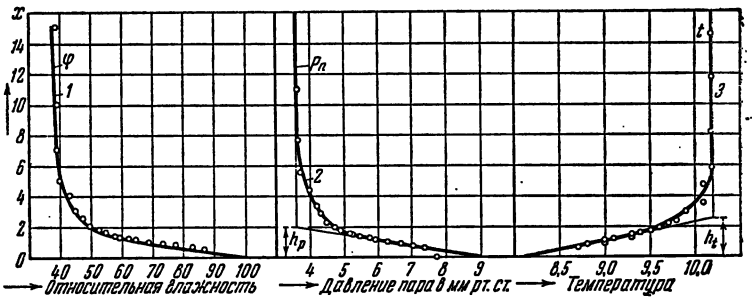


Рис. 104. Распределение относительной влажности (кривая *1*), парциального давления пара (кривая *2*) и температуры (кривая *3*) вблизи поверхности испарения воды.

показывает, что условная толщина пограничного слоя поля парциальных давлений h_p равна 2,0 *мм*, а для температурного поля $h_t = 2{,}5$ *мм*, т. е. больше примерно на 25%.

По линейному участку кривой распределения температур и давлений можно определить непосредственно критерии Нуссельта по формулам

$$\mathrm{Nu} = \frac{l}{h_t}, \quad \mathrm{Nu}' = \frac{l}{h_p}. \tag{5.59}$$

Для нашего примера характерный размер l (длина поверхности испарения вдоль потока воздуха) равен 0,155 *м*. Следовательно, критерии Нуссельта равны:

$$\mathrm{Nu} = \frac{0{,}155}{0{,}0025} = 62, \qquad \mathrm{Nu}' = \frac{0{,}155}{0{,}002} = 77{,}5,$$

т. е. диффузионный критерий Нуссельта больше теплового критерия Нуссельта примерно на 25%.

Представляет известный интерес сравнить полученные значения критерия Нуссельта с расчетными.

Формулу (5.58) можно переписать так:

$$\mathrm{Nu}' = \frac{i\mu_{\text{п}} R T_{\text{с. а}}\, l}{D\,\Delta p}, \tag{5.60}$$

где D — коэффициент диффузии пара, равный

$$D = D_p \frac{R T_{\text{с. а}}}{\mu_{\text{п}}};$$

R — универсальная газовая постоянная, $\mu_{\text{п}}$ — молекулярный вес пара, $T_{\text{с. а}}$ — среднее значение абсолютной температуры в пограничном слое, т. е.

$$T_{\text{с. а}} = 273 + \frac{1}{2}(t_{\text{п}} + t_{\text{с}}),$$

$t_{\text{п}}$ и $t_{\text{с}}$ — соответственно температура поверхности тела и среды в градусах Цельсия.

Для опыта, приведенного на рис. 104, интенсивность испарения равна $i = 0{,}218$ *кг/м²час*, барометрическое давление $P_{\text{б}} = 748$ *мм* рт. столба, разность парциальных давлений $\Delta p = 4{,}62$ *мм* рт. столба.

Тогда будем иметь:

$$\mathrm{Nu}' = \frac{0{,}218 \cdot 0{,}848 \cdot 282{,}1 \cdot 0{,}155}{13{,}6 \cdot 4{,}62 \cdot 0{,}018 \cdot 0{,}090} = 79,$$

так как коэффициент диффузии, подсчитанный по формуле (7.6) для $P_{\text{б}} = 748$ *мм* рт. столба и $T_{\text{с. а}} = 282{,}1°\,\mathrm{K}$, равен $D = 0{,}090$ *м²/час*. Совпадение вполне удовлетворительное.

Этот расчет косвенным образом подтверждает правильность методики определения критериев Нуссельта по условной толщине пограничного слоя и надежность работы приборов Н. Ф. Докучаева.

ГЛАВА VI

ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ПЕРЕНОСА К ГИГРОТЕРМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

В условиях хранения и транспортировки различных пористых материалов, а также в почвах и грунтах гигротермические процессы определяются термодинамическим состоянием окружающего влажного воздуха и величиной солнечной радиации, в особенности если последняя непосредственно воздействует на данный материал. В ряде технологических процессов влажные материалы обычно подвергаются обработке теплом и водой (гидротермические процессы) или теплом и паром (гигротермические процессы). К первым процессам относится увлажнение материалов жидкостью, а ко вторым — сушка или увлажнение материалов в паровоздушной среде. Процессы сушки имеют большое распространение в промышленности и являются одними из важнейших технологических процессов в целом ряде производств, как-то: производство строительных материалов, керамических изделий, бумаги, картона, кожи, добыча торфа и т. д.

С целью интенсификации процесса сушки в настоящее время применяются новые методы: сушка дымовыми газами с высокой температурой, инфракрасными лучами, токами высокой частоты и т. п. Последние два метода дают наибольший эффект при комбинированной сушке с участием нагретых газов (воздуха).

В обоих этих методах сушки температурный градиент достигает больших величин, и поэтому перенос тепла всегда сопровождается переносом вещества. Для теплового расчета любого сушильного аппарата необходимо, следовательно, иметь представление об основных закономерностях переноса тепла и вещества во влажных материалах. Необходимость этого приобретает еще большее значение для технологии сушки, ибо механизм переноса вещества и тепла внутри данного тела является определяющим для его технологических свойств после сушки. Выбор оптимального режима сушки и, следовательно, получение наилучших технологических свойств данного материала считается основной задачей организации процесса сушки.

Установленные выше закономерности переноса тепла и вещества в капиллярно-пористых коллоидных телах полностью применимы к гигротермическим процессам, определяющим процессы сушки. В нашу

задачу не входит подробное рассмотрение механизма гигротермических процессов. Поэтому мы остановимся на общих критериальных соотношениях тепло- и массообмена в этих процессах.

§ 20. Перенос тепла и вещества в процессе сушки

Процесс сушки обычно делят на два периода: период постоянной скорости и период падающей скорости. При этом предполагается, что режим сушки остается неизменным на протяжении всего процесса сушки. Рассмотрим тепло- и массообмен в каждом периоде отдельно.

а) Период постоянной скорости

При сушке нагретыми газами температура тела остается постоянной. Если вещество (влага) внутри тела перемещается в виде жидкости, то температура тела t везде одинакова и равна температуре мокрого термометра:

$$t = t_c - \frac{\rho m}{\alpha} = t_м = \text{const}, \tag{6.1}$$

где m — интенсивность испарения, α — коэффициент теплообмена и t_c — температура нагретых газов.

Если часть жидкости перемещается в виде пара ($\mathcal{E} > 0$), то температура поверхности тела $t_п$ равна температуре мокрого термометра ($t_п = t_м$). В центре тела температура меньше ($t_ц < t_п$) и, следовательно, внутри тела существует перепад температуры $\Delta t = t_п - t_ц$.

Пусть данное тело имеет форму неограниченной пластины с толщиной $2R$, а тепломассообмен с окружающей средой происходит с двух противоположных поверхностей пластины. В этом случае краевые условия можно написать так:

а) начальные условия при $\tau = 0$:

$$u = u_0 = \text{const}, \quad t = t_0 = \text{const}, \tag{6.2}$$

где t_0 и u_0 — соответственно начальные температура и удельное массосодержание тела;

б) граничные условия:

$$\left.\begin{aligned} k\gamma_0\left[\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_п + \delta\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_п\right] &= m, \\ -\lambda\left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_п + \alpha(t_c - t_п) - \rho(1-\mathcal{E})m &= 0, \\ \frac{\partial t_ц}{\partial x} = \frac{\partial u_ц}{\partial x} &= 0; \end{aligned}\right\} \tag{6.3}$$

последнее равенство определяет собой условие симметричного распределения температуры и удельного массосодержания тела относительно центральной плоскости неограниченной пластины.

Из граничных условий (6.3) получаем следующие критерии:

1. Критерий Кирпичева для переноса вещества (гигрометрический критерий Кирпичева), характеризующий собой интенсивность внешнего массообмена по сравнению с внутренней интенсивностью переноса вещества *):

$$\mathrm{Ki}' = \frac{mR}{k\gamma_0 \Delta u} = \frac{mR}{\varkappa \Delta \theta}, \tag{6.4}$$

где $\varkappa$ и θ суть соответственно коэффициент массопроводности и потенциал вещества, поглощенного телом.

Разность удельных массосодержаний Δu может быть выбрана в соответствии с условием задачи. Например, можно положить $\Delta u = u_0 - u_p$, где u_p — равновесное удельное массосодержание при заданной относительной влажности воздуха определенного режима сушки.

2. Критерий Поснова, рассмотренный нами выше и равный

$$\mathrm{Pn} = \frac{\delta \Delta t}{\Delta u}, \tag{6.5}$$

где разность температур Δt должна быть подобрана в соответствии с данным режимом сушки.

3. Критерий Био для переноса тепла

$$\mathrm{Bi} = \frac{\alpha}{\lambda} R, \tag{6.6}$$

характеризующий собой интенсивность внешнего переноса тепла по сравнению с интенсивностью внутреннего переноса тепла, не осложненного переносом вещества.

4. Критерий интенсивности внешнего массообмена по сравнению с интенсивностью внешнего теплообмена, названный Ф. М. Полонской критерием Гухмана:

$$\mathrm{Gu} = \frac{\rho m}{\alpha \Delta t} = \frac{t_c - t_м}{\Delta t}, \tag{6.7}$$

где $\frac{\rho m}{\alpha} = t_c - t_м$.

При использовании критерия Гухмана в процессах сушки сублимацией, при которой температура тела ниже нуля, разность Δt принимается равной T_c, где T_c — абсолютная температура среды.

---

*) Критерий Кирпичева для переноса тепла (термический или тепловой критерий Кирпичева) равен:

$$\mathrm{Ki} = \frac{q_c R}{\lambda \Delta t},$$

где q_c и λ — соответственно постоянный тепловой поток и коэффициент теплопроводности тела.

В рассматриваемом здесь периоде сушки с постоянной скоростью температурное поле является стационарным $\left(\frac{\partial t}{\partial \tau}=0\right)$, а поле удельных массосодержаний — квазистационарным, характеризуемым соотношением

$$-\frac{\partial u}{\partial \tau}=\frac{m}{R\gamma_0}=\text{const}. \tag{6.8}$$

При этом режиме распределение u и t следует параболическому закону ($\mathcal{E}>0$), а перепады удельных массосодержаний ($u_ц - u_п$) между центральными и поверхностными слоями и перепады температур ($t_п - t_ц$) определяются следующими соотношениями:

$$\frac{u_ц - u_п}{u_0 - u_p}=0{,}5\ \text{Ki}'(1+\mathcal{E}\ \text{Pn Ko Lu}), \tag{6.9}$$

$$\frac{t_п - t_ц}{t_c - t_0}=0{,}5\ \text{Ki}'\ \mathcal{E}\ \text{Ko Lu}, \tag{6.10}$$

где критерии Ki′, Ko и Lu соответственно равны:

$$\left.\begin{aligned}\text{Ki}'&=\frac{mR}{k\gamma_0(u_0-u_p)},\quad \text{Ko}=\frac{\rho(u_0-u_p)}{\bar{c}(t_c-t_0)},\\ \text{Lu}&=\frac{k}{a}.\end{aligned}\right\} \tag{6.11}$$

Произведение трех критериев Pn Ko Lu дает новый критерий (см. гл. IV)

$$\text{Pn Ko Lu}=\frac{\delta\rho k}{\bar{c}a}=\frac{\varkappa}{\lambda}\rho\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u. \tag{6.12}$$

Этот критерий равен отношению коэффициентов массопроводности и теплопроводности (выраженных в одних и тех же единицах) при переносе вещества, обусловленного перепадом температуры.

Произведение Ki′ Ko Lu равно:

$$\text{Ki}'\ \text{Ko Lu}=\frac{mR\rho}{\lambda(t_c-t_0)}, \tag{6.13}$$

что определяет новый критерий, характеризующий внешний массообмен по сравнению с внутренним переносом тепла с помощью теплопроводности.

Соотношения (6.9) и (6.10) можно переписать так:

$$\frac{u_ц - u_п}{u_0 - u_p}=0{,}5\ \text{Ki}'\left[1+\mathcal{E}\frac{\varkappa}{\lambda}\rho\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u\right], \tag{6.14}$$

$$\frac{t_п - t_ц}{t_c - t_0}=\rho\frac{0{,}5\,mR}{\lambda(t_c-t_0)}\mathcal{E}. \tag{6.15}$$

Если критерий фазового превращения (испарения) $\mathcal{E}$ равен нулю ($\mathcal{E}=0$), то перепад температуры в теле отсутствует, и тогда стационарное температурное поле не имеет стоков тепла. Перепад температуры ($t_п - t_ц$) будет прямо пропорционален критерию $\mathcal{E}$ и относительной интенсивности внешнего массообмена (6.13). Таким образом, по перепаду температуры ($t_п - t_ц$) можно определить критерий $\mathcal{E}$. По опытам Ф. М. Полонской [62] критерий $\mathcal{E}$ при сушке гипсовых пластин нагретым воздухом равен $\mathcal{E}=0{,}045$, т. е. в первом периоде процесса сушки только $4{,}5\%$ вещества переносится внутрь тела в виде пара, а остальные $95{,}5\%$ — в виде жидкости.

По опытам П. Д. Лебедева [41] при сушке древесины нагретым воздухом и инфракрасными лучами критерий $\mathcal{E}$ для сосны равен $\approx 0{,}15$ (для песка $\mathcal{E}\approx 0{,}3$).

Следовательно, при больших интенсивностях сушки перенос вещества в виде пара составляет значительную долю.

Перепад удельных массосодержаний ($u_ц - u_п$) прямо пропорционален гигрометрическому критерию Кирпичева Ki′ и зависит от критерия внутреннего испарения и отношения коэффициентов массотеплопроводности.

Перепад температуры оказывает дополнительное сопротивление переносу влаги от центра тела к его поверхности.

Поэтому при наличии перепада температуры ($t_п - t_ц$) перепад массосодержаний ($u_ц - u_п$) будет больше, чем для случая, когда перепада температуры не будет.

При изотермических условиях $\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u = 0$ критерий Кирпичева Ki′ будет равен удвоенному перепаду влажностей ($u_ц - u_п$). Критерий Кирпичева изменяется от нуля, когда сушка отсутствует, до двух, когда относительный перепад максимален и равен единице. Чем меньше критерий Ki′, тем меньше сопротивление внутреннего переноса (влаги). Например, при сушке кирпича (месторождение Кучино) критерий Кирпичева в начале первого периода сушки равен 0,08, а в конце 0,32. Если критерий Кирпичева больше указанных величин, то наблюдается растрескивание кирпича и образование трещин. Из равенства (6.8) можно получить другое выражение для абсолютного значения критерия Ki′, а именно:

$$\mathrm{Ki}' = \frac{d}{d\,\mathrm{Fo}'}\left(\frac{u-u_p}{u_0-u_p}\right) = \frac{1}{(u_0-u_p)}\,\frac{du}{d\,\mathrm{Fo}'}, \qquad (6.16)$$

где $\mathrm{Fo}' = \frac{k\tau}{R^2}$ — критерий Фурье для переноса поглощенной влаги. Гигрометрический критерий Кирпичева равен скорости изменения относительной влажности тела по относительному времени (Fo′).

Критерий Lu характеризует инерционные особенности распространения влаги по отношению к распространению тепла. Коэффициент потенциалопроводности вещества k зависит от режима

сушки, а также от удельного массосодержания тела. Коэффициент потенциалопроводности тепла a, т. е. температуропроводности, почти не зависит от режима сушки. Поэтому изменение величины критерия Lu в основном зависит от изменения коэффициента k. На рис. 105 приведена зависимость критерия Lu от влажности песка и глины для случая сушки инфракрасными лучами (радиационная сушка). Из рис. 105 видно, что при больших влажностях, соответствующих первому периоду

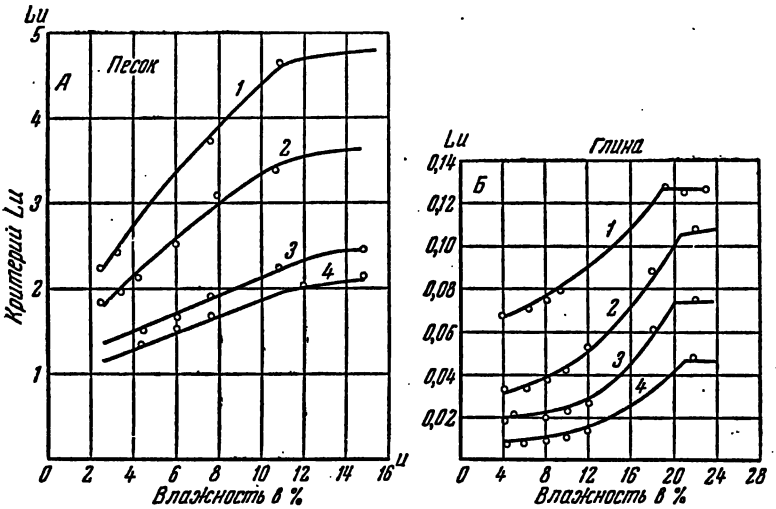


Рис. 105. Зависимость критерия Lu для песка (*А*) и глины (*Б*) от влажности и режима сушки инфракрасными лучами по экспериментальным данным П. Д. Лебедева.

Режим сушки:

Кривая *1*— $t_и$=500° С, h= 75 *мм*, v=0 *м/сек*,
кривая *2*— $t_и$=325° С, h=125 *мм*, v=0 *м/сек*,
кривая *3*— $t_и$=300° С, h=175 *мм*, v=0 *м/сек*,
кривая *4*— $t_и$=300° С, h=175 *мм*, v=2,0 *м/сек*

($t_и$ и h—температура излучения генератора и его расстояние от тела, v—скорость движения воздуха).

сушки, критерий Lu не зависит от влажности. С понижением влажности, соответствующей второму периоду сушки, он уменьшается. Критерий Lu зависит от плотности лучистого потока тепла, который определяется температурой генератора излучения $t_и$ и расстоянием h между ним и сушимым телом (см. рис. 105).

Критерий Lu для глины лежит в пределах от 0,01 до 0,13. Это указывает на то, что распространение вещества значительно отстает от распространения тепла. Для песка мы наблюдаем обратную картину. Критерий Lu здесь больше единицы ($1 < \mathrm{Lu} < 5$), и следовательно, перенос вещества опережает перенос тепла. Поле температур

(поле удельных теплосодержаний) сдвинуто по фазе по отношению к полю удельных массосодержаний.

Аналогичную картину мы имеем при сушке древесины (рис. 106). До точки насыщения волокна критерий Lu является величиной постоянной. При сушке древесины нагретым воздухом критерий Lu значительно меньше ($0{,}04 < Lu < 0{,}09$), чем во время сушки инфракрас-

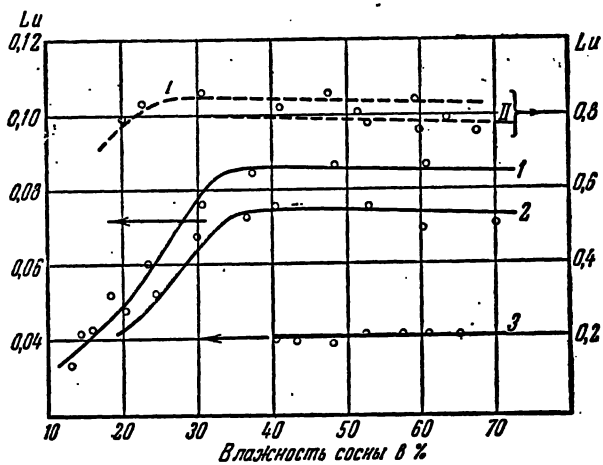


Рис. 106. Зависимость критерия Lu для древесины (сосны) от влажности и режима при сушке разными методами (экспериментальные данные П. Д. Лебедева).

Режим сушки:

кривая *I*— $t_и$=270° С, v=0 *м/сек*,
кривая *II*— $t_и$=190° С, v=0 *м/сек*,
кривая *1*— $t_с$=115° С, v=1,6 *м/сек*,
кривая *2*— $t_с$= 80° С, v=1,6 *м/сек*,
кривая *3*— $t_с$= 60° С, v=1,6 *м/сек*.

Условные обозначения: ——— сушка нагретым воздухом, — — — сушка термоизлучением.

ными лучами ($Lu \approx 0{,}8$). Следовательно, при сушке инфракрасными лучами коэффициент k увеличивается в 10—20 раз.

Коэффициент потенциалопроводности вещества $k = aLu$ можно определить по коэффициенту температуропроводности a, так как последний мало зависит от режима сушки и определяется без особого труда.

Аналитические решения

Для некоторых простейших случаев процессов сушки система дифференциальных уравнений тепломассообмена может быть решена до конца.

Если критерий фазового превращения $\mathcal{E}$ равен нулю, то наше дифференциальное уравнение превращается в обычное классическое

уравнение теплопроводности. При дополнительных условиях (6.2) и (6.3) решение этого уравнения имеет вид

$$\frac{t(x,\tau)-t_0}{t_м-t_0}=1-\sum_{n=1}^{\infty}A_n\cos\mu_n\frac{x}{R}\exp(-\mu_n^2\,\mathrm{Fo}),\qquad(6.17)$$

где $t_м=t_0-\frac{\rho m}{\alpha}$ — температура мокрого термометра; A_n — начальные тепловые амплитуды, определяемые соотношением

$$A_n=\frac{2\sin\mu_n}{\mu_n+\sin\mu_n\cos\mu_n}=(-1)^{n+1}\frac{2\mathrm{Bi}\sqrt{\mathrm{Bi}^2+\mu_n^2}}{\mu_n(\mathrm{Bi}^2+\mathrm{Bi}+\mu_n^2)};\qquad(6.18)$$

μ_n — характеристические числа, определяемые из характеристического уравнения

$$\operatorname{ctg}\mu=\frac{1}{\mathrm{Bi}}\mu.\qquad(6.19)$$

По своей форме решение (6.17) совпадает с решением для нагревания сухой пластины (теплообмен без массообмена), но только вместо температуры среды сюда входит температура мокрого термометра $t_м$. Задача о нагревании влажного тела с постоянной интенсивностью испарения на его поверхности сводится к задаче о нагревании сухого тела.

Замена t_0 на $t_м$ непосредственно вытекает из граничного условия (6.3), которое можно написать так:

$$-\lambda\frac{\partial t(R,\tau)}{\partial x}+\alpha\left[\left(t_0-\frac{\rho m}{\alpha}\right)-t(R,\tau)\right]=0.$$

Характеристические числа μ_n и коэффициенты A_n являются функциями критерия Био и определяются из соответствующих таблиц или графиков *).

Характеристическое число μ_1 приближенно можно определить по формуле

$$\frac{1}{\mu_1^2}=\frac{4}{\pi^2}\left(1+\frac{2{,}24}{\mathrm{Bi}^{1{,}02}}\right).\qquad(6.20)$$

При малых значениях Био ($\mathrm{Bi}<0{,}1$) все члены ряда (6.17) по сравнению с первым очень малы: $\mu_n\to(n-1)\pi$, а $A_n\to 0$ за исключением коэффициента A_1, который равен единице. При малых значениях μ_1 $\operatorname{tg}\mu_1$ можно заменить через μ_1. Тогда из характеристического уравнения (6.19) получим:

$$\mu_1^2=\mathrm{Bi},$$

*) Такие таблицы и графики приведены в книге А. В. Лыкова, Теория теплопроводности, М.—Л., 1952.

и решение (6.17) превращается в следующее:

$$\frac{t(x, \tau)-t_0}{t_м-t_0}=1-\cos\sqrt{\mathrm{Bi}}\,\frac{x}{R}\exp(-\mathrm{Bi}\,\mathrm{Fo}). \qquad (6.21)$$

Аналогичные решения для шара и цилиндра можно найти в учебниках по теории теплопроводности. При этом температуру среды мы опять-таки должны повсюду заменить на температуру мокрого термометра.

При сушке небольших образцов даже через небольшой промежуток времени (от 5 до 10 мин.) критерий Фурье Fo достигает больших значений. Стационарное температурное состояние, при котором температура тела во всех точках постоянна и равна температуре мокрого термометра, наступает довольно быстро. В этом случае дифференциальное уравнение массообмена превращается в обычное уравнение теплопроводности

$$\frac{\partial u}{\partial \tau}=k\nabla^2 u. \qquad (6.22)$$

Решение этого дифференциального уравнения при граничных условиях (6.3) можно также найти в учебниках по теплопроводности.

Решение для неограниченной пластины имеет, например, такой вид:

$$\frac{u_0-u(x, \tau)}{u_0-u_p}=\mathrm{Ki}'\left[\mathrm{Fo}'-\frac{1}{6}\left(1-3\frac{x^2}{R^2}\right)+\right.$$
$$\left.+\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\frac{2}{\mu_n^2}\cos\mu_n\frac{x}{R}\exp(-\mu_n^2\mathrm{Fo}')\right], \qquad (6.23)$$

где Ki' и Fo' суть соответственно критерии Фурье и Кирпичева для переноса вещества, $\mu_n=n\pi$ — характеристические числа.

С увеличением времени, точнее критерия Fo', члены ряда в выражении (6.23) быстро уменьшаются и при значении $\mathrm{Fo}'>0{,}54$ становятся ничтожно малыми по сравнению с двумя первыми членами (6.23). Начиная с этого момента, удельное массосодержание в любой точке пластины будет линейной функцией времени, а распределение массосодержания по толщине пластины будет описываться параболой, т. е. будет наблюдаться квазистационарный режим:

$$\frac{u_0-u(x, \tau)}{u_0-u_p}=\mathrm{Ki}'\left[\mathrm{Fo}'-\frac{1}{6}\left(1-\frac{3x^2}{R^2}\right)\right] \qquad (6.24)$$
при $\mathrm{Fo}'>0{,}54$.

Для малых значений Fo' решение можно получить в другом виде:

$$\frac{u_0-u(x, \tau)}{u_0-u_p}=2\mathrm{Ki}'\sqrt{\mathrm{Fo}'}\sum_{n=1}^{\infty}\left(\mathrm{ierfc}\frac{(2n-1)-\frac{x}{R}}{2\sqrt{\mathrm{Fo}'}}+\mathrm{ierfc}\frac{(2n-1)+\frac{x}{R}}{2\sqrt{\mathrm{Fo}'}}\right), \qquad (6.25)$$

где

$$\text{ierfc}\, Z = \int_Z^\infty \text{erfc}\, \xi\, d\xi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-Z^2} - Z\, \text{erfc}\, Z.$$

Функция $\text{ierfc}\, Z$ табулирована, поэтому ее значение можно легко получить для любого аргумента *). Среднее (интегральное) удельное массосодержание для неограниченной пластины равно:

$$w = u_{\text{ср}} = \frac{1}{R} \int_0^R u(x, \tau)\, dx = u_0 - \frac{m\tau}{R\gamma_0}.$$

В критериальной форме полученное соотношение можно написать так:

$$\frac{w - u_p}{u_0 - u_p} = 1 - \text{Ki}'\text{Fo}; \qquad (6.26)$$

эта зависимость между средней влажностью w и временем τ известна в сушильной технике под названием уравнения кинетики сушки. Кривая сушки с начала процесса сушки имеет прямолинейный ход, что непосредственно следует из граничного условия, когда интенсивность сушки постоянна.

Относительная (безразмерная) скорость сушки будет величиной постоянной и равной

$$\frac{1}{(u_0 - u_p)} \frac{dw}{d\text{Fo}'} = \text{Ki}'.$$

Конец первого периода сушки с постоянной скоростью характеризуется некоторой критической влажностью, начиная с которой скорость сушки $\frac{dw}{d\tau}$ уменьшается. Критическая влажность равна:

$$w_{\text{к}} = u_{\text{к}} + \frac{mR}{3k\gamma_0}$$

или в критериальной форме:

$$E_{\text{к}} = \frac{w_{\text{к}} - u_p}{u_0 - u_p} = \frac{u_{\text{к}} - u_p}{u_0 - u_p} + \frac{1}{3}\text{Ki}', \qquad (6.27)$$

где $u_{\text{к}}$ — удельное массосодержание на поверхности тела, соответствующее критической влажности.

Аналогичные выражения для шара и цилиндра можно написать так:

$$E_{\text{к}} = E_{\text{п. к}} + \frac{1}{\Gamma}\text{Ki}', \qquad (6.28)$$

где

$$E_{\text{п. к}} = \frac{u_{\text{к}} - u_p}{u_0 - u_p}$$

*) См. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, М. — Л., 1952.

и Γ — постоянный числовой коэффициент. Для шара $\Gamma = 5$, для неограниченного цилиндра $\Gamma = 4$.

Из соотношений (6.27) и (6.28) следует, что относительная критическая влажность зависит от критерия Кирпичева и, стало быть, от размеров тела. Для тел с малой удельной поверхностью критическая влажность может быть больше начальной влажности. В этом случае на кривой сушки участок, соответствующий периоду постоянной скорости, отсутствует, и поэтому скорость сушки уменьшается с самого начала (период падающей скорости).

Если исключить из рассмотрения малые значения Fo', то поле температур при условии $\mathrm{Lu} \ll 1$ ($\mathrm{Fo} \gg \mathrm{Fo}'$) будет стационарным. Тогда при конечном значении критерия фазового превращения ($0 < \mathcal{E} < 1$) дифференциальное уравнение теплопроводности будет иметь вид

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \nabla^2 t + \mathcal{E} \frac{\rho}{c} \frac{\partial u}{\partial \tau}. \qquad (6.29)$$

Для квазистационарного поля удельных массосодержаний ($\mathrm{Fo}' > 0{,}54$) величина $\frac{\partial u}{\partial t}$ равна:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{-m}{R_\Gamma \gamma_0},$$

где R_Γ — отношение объема тела к его поверхности (так называемый гидравлический радиус для неограниченной пластины, равный половине ее толщины).

В этом случае решение дифференциального уравнения (6.29) для неограниченной пластины имеет вид

$$\frac{t(x, \tau) - t_0}{t_м - t_0} = 1 - \frac{1}{2} \mathcal{E}\,\mathrm{LuKi'Ko}\left(1 - \frac{x^2}{R^2} + \frac{2}{\mathrm{Bi}}\right) - \sum_{n=1}^{\infty}\left(1 - \frac{1}{\mu_n^2}\mathcal{E}\,\mathrm{LuKi'Ko}\right) A_n \cos \mu_n \frac{x}{R} \exp\left(-\mu_n^2 \mathrm{Fo}\right), \qquad (6.30)$$

где μ_n и A_n определяются соотношениями (6.19) и (6.18).

При значении $\mathrm{Fo} > 0{,}1$ решение (6.30) упрощается и тогда из него получается формула (6.10), рассмотренная нами выше.

Таким образом, критерий фазового превращения можно легко определить по перепаду температуры в теле.

б) Период падающей скорости

Краевые условия тепло- и массообмена в периоде сушки с падающей скоростью отличаются от краевых условий первого периода с постоянной скоростью. В отличие от равномерного распределения температуры и массосодержания, характерных для первого периода,

в этом периоде имеет место параболический закон распределения, наступающий к концу первого периода.

При $\tau = 0$ имеем:

$$\left.\begin{aligned} u &= u_{\text{ц}} - \left(\frac{x}{R}\right)^2 (u_{\text{ц}} - u_{\text{п}}), \\ t &= t_{\text{ц}} + \left(\frac{x}{R}\right)^2 (t_{\text{п}} - t_{\text{ц}}). \end{aligned}\right\} \tag{6.31}$$

В опытах определяется среднее удельное массосодержание поглощенного вещества в теле w. В начале периода падающей скорости его обычно называют критическим удельным массосодержанием или критической влажностью $w_{\text{к}}$. Эта влажность определяется формулой

$$w_{\text{к}} = \frac{1}{3}(2u_{\text{ц}} + u_{\text{п}}) = u_{\text{п}} + \frac{mR}{3k\gamma_0}. \tag{6.32}$$

Отсюда видно, что критическая влажность тела больше его влажности на поверхности на некоторую величину, пропорциональную критерию Кирпичева [см. соотношение (6.4)]. Граничные условия (6.3) остаются справедливыми и для этого случая, но интенсивность испарения m в отличие от первого периода не остается постоянной, а по мере сушки непрерывно уменьшается. В данном случае величина испарения будет равна:

$$m = \beta_u \gamma_0 (u_{\text{п}} - u_p), \tag{6.33}$$

где β_u есть коэффициент массообмена, отнесенный к разности удельных массосодержаний.

Коэффициент β_u является аналогом коэффициента теплообмена α_{I}, определяемого из соотношения

$$q = \alpha \Delta t = \frac{\alpha}{c\gamma_0} \gamma_0 \Delta I = \alpha_{\text{I}} \gamma_0 \Delta I, \tag{6.34}$$

где $\alpha_{\text{I}} = \frac{\alpha}{c\gamma_0}$ — коэффициент теплообмена, отнесенный к разности удельных теплосодержаний.

Из граничных условий (6.3) получаем следующий критерий Био (Bi′) для переноса вещества:

$$\text{Bi}' = \frac{\beta_u}{k} R,$$

в то время как тепловой критерий Био можно написать так

$$\text{Bi} = \frac{\alpha}{\lambda} R = \frac{\alpha_{\text{I}}}{a} R.$$

Критерий Bi′ характеризует связь между внешним и внутренним переносом вещества. Если $\text{Bi}' \to \infty$ (практически $\text{Bi}' > 100$), то процесс сушки определяется только внутренним переносом; если же

$Bi' \to 0$ ($Bi' < 0{,}1$), то скорость сушки зависит от внешнего массообмена. В промежуточной области ($0{,}1 < Bi < 100$) поле массосодержаний можно определить, решая краевую задачу для случая, когда скорость сушки зависит от внешнего и внутреннего массообмена.

Коэффициент массообмена зависит от влажности на поверхности тела $u_п$ и, следовательно, от режима сушки. По данным П. С. Сер-

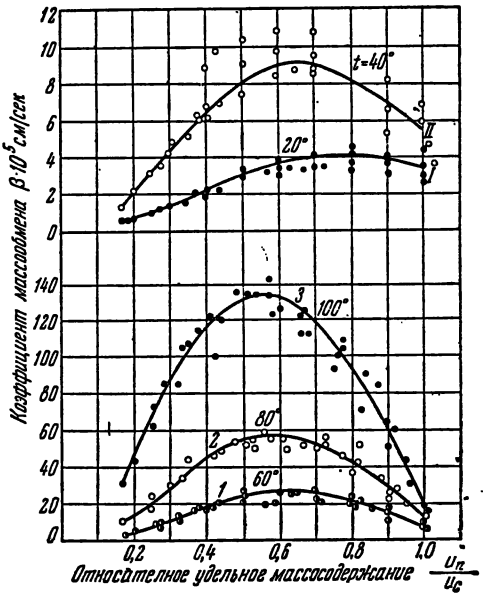


Рис. 107. Изменение коэффициента массообмена в процессе сушки древесины (естественная конвекция) при различных температурах воздуха.

Условные обозначения:
1 — 60° С, *2* — 80° С, *3* — 100° С; *I* — 20° С, *II* — 40° С.

говского коэффициент β_u древесины в зависимости от $\frac{u_п}{u_с}$ изменяется по некоторой кривой, имеющей максимум (рис. 107). Основное влияние на коэффициент β_u оказывают температура и скорость движения воздуха.

Аналитическое решение системы дифференциальных уравнений при данных краевых условиях имеет сложный вид. Поле температур и поле удельных массосодержаний определяются критериальными уравнениями

$$\vartheta = \frac{t - t_0}{t_с - t_0} = f\left(\vartheta_к,\ Fo,\ Bi,\ Lu,\ \mathscr{E},\ Ko,\ Pn,\ \frac{x}{R}\right), \qquad (6.35)$$

$$E = \frac{u - u_p}{u_п - u_p} = F\left(E_к,\ Fo',\ Bi',\ Lu,\ \mathscr{E},\ Ko,\ Pn,\ \frac{x}{R}\right), \qquad (6.36)$$

где $\vartheta_к = \dfrac{t_п - t_0}{t_c - t_0}$ — параметрический критерий поля температур; $t_п$ — температура поверхности тела (в критической точке $t_п = t_м$); $E = \dfrac{u_п - u_p}{u_0 - u_p}$ — параметрический критерий поля удельных массосодержаний, причем $u_п$ есть удельное массосодержание на поверхности тела в критической точке.

Количество независимых критериев в аналитических решениях (6.35) и (6.36) значительно меньше, так как критерии Рп, Ко, Bi, Bi′ связаны друг с другом определенными соотношениями вида (6.9) и (6.10). При сушке нагретым воздухом критерий Поснова мал, так что в первом приближении можно положить Рп = 0. В случае сушки инфракрасными лучами или токами высокой частоты критерий Поснова является основным критерием, определяющим процесс сушки.

Аналитические решения

При некоторых упрощающих предположениях соотношения (6.35) и (6.36) могут быть получены аналитически. Сначала вместо параболического распределения влажности и температуры примем равномерное распределение:

$$u(x, 0) = u_0, \quad t(x, 0) = t_м. \tag{6.37}$$

Предположим для простоты, что $\delta = 0$. Тогда решения системы дифференциальных уравнений тепло- и массообмена будут иметь такой вид:

$$\vartheta = \frac{t(x, \tau) - t_м}{t_c - t_м} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \left(1 + \frac{\varphi_n}{\psi_n}\right) \cos \mu_n \frac{x}{R} \exp\left(-\mu_n^2 \mathrm{Fo}\right) -$$

$$- \sum_{n=1}^{\infty} A'_n \mathrm{Ko} \left(\frac{\varepsilon \mathrm{Lu}}{1 - \mathrm{Lu}} \cos \mu'_n \frac{x}{R} + \frac{\varphi'_n}{\psi'_n} \cos \sqrt{\mathrm{Lu}}\, \mu'_n \frac{x}{R}\right) \exp\left(-\mu'^2_n \mathrm{Fo}'\right), \tag{6.38}$$

$$E = \frac{u_0 - u(x, \tau)}{u_0 - u_p} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A'_n \cos \mu'_n \frac{x}{R} \exp\left(-\mu'^2_n \mathrm{Fo}'\right), \tag{6.39}$$

где

$$\varphi_n = \mathrm{Ko}\left[\frac{\mathrm{Bi}'}{\mathrm{Bi}} \sqrt{\mathrm{Lu}} \left(1 - \varepsilon + \frac{\varepsilon}{1 - \mathrm{Lu}}\right) \mu_n \sin \frac{\mu_n}{\sqrt{\mathrm{Lu}}} - \frac{\varepsilon \mathrm{Lu}\, \mathrm{Bi}'}{1 - \mathrm{Lu}} \cos \frac{\mu_n}{\sqrt{\mathrm{Lu}}}\right],$$

$$\psi_n = \mathrm{Bi}' \cos \frac{\mu_n}{\sqrt{\mathrm{Lu}}} - \frac{\mu_n}{\sqrt{\mathrm{Lu}}} \sin \frac{\mu_n}{\sqrt{\mathrm{Lu}}},$$

$$\varphi'_n = \mathrm{Lu}\left[\mu'_n \left(1 - \varepsilon + \frac{\varepsilon}{1 - \mathrm{Lu}}\right) \sin \mu'_n - \frac{\varepsilon \mathrm{Bi}}{1 - \mathrm{Lu}} \cos \mu'_n\right],$$

$$\psi'_n = \mathrm{Bi} \cos \sqrt{\mathrm{Lu}}\, \mu'_n - \sqrt{\mathrm{Lu}}\, \mu'_n \sin \sqrt{\mathrm{Lu}}\, \mu'_n,$$

μ_n и μ_n' — корни следующих характеристических уравнений:

$$\operatorname{ctg}\mu = \frac{1}{\mathrm{Bi}}\mu,$$

$$\operatorname{ctg}\mu' = \frac{1}{\mathrm{Bi}'}\mu'.$$

Начальные тепловые амплитуды A_n и A_n' определяются по обычным классическим соотношениям.

Решение (6.39) для поля удельного массосодержания аналогично классическому решению для поля температуры в задаче о теплопроводности тел.

Решение (6.38) состоит из суммы двух рядов. Первый из них учитывает влияние поверхностного испарения, а второй — влияние внутреннего испарения на температурное поле неограниченной пластины, не имеющей источников тепла.

Если критерий $\mathcal{E} = 0$, то испарение происходит только на поверхности, и решение (6.38) примет вид

$$\vartheta = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \left[1 + \frac{\mathrm{Bi}'\,\mathrm{Ko}\sqrt{\mathrm{Lu}}\,\mu_n \sin\frac{\mu_n}{\sqrt{\mathrm{Lu}}}}{\mathrm{Bi}\left(\mathrm{Bi}'\cos\frac{\mu_n}{\sqrt{\mathrm{Lu}}} - \frac{\mu_n}{\sqrt{\mathrm{Lu}}}\sin\frac{\mu_n}{\sqrt{\mathrm{Lu}}}\right)} \right] \cos\mu_n\frac{x}{R}\exp\left(-\mu_n^2\,\mathrm{Fo}\right) -$$

$$- \sum_{n=1}^{\infty} \frac{A_n'\mathrm{Ko}\,\mathrm{Lu}\,\mu_n' \sin\mu_n' \cos\sqrt{\mathrm{Lu}}\,\mu_n'\frac{x}{R}}{\mathrm{Bi}\cos\sqrt{\mathrm{Lu}}\,\mu_n' - \sqrt{\mathrm{Lu}}\,\mu_n'\sin\sqrt{\mathrm{Lu}}\,\mu_n'} \exp\left(-\mu_n'^2\,\mathrm{Fo}'\right). \quad (6.40)$$

Когда массообмена нет, т. е. $\mathrm{Ko} = 0$, решение (6.40) превращается в обычное классическое решение.

Рассмотрим теперь более общий случай, когда термоградиентный коэффициент δ отличен от нуля. Предыдущие решения были получены нами методом преобразования Лапласа. В критериальной форме они могут быть написаны таким образом:

$$\vartheta = \frac{t(x,\tau) - t_м}{t_0 - t_м} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} 2\,\frac{\varphi_n\left(\frac{x}{R}\right)}{\mu_n\psi_n}\exp\left[-\mu_n^2\,\mathrm{Fo}\right], \quad (6.41)$$

$$E = \frac{u_0 - u(x,\tau)}{u_0 - u_р} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} 2\,\frac{\varphi_n'\left(\frac{x}{R}\right)}{\mu_n\psi_n}\exp\left[-\mu_n^2\,\mathrm{Fo}\right], \quad (6.42)$$

где ν_i — некоторые коэффициенты ($i = 1, 2$), определяемые соотношением

$$\nu_i^2 = \frac{1}{2}\left[\left(1 + \mathcal{E}\,\mathrm{Ko}\,\mathrm{Pn} + \frac{1}{\mathrm{Lu}}\right) + (-1)^i\sqrt{\left(1 + \mathcal{E}\,\mathrm{Ko}\,\mathrm{Pn} + \frac{1}{\mathrm{Lu}}\right)^2 - \frac{4}{\mathrm{Lu}}}\right].$$

Далее имеем:

$$\varphi_n\left(\frac{x}{R}\right) = [M_{n2} + \mathcal{E}\,\mathrm{Ko}\,(N_{n2} - K_1 M_{n2})]\cos\nu_1\mu_n\frac{x}{R} - [M_{n1} + \mathcal{E}\,\mathrm{Ko}(N_{n1} - K_1 M_{n1})]\cos\nu_2\mu_n\frac{x}{R},$$

$$\varphi_n'\left(\frac{x}{R}\right) = \left(\frac{1}{\mathcal{E}\,\mathrm{Ko}}M_{n1} + N_{n1} - K_1 M_{n1}\right)(1-\nu_2^2)\cos\nu_2\mu_n\frac{x}{R} - \left(\frac{1}{\mathcal{E}\,\mathrm{Ko}}M_{n2} + N_{n2} - K_1 M_{n2}\right)(1-\nu_1^2)\cos\nu_1\mu_n\frac{x}{R},$$

$$\psi_n = \nu_1 A_{n1} M_{n2} + \nu_2 B_{n2} N_{n1} - \nu_2 A_{n2} M_{n1} - \nu_1 B_{n1} N_{n2},$$

$$A_{ni} = \left[1 + \frac{1}{\mathrm{Bi}} + (1-\nu_i^2)K_1\right]\sin\nu_i\mu_n + \frac{\nu_i\mu_n}{\mathrm{Bi}}\cos\nu_i\mu_n$$

$$B_{ni} = (1-\nu_i^2)\sin\nu_i\mu_n + \frac{(1-\nu_i^2) + \mathcal{E}\,\mathrm{Ko}\,\mathrm{Pn}}{\mathrm{Bi}'}(\sin\nu_i\mu_n + \nu_i\mu_n\cos\nu_i\mu_n), \tag{6.43}$$

где μ_n — корни характеристического уравнения

$$M_1 N_2 = N_1 M_2, \tag{6.44}$$

$$N_i = [1 + (1-\nu_i^2)K_1]\cos\nu_i\mu - \frac{\nu_i\mu}{\mathrm{Bi}}\sin\nu_i\mu,$$

$$M_i = (1-\nu_i^2)\cos\nu_i\mu - [(1-\nu_i^2) + \mathcal{E}\,\mathrm{Ko}\,\mathrm{Pn}]\frac{\nu_i\mu}{\mathrm{Bi}'}\sin\nu_i\mu,$$

$$K_1 = \frac{1-\mathcal{E}}{\mathcal{E}}\,\mathrm{Lu}\,\frac{\mathrm{Bi}'}{\mathrm{Bi}}$$ — комплексный критерий.

Из формул (6.42) и (6.43) следует, что основными параметрами являются: 1) коэффициенты ν_1 и ν_2, 2) комплексные критерии $\mathcal{E}\,\mathrm{Ko}\,\mathrm{Pn}$ и K_1, 3) критерий $\frac{\mathrm{Bi}'}{\mathrm{Pn}}$. Коэффициенты ν_1 и ν_2 являются функциями Lu и $\mathcal{E}\,\mathrm{Ko}\,\mathrm{Pn}$.

Комплексный критерий $\mathcal{E}\,\mathrm{Ko}\,\mathrm{Pn}$ определяет собой отношение удельного содержания жидкости, испарившейся внутри тела, к удельной теплоемкости тела, измеренной в одних и тех же относительных единицах. Иначе говоря,

$$\mathcal{E}\,\mathrm{Pn}\,\mathrm{Ko} = \frac{\varepsilon\rho\delta}{\bar{c}} = \varepsilon\rho\,\frac{e}{\bar{c}}\left(\frac{\partial\theta}{\partial T}\right)_u.$$

Этот комплексный критерий изменяется в пределах от нуля до двух.

В табл. 19 приведены значения коэффициентов ν_1 и ν_2 в зависимости от критериев Lu и $\mathcal{E}\,\mathrm{Pn}\,\mathrm{Ko}$.

Таблица 19

Коэффициенты ν_1 и ν_2 в зависимости от критерия Lu и критерия $\mathcal{E}$KoPп

$\mathcal{E}$KoPп \ Lu		0	0,01	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,2
0	ν_1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ν_2	∞	10,0000	7,0711	5,0000	4,0825	3,5355	3,1623	2,2361
0,1	ν_1	1	0,9995	0,9990	0,9979	0,9968	0,9957	0,9945	0,9878
	ν_2	∞	10,0050	7,0782	5,0104	4,0955	3,5508	3,1798	2,2636
0,2	ν_1	1	0,9990	0,9980	0,9959	0,9937	0,9914	0,9891	0,9762
	ν_2	∞	10,0100	7,0854	5,0208	4,1084	3,5660	3,1971	2,2907
0,3	ν_1	1	0,9985	0,9969	0,9938	0,9906	0,9873	0,9838	0,9651
	ν_2	∞	10,0150	7,0926	5,0311	4,1213	3,5812	3,2143	2,3170
0,4	ν_1	1	0,9980	0,9960	0,9918	0,9875	0,9831	0,9786	0,9544
	ν_2	∞	10,0201	7,0998	5,0414	4,1341	3,5963	3,2314	2,3428
0,5	ν_1	1	0,9975	0,9949	0,9897	0,9845	0,9791	0,9735	0,9440
	ν_2	∞	10,0251	7,1070	5,0517	4,1469	3,6113	3,2484	2,3681
0,6	ν_1	1	0,9970	0,9939	0,9877	0,9815	0,9750	0,9684	0,9344
	ν_2	∞	10,0301	7,1141	5,0620	4,1597	3,6262	3,2652	2,3931
0,7	ν_1	1	0,9965	0,9929	0,9858	0,9784	0,9710	0,9635	0,9250
	ν_2	∞	10,0352	7,1213	5,0722	4,1724	3,6410	3,2820	2,4175
0,8	ν_1	1	0,9960	0,9919	0,9838	0,9754	0,9671	0,9587	0,9158
	ν_2	∞	10,0403	7,1285	5,0825	4,1850	3,6557	3,2986	2,4415
0,9	ν_1	1	0,9955	0,9909	0,9818	0,9725	0,9632	0,9539	0,9071
	ν_2	∞	10,0453	7,1356	5,0927	4,1977	3,6704	3,3151	2,4652
1,0	ν_1	1	0,9950	0,9899	0,9798	0,9696	0,9595	0,9492	0,8986
	ν_2	∞	10,0503	7,1428	5,1029	4,2102	3,6850	3,3315	2,4884

Продолжение таблицы 19

$\varepsilon_{Ko Pn}$ \ Lu		0	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
0	ν_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ν_2	∞	1,5811	1,2910	1,1180	1,0000	0,7071	0,5000	0,4083	0,3536
0,1	ν_1	1	0,9694	0,9415	0,9020	0,8543	0,6526	0,4706	0,3863	0,3352
	ν_2	∞	1,6310	1,3712	1,2395	1,1705	1,0836	1,0623	1,0571	1,0548
0,2	ν_1	1	0,9431	0,9004	0,8511	0,8011	0,6150	0,4472	0,3680	0,3198
	ν_2	∞	1,6764	1,4339	1,3136	1,2483	1,1496	1,1180	1,1097	1,1058
0,3	ν_1	1	0,9200	0,8677	0,8137	0,7630	0,5858	0,4276	0,3523	0,3062
	ν_2	∞	1,7185	1,4879	1,3740	1,3107	1,2069	1,1693	1,1587	1,1544
0,4	ν_1	1	0,8993	0,8402	0,7835	0,7326	0,5617	0,4108	0,3389	0,2949
	ν_2	∞	1,7582	1,5365	1,4269	1,3650	1,2587	1,2171	1,2049	1,1992
0,5	ν_1	1	0,8803	0,8167	0,7580	0,7071	0,5409	0,3960	0,3267	0,2846
	ν_2	∞	1,7953	1,5811	1,4750	1,4142	1,3067	1,2622	1,2487	1,2424
0,6	ν_1	1	0,8632	0,7955	0,7358	0,6851	0,5233	0,3831	0,3162	0,2753
	ν_2	∞	1,8316	1,6229	1,5193	1,4597	1,3513	1,3050	1,2910	1,2842
0,7	ν_1	1	0,8473	0,7766	0,7162	0,6657	0,5073	0,3714	0,3066	0,2670
	ν_2	∞	1,8660	1,6624	1,5611	1,5023	1,3938	1,3461	1,3314	1,3243
0,8	ν_1	1	0,8325	0,7594	0,6985	0,6482	0,4931	0,3609	0,2979	0,2594
	ν_2	∞	1,8992	1,7000	1,6007	1,5427	1,4342	1,3856	1,3704	1,3629
0,9	ν_1	1	0,8187	0,7437	0,6824	0,6324	0,4801	0,3512	0,2900	0,2525
	ν_2	∞	1,9312	1,7360	1,6384	1,5811	1,4730	1,4236	1,4080	1,4004
1,0	ν_1	1	0,8057	0,7292	0,6676	0,6180	0,4682	0,3423	0,2826	0,2461
	ν_2	∞	1,9623	1,7706	1,6746	1,6181	1,5102	1,4604	1,4446	1,4368

Продолжение таблицы 19

εKoPn \ Lu		0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	80,0	100
0	ν_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ν_2	∞	0,3162	0,2236	0,1825	0,1581	0,1414	0,1292	0,1118	0,1000
0,1	ν_1	1	0,3002	0,2127	0,1737	0,1506	0,1347	0,1230	0,1066	0,0954
	ν_2	∞	1,0535	1,0510	1,0503	1,0499	1,0497	1,0495	1,0493	1,0492
0,2	ν_1	1	0,2865	0,2034	0,1661	0,1439	0,1288	0,1179	0,1020	0,0911
	ν_2	∞	1,1036	1,0994	1,0981	1,0974	1,0970	1,0967	1,0964	1,0962
0,3	ν_1	1	0,2748	1,1952	0,1595	0,1384	0,1239	0,1131	0,0980	0,0875
	ν_2	∞	1,1509	0,1454	1,1436	1,1427	1,1422	1,1419	1,1415	1,1412
0,4	ν_1	1	0,2645	0,1880	0,1538	0,1332	0,1194	0,1091	0,0943	0,0843
	ν_2	∞	1,1958	1,1894	1,1873	1,1863	1,1857	1,1852	1,1847	1,1845
0,5	ν_1	1	0,2556	0,1817	0,1488	0,1285	0,1153	0,1054	0,0909	0,0817
	ν_2	∞	1,2388	1,2318	1,2293	1,2282	1,2275	1,2270	1,2265	1,2261
0,6	ν_1	1	0,2470	0,1758	0,1437	0,1247	0,1116	0,1020	0,0883	0,0791
	ν_2	∞	1,2802	1,2724	1,2699	1,2686	1,2679	1,2674	1,2668	2,2663
0,7	ν_1	1	0,2396	0,1704	0,1394	0,1208	0,1082	0,0990	0,0854	0,0765
	ν_2	∞	1,3201	1,3118	1,3091	1,3078	1,3070	1,3065	1,3058	1,3054
0,8	ν_1	1	0,2328	0,1657	0,1355	0,1174	0,1051	0,0962	0,0831	0,0745
	ν_2	∞	1,3586	1,3500	1,3472	1,3458	1,3450	1,3444	1,3437	1,3433
0,9	ν_1	1	0,2265	0,1612	0,1319	0,1145	0,1022	0,0935	0,0810	0,0725
	ν_2	∞	1,3960	1,3870	1,3841	1,3827	1,3819	1,3812	1,3805	1,3801
1,0	ν_1	1	0,2208	0,1572	0,1285	0,1114	0,0998	0,0911	0,0791	0,0707
	ν_2	∞	1,4322	1,4231	1,4201	1,4187	1,4177	1,4172	1,4164	1,4160

Из табл. 19 видно, что коэффициент ν_1 изменяется с изменением критерия $\mathcal{E}\,Pn\,Ko$ и критерия Lu незначительно. При значениях критерия $Lu > 1$ коэффициент ν_1 уменьшается и стремится к нулю. При $Lu = 0$ коэффициент $\nu_1 = 1$.

Если перенос влаги происходит в виде пара ($\mathcal{E} = 1$), то в обычных диапазонах изменений Lu и $\mathcal{E}\,Pn\,Ko$ основное влияние на поля удельных массосодержаний и температур оказывает критерий

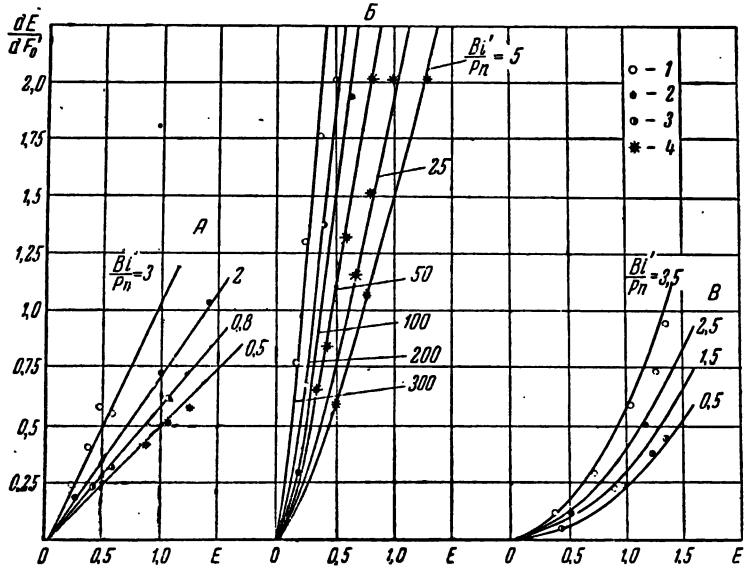


Рис. 108. Относительная (безразмерная) скорость сушки $\frac{dE}{dFo'}$ в зависимости от относительной удаляемой влажности E при разных значениях отношения $\frac{Bi'}{Pn}$ для песка (*А*), глины (*Б*) и древесины (сосна) (*В*) по экспериментальным данным П. Д. Лебедева и А. А. Лисенкова [41], [45]. Условные обозначения: *1*—сушка в поле высокой частоты, *2*—сушка инфракрасными лучами, *3*—нагретым воздухом, *4*—контактная сушка.

$\frac{Bi'}{Pn}$, который изменяется в широких пределах от нуля до ∞. Проверка этого вывода в опытах по сушке влажных тел представляет значительный интерес.

Экспериментальные кривые, получаемые в опытах по сушке тел, дают зависимость между средней влажностью тел w и временем сушки τ (кривые кинетики сушки). Из этих кривых могут быть получены как скорость сушки $\frac{dw}{d\tau}$, так и влажность ($w - u_p$), удаляемая из данного тела.

Средняя относительная влажность E, удаляемая из тела в процессе сушки, будет равна:

$$E = \frac{w - u_p}{w_к - u_p}, \tag{6.45}$$

где $w_к$ — критическая влажность, а w — средняя влажность тела. Средняя влажность тела, имеющего вид неограниченной пластины, равна:

$$w = \frac{1}{R}\int_0^R u(x, \tau)\,dx.$$

На рис. 108 приведена зависимость между относительной скоростью сушки $\frac{dE}{d\,\mathrm{Fo}'}$ и относительной влажностью E при разных отношениях критериев $\frac{\mathrm{Bi}'}{\mathrm{Pn}}$. Из рис. 108 видно, что все экспериментальные точки, полученные при разных методах сушки, группируются по безразмерному критерию $\frac{\mathrm{Bi}'}{\mathrm{Pn}}$. Можно отметить, что однозначная зависимость $\frac{dE}{d\,\mathrm{Fo}'}$ от E и $\frac{\mathrm{Bi}'}{\mathrm{Pn}}$ имеет место не только во втором периоде сушки с падающей скоростью, когда $E < 1$, но и в первом периоде сушки с постоянной скоростью, когда $E > 1$. Отсюда следует, что механизм переноса вещества при самых разнообразных методах сушки один и тот же.

Для применения аналитических решений к конкретным расчетам необходимо знать числовые значения коэффициентов переноса тепла и поглощенного вещества. Эти коэффициенты определяются специальными опытами, рассмотренными нами выше*). В некоторых случаях коэффициенты переноса поглощенного вещества k, δ и β могут быть определены из кривой кинетики сушки или увлажнения.

Рассмотрим этот случай на конкретном примере.

В процессе увлажнения (сорбции) термоградиентный коэффициент δ мал. Поэтому дифференциальное уравнение массообмена значительно упрощается и принимает вид

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = k\,\nabla^2 u.$$

Решение этого уравнения для неограниченной пластины дается формулой (6.39). Для тел сферической формы при граничных условиях

$$u(r, 0) = u_0,$$

$$-\frac{\partial u(R, \tau)}{\partial r} + \frac{\beta_u}{k}[u_p - u(R, \tau)] = 0,$$

$$\frac{\partial u(0, \tau)}{\partial r} = 0$$

*) См. гл. V.

мы находим следующее решение задачи переноса применительно к процессам сорбции:

$$\frac{u(R, \tau) - u_0}{u_p - u_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} A_n \frac{\sin \mu_n \frac{r}{R}}{\mu_n \frac{r}{R}} \exp(-\mu_n^2 \mathrm{Fo}'), \qquad (6.46)$$

где μ_n — корни характеристического уравнения

$$\operatorname{tg} \mu = -\frac{1}{\mathrm{Bi}'-1}\mu;$$

A_n — начальные амплитуды, определяемые соотношением

$$A_n = \frac{2(\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n)}{\mu_n - \sin \mu_n \cos \mu_n} = (-1)^{n+1} \frac{2\mathrm{Bi}' \sqrt{\mu_n^2 + (\mathrm{Bi}'-1)^2}}{\mu_n^2 + \mathrm{Bi}'^2 - \mathrm{Bi}'};$$

$\mathrm{Bi}' = \frac{\beta_u}{k} R$ — критерий Био для переноса вещества, где R — радиус шара.

В табл. 20 приведены два первых корня μ_1 и μ_2 в зависимости от критерия Bi′.

Среднюю влажность тела находим по соотношению

$$w = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 u(r, \tau)\, dr.$$

Уравнение кинетики сорбции будет иметь такой вид:

$$\frac{w - u_0}{u_p - u_0} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp(-\mu_n^2 \mathrm{Fo}'), \qquad (6.47)$$

где B_n — постоянные коэффициенты, однозначно зависящие от критерия Био:

$$B_n = \frac{6\,\mathrm{Bi}'^2}{\mu_n^2(\mu_n^2 + \mathrm{Bi}'^2 - \mathrm{Bi}')}.$$

Первый коэффициент B_1 приведен в табл. 20. Анализ уравнения (6.47) показывает, что этот бесконечный ряд быстро сходится. Только при очень малых значениях Fo′ несколько членов ряда, следующих за первым членом, будут величинами того же порядка малости, что и первый член. Так как

$$\mu_1 < \mu_2 < \mu_3 < \ldots < \mu_n,$$

то с увеличением времени сушки τ или иначе с увеличением Fo′ каждый последующий член ряда будет исчезающе малым по сравнению с предыдущим. Сумма же всего ряда будет отличаться от первого члена на очень малую величину. Поэтому, начиная с определенного промежутка времени, достаточно использовать только один первый

Таблица 20

Зависимость μ_1, μ_2 и коэффициента B_1 от критерия Био

Bi	μ_1	μ_2	$\frac{\mu_2}{\mu_1}$	B_1
∞	3,1416	6,2832	2,0000	0,6079
51,0	3,0801	6,1606	2,0001	0,6427
21,0	2,9930	5,9921	2,0020	0,6886
10,0	2,8363	5,7172	2,0157	0,7667
9,0	2,8044	5,6669	2,0207	0,7737
8,0	2,7654	5,6078	2,0278	0,7889
7,0	2,7165	5,5378	2,0386	0,8068
6,0	2,6537	5,4544	2,0554	0,8280
5,0	2,5704	5,3540	2,0829	0,8533
4,0	2,4557	5,2329	2,1309	0,8829
3,0	2,2889	5,0870	2,2225	0,9171
2,5	2,1746	5,0037	2,3010	0,9353
2,0	2,0288	4,9132	2,4217	0,9534
1,9	1,9947	4,8943	2,4537	0,9569
1,8	1,9586	4,8751	2,4891	0,9605
1,7	1,9203	4,8556	2,5286	0,9641
1,6	1,8798	4,8358	2,5725	0,9678
1,5	1,8366	4,8158	2,6221	0,9707
1,4	1,7906	4,7956	2,6783	0,9739
1,3	1,7414	4,7751	2,7306	0,9770
1,2	1,6887	4,7544	2,8154	0,9800
1,1	1,6320	4,7335	2,9004	0,9828
1,0	1,5708	4,7124	3,0000	0,9855
0,9	1,5044	4,6911	3,1183	0,9881
0,8	1,4320	4,6696	3,2469	0,9905
0,7	1,3525	4,6479	3,4365	0,9926
0,6	1,2644	4,6261	3,6587	0,9944
0,5	1,1656	4,6042	3,9483	0,9959
0,4	1,0528	4,5822	4,3524	0,9974
0,3	0,9208	4,5601	4,9523	0,9985
0,2	0,7593	4,5379	5,9764	0,9994
0,15	0,6609	4,5268	6,8494	0,9996
0,10	0,5423	4,5157	8,3269	0,9997
0,09	0,5150	4,5134	8,7639	1,0000
0,08	0,4860	4,5112	9,2823	1,0000
0,07	0,4551	4,5090	9,9077	
0,06	0,4217	4,5068	10,6872	
0,05	0,3854	4 5045	11,6879	
0,04	0,3450	4,5023	13,0501	
0,03	0,2991	4,5001	15,0455	
0,02	0,2445	4,4979	18,2327	
0,01	0,1730	4,4956	25,9863	
0,005	0,1224	4,4945	36,7198	
0,0	0,0000	4,4934		

член ряда. С этого промежутка времени между $\ln(u_p - w)$ и временем τ будет иметь место линейная зависимость.

На рис. 109 приведена экспериментальная кривая сорбции *I*. По оси ординат в логарифмическом масштабе отложена разница между равновесной влажностью u_p и текущей влажностью w, а по оси абсцисс отложено время. Из рис. 109 ясно видно, что, начиная с 80 мин.,

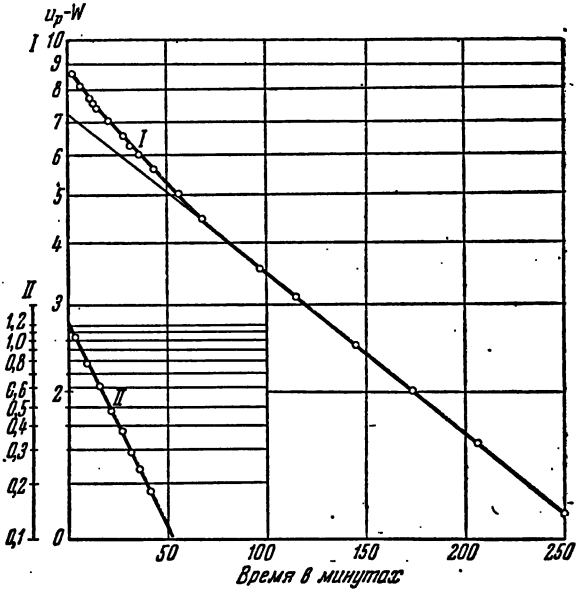


Рис. 109. Кривая кинетики сорбции пара целлюлозой.

экспериментальные точки лежат на прямой. С этого времени уравнение сорбции определяется только одним первым членом ряда (6.47).

Если прямую провести через конечные точки экспериментальной кривой *I*, соответствующие времени $\tau > 80$, и взять разность между этой прямой и экспериментальными точками для $\tau < 80$ мин., то полученная таким образом разность, отложенная на графике в полулогарифмическом масштабе, даст нам опять прямую линию *II*. Этот факт свидетельствует о том, что кривая сорбции, начиная с 5 мин. после начала процесса сушки, достаточно хорошо описывается двумя первыми членами ряда (6.47) и что, следовательно, остальными членами ряда можно пренебречь. Итак, в рассматриваемом здесь случае

$$\frac{u_p - w}{u_p - u_0} = B_1 e^{-\mu_1^2 \mathrm{Fo}'} + B_2 e^{-\mu_2^2 \mathrm{Fo}'}. \qquad (6.48)$$

В этом уравнении коэффициент потенциалопроводности входит в кри-

терий Фурье и в критерий Био. Кроме того, μ_1 и μ_2 в свою очередь — функции Bi′. Несмотря на все это, коэффициенты k и β_u можно определить из экспериментальной кривой сорбции, воспользовавшись нижеследующими методами расчета.

Графоаналитический метод расчета

Этот метод состоит в следующем: экспериментальные данные наносятся на полулогарифмическую бумагу в виде графика ($u_p - w$) в зависимости от τ. Через последние точки полученной кривой, отвечающие поглощению влаги в конце процессов сорбции, проводится

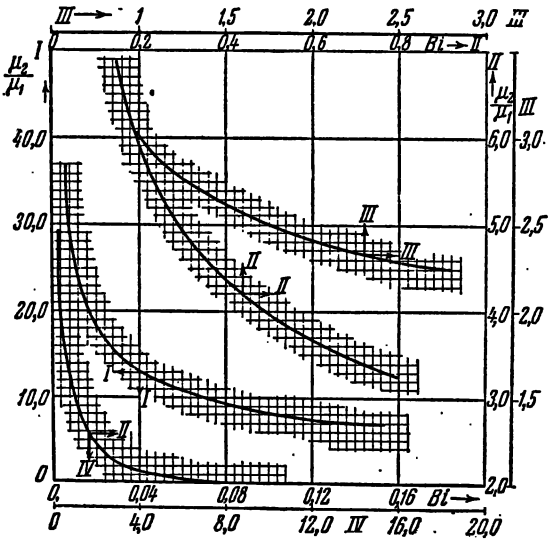


Рис. 110. Зависимость отношения $\frac{\mu_2}{\mu_1}$ от критерия Био.

прямая (рис. 109). Для нашего примера тангенс угла наклона этой прямой равен:

$$\operatorname{tg}\psi_1 = \mu_1^2 \frac{k}{R^2} = \frac{2{,}3\,(\log 7{,}35 - \log 1{,}61)}{200} = 0{,}00755.$$

Разницу между экспериментальной кривой и продолжением прямой *I* наносят опять на график в полулогарифмическом масштабе. Тогда тангенс $\operatorname{tg}\psi_2$ угла наклона прямой *II* будет равен $\mu_2^2 \frac{k}{R^2}$:

$$\operatorname{tg}\psi_2 = \mu_2^2 \frac{k}{R^2} = \frac{2{,}3\,(\log 1{,}23 - \log 0{,}1)}{51{,}9} = 0{,}0483.$$

Разделив $\operatorname{tg}\psi_2$ на $\operatorname{tg}\psi_1$, получим $\frac{\mu_2}{\mu_1} = \sqrt{\frac{\operatorname{tg}\psi_2}{\operatorname{tg}\psi_1}} = 2{,}529$. Зная числовое значение $\frac{\mu_2}{\mu_1}$ из табл. 20 или по характеристическому уравнению, находим Bi′. Для удобства подсчетов на рис. 110 построен график $\frac{\mu_2}{\mu_1} = f(\mathrm{Bi}')$, а на рис. 111 — график $\mu_1 = F(\mathrm{Bi})$. В нашем при-

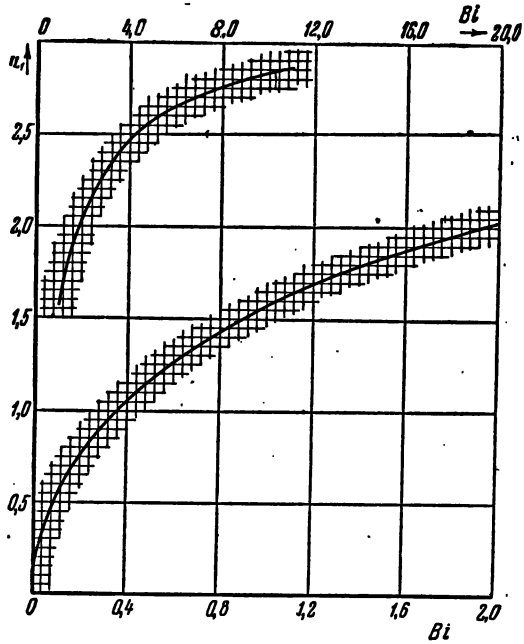


Рис. 111. Зависимость между μ_1 и критерием Био.

мере *) значению $\frac{\mu_2}{\mu_1} = 2{,}529$ соответствует критерий Био $\mathrm{Bi}' = 1{,}7$. Из таблицы или графика рис. 111 по данному значению Bi′ определяется μ_1; так, например, из кривой рис. 111 находим $\mu_1 = 1{,}92$. Коэффициент потенциалопроводности будет равен:

$$k = \frac{R^2 \operatorname{tg}\psi_1}{\mu_1^2} = \frac{10{,}89 \cdot 0{,}00755}{(1{,}92)^2} = 0{,}022 \ см^2/мин = 13{,}2 \cdot 10^{-5} \ м^2/час,$$

где радиус шара $R = 3{,}3$ *см*.

*) Соотношение между характеристическими числами μ и критерием Био одно и то же как для переноса тепла (Bi), так и для переноса вещества (Bi′).

Коэффициент массообмена равен:

$$\beta_u = \frac{\mathrm{Bi}'\,k}{R} = \frac{1{,}7 \cdot 0{,}022}{3{,}3} = 0{,}0113 \ \textit{см/мин} = 6{,}8 \cdot 10^{-3} \ \textit{м/час}.$$

Мы видим, что в основном этот метод расчета сводится к построению графиков на полулогарифмической бумаге. Для этого мы должны знать числовое значение равновесной влажности u_p, т. е. числовое значение той влажности, к которой асимптотически приближается кривая сорбции, достигая ее теоретически при $\tau = \infty$.

Так как в большинстве случаев достаточно длительных опытов с ярко выраженным асимптотическим характером кривой сорбции мы не имеем, то ясно, что определение точного значения весьма затруднительно. Это — один из существенных недостатков рассматриваемого метода расчета коэффициентов. Другим крупным недостатком является малая точность определения коэффициентов k и β_u, находимых с помощью графических построений. Коэффициенты μ_1 и Bi' могут быть определены аналитически из характеристического уравнения с любой степенью точности.

Начиная с определенного значения времени τ, уравнение кривой сорбции, как уже говорилось выше, описывается одним первым членом ряда. Следовательно,

$$w = u_p - (u_p - u_0)\, B_1 e^{-b\tau},$$

где $b = \dfrac{k\mu_1^2}{R^2}$ и

$$B_1 = \frac{6\mathrm{Bi}'^2}{\mu_1^2(\mu_1^2 + \mathrm{Bi}'^2 - \mathrm{Bi}')}. \tag{6.49}$$

Равенство (6.49) удовлетворяет следующему уравнению в конечных разностях:

$$\Delta w_{\tau+\varepsilon} - e^{-b\varepsilon}\Delta w_\tau = 0,$$

где $\varepsilon = \Delta\tau = \mathrm{const}$. Способом наименьших квадратов находим:

$$u_p = \frac{[v_\tau]\,[w_\tau v_\tau] - [w_\tau]\,[v_\tau^2]}{[v_\tau]^2 - [1]\,[v_\tau^2]} \tag{6.50}$$

и

$$B_1(u_p - u_0) = \frac{[1]\,[w_\tau v_\tau] - [w_\tau]\,[v_\tau]}{[v_\tau]^2 - [1]\,[v_\tau^2]}, \tag{6.51}$$

где

$$v_\tau = e^{-b\varepsilon}.$$

В табл. 21 приведен пример такого расчета для отдельного опыта. Из таблицы мы получаем числовое значение b, B_1, u_p. Величина B_1 есть функция критерия Био и μ_1. Так как μ_1 связано функциональной зависимостью с Bi', то B_1 есть функция только одного критерия Bi'.

Пользуясь характеристическим уравнением, мы можем вычислить B_1 для любого значения Bi′. В табл. 20 приведены значения B_1 для ряда значений Bi′ с точностью до пятого знака.

Таблица 21

τ	w_τ	Δw_τ	$\frac{\Delta w_{\tau+s}}{\Delta w_\tau}$	$b\tau$	v_τ	v_τ^2	$w_\tau v_\tau$
60	4,40	0,37	0,919	0,612	0,5423	0,294089	2,3861
70	4,77			0,714	0,4896	0,239708	2,3354
80	5,11	0,34	0,912	0,816	0,4422	0,195541	2,2596
90	5,42	0,31	0,903	0,918	0,3993	0,159440	2,1642
100	5,70	0,28	0,893	1,02	0,3606	0,130032	2,0554
110	5,95	0,25	0,920	1,122	0,3256	0,106015	1,9373
120	6,18	0,23	0,956	1,224	0,2940	0,086436	1,8169
130	6,40	0,22	0,818	1,326	0,2655	0,070490	1,6992
140	6,58	0,18		1,428	0,2398	0,057504	1,5779

$[w_\tau] = 50{,}51$; $\left[\frac{\Delta w_{\tau+s}}{\Delta w_\tau}\right] = 6{,}321$; $[v_\tau] = 3{,}3589$, $[v_\tau^2] = 1{,}339255$; $[w_\tau v_\tau] = 18{,}2320$

Среднее значение $0{,}903 = \frac{6{,}321}{7}$

$e^{-10b} = 0{,}903$; $\quad b = \frac{0{,}102}{10} = 0{,}0102$;

$$u_p = \frac{3{,}3589 \cdot 18{,}2320 - 50{,}51 \cdot 1{,}339255}{11{,}2822 - 9 \cdot 1{,}339255} = \frac{-6{,}40631}{-0{,}77109} = 8{,}31;$$

$$B_1 = \frac{7{,}223}{8{,}308} = 0{,}869, \text{ Bi}' = 4{,}55, \text{ так как } u_0 = 0, \text{ а}$$

$$B_1 u_p = \frac{9 \cdot 18{,}2320 - 3{,}3589 \cdot 50{,}51}{11{,}2822 - 9 \cdot 1{,}339255} = \frac{5{,}57004}{0{,}77109} = 7{,}22.$$

На рис. 112 построен график $B_1 = F(\text{Bi}')$.

По числовому значению B_1 находим Bi′. В нашем случае $B_1 = 0{,}869$, критерий Био $\text{Bi}' = 4{,}55$. Дальнейший ход вычислений аналогичен первому методу расчета:

$$k = \frac{bR^2}{\mu_1^2} = \frac{0{,}0102 \cdot 10{,}89}{6{,}30} = 0{,}0176 \text{ см}^2/\text{мин} = 10{,}6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{час},$$

так как для $\text{Bi}' = 4{,}55$ мы имеем $\mu_1 = 2{,}51$ и $\mu_1^2 = 6{,}30$. Далее находим:

$$\beta_u = \frac{\text{Bi}' k}{R} = \frac{4{,}55}{3{,}3} \cdot 0{,}0176 = 0{,}0242 \text{ см/мин} = 14{,}5 \cdot 10^{-3} \text{ м/час}.$$

Как видим, этот метод дает более точные результаты, чем первый, но вычислительные операции занимают значительно большее время. Первый метод дает более грубую, но зато быструю оценку

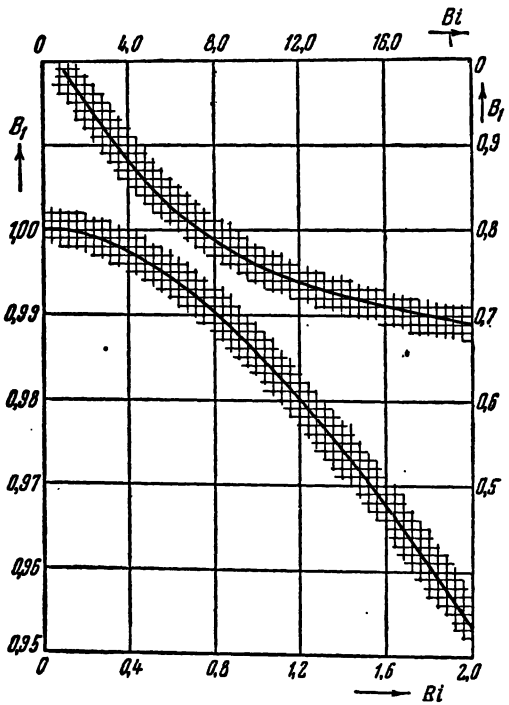


Рис. 112. Зависимость между коэффициентом B_1 и критерием Био.

k и β_u. Поэтому им удобно пользоваться с целью получения ориентировочных данных, не требующих высокой точности.

§ 21. Тепло- и массообмен в процессах сушки и увлажнения

В данном параграфе мы рассмотрим общий случай комбинированной сушки тела нагретым газом и инфракрасными лучами.

Известно, что теплообмен между телом и окружающей средой характеризуется тепловым критерием Нуссельта (Nu), определяемым соотношением

$$\mathrm{Nu} = \frac{\alpha}{\lambda_0} l, \qquad (6.52)$$

где λ_0 — коэффициент теплопроводности парогазовой среды, l — определяющий размер тела.

В этом случае плотность теплового потока q равна:

$$q = \alpha \Delta t = \frac{\lambda_c}{l} \mathrm{Nu}\, \Delta t. \qquad (6.53)$$

При теплообмене между окружающей средой и абсолютно сухим телом, не содержащим поглощенного вещества, критерий Nu зависит от физических свойств среды, характеризуемых критерием Прандтля (Pr), и от гидродинамики теплообмена, характеризуемой для случая естественной конвекции критерием Грасгофа (Gr), а для случая вынужденной конвекции — критерием Рейнольдса (Re).

Теплообмен тела (влажного тела) с окружающей парогазовой средой зависит не только от гидродинамики теплообмена и физических свойств среды, но также и от интенсивности массообмена.

Массообмен между влажным телом и окружающей средой в основном является диффузионным процессом. При известных условиях он может изменить состояние пограничного слоя весьма существенным образом.

Это изменение зависит от относительной интенсивности массообмена, т. е. определяется критерием Гухмана:

$$\mathrm{Gu} = \frac{t_c - t_м}{T_c}. \qquad (6.54)$$

Критерий Гухмана характеризует собой отношение теплового потенциала массообмена $(t_c - t_м)$ к потенциалу теплообмена T_c.

Следовательно, тепловой критерий Нуссельта Nu при наличии массообмена будет функцией не только классических критериев Re, Pr, Gr, но и критерия Gu.

А. В. Нестеренко [56] на основании обработки собственных экспериментов и опытных данных других исследователей по испарению жидкости со свободной поверхности, по испарению капель, а также твердых тел, непрерывно смачиваемых жидкостью, показал, что влияние массообмена однозначно определяется критерием Gu. На рис. 113 приведена зависимость между $\frac{\mathrm{Nu} - \mathrm{Nu}_0}{\mathrm{Pr}^{0,33}\mathrm{Gu}^{0,175}}$ и критерием Re, взятая нами из работы А. В. Нестеренко, где Nu_0 — величина критерия Нуссельта при $\mathrm{Re} = 0$, т. е. для случая молекулярного переноса тепла. Из рис. 113 видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на кривую, которую в небольшом интервале Re можно заменить прямой. Зависимость между Nu и критериями Re, Gu и Pr в первом приближении можно, следовательно, написать так:

$$\mathrm{Nu} = \mathrm{Nu}_0 + A\,\mathrm{Re}^n\,\mathrm{Pr}^{0,33}\,\mathrm{Gu}^{0,175}. \qquad (6.55)$$

Для значений $\mathrm{Nu} > 80$ величиной Nu_0 можно пренебречь, так как в этом случае $\mathrm{Nu} \gg \mathrm{Nu}_0$.

Численные значения постоянных A и n зависят от величины критерия Рейнольдса (табл. 22).

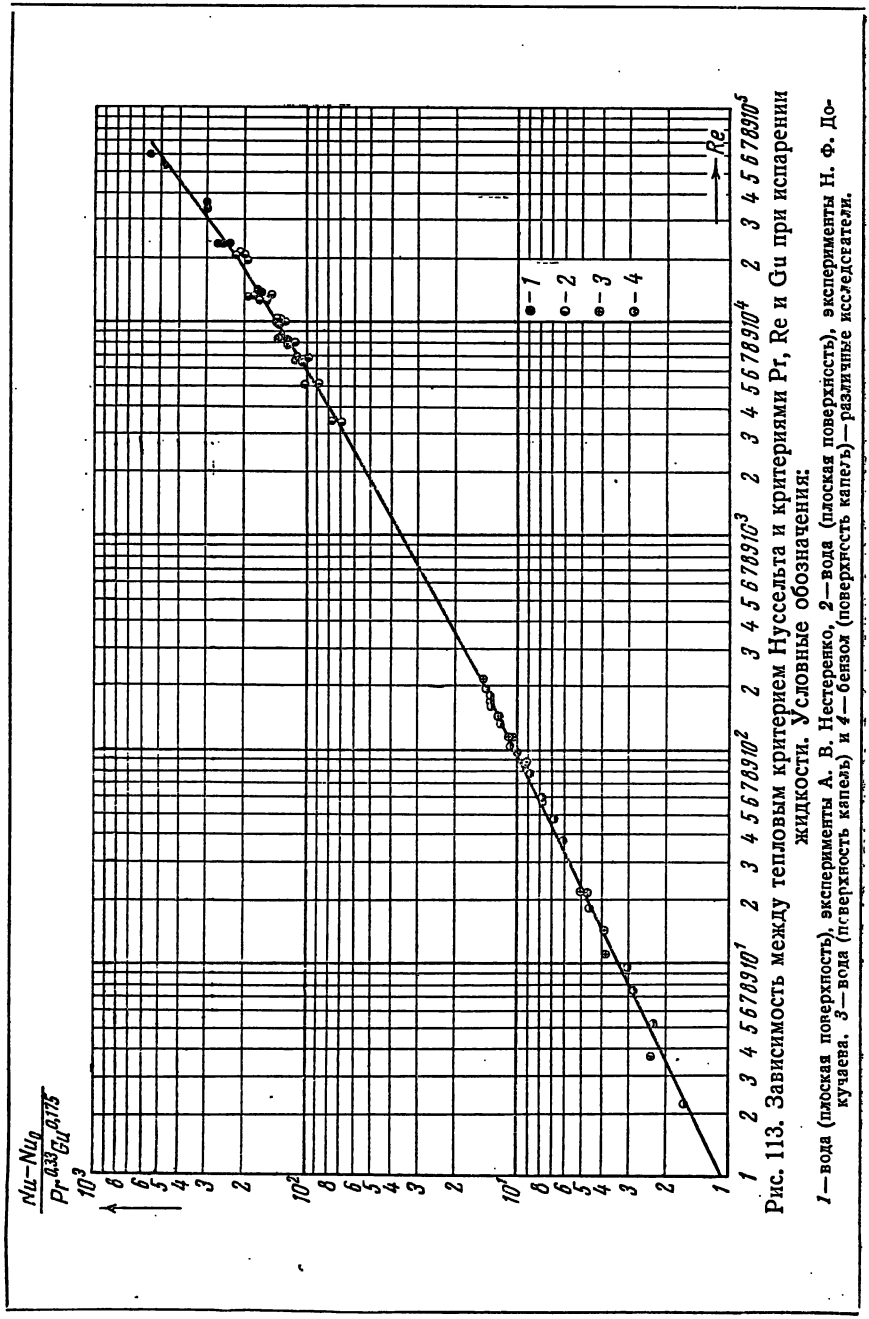


Рис. 113. Зависимость между тепловым критерием Нуссельта и критериями Pr, Re и Gu при испарении жидкости. Условные обозначения:

1—вода (плоская поверхность), эксперименты А. В. Нестеренко, 2—вода (плоская поверхность), эксперименты Н. Ф. Докучаева. 3—вода (поверхность капель) и 4—бензол (поверхность капель)—различные исследователи.

Таблица 22

Значение постоянных A и n в формуле А. В. Нестеренко для теплового критерия Нуссельта

Интервал Re	A	n
1—200	1,05	0,50
200—25 000	0,385	0,570
25 000—70 000	0,102	0,730

Интенсивность массообмена постоянна только в первом периоде процесса сушки. В начале второго периода сушки интенсивность

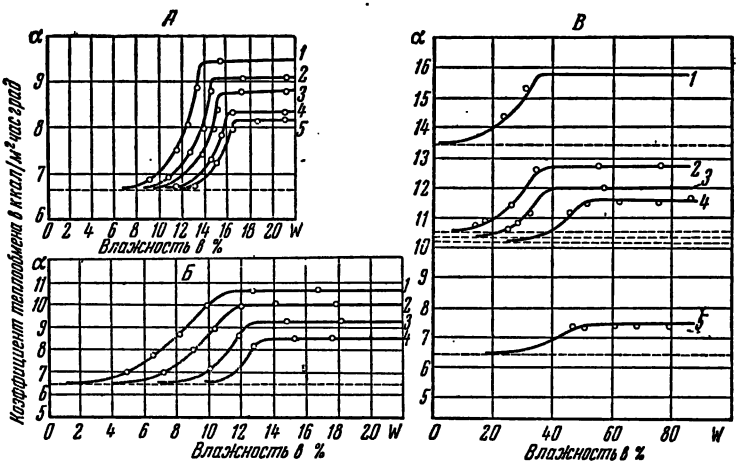


Рис. 114. Зависимость между коэффициентом теплообмена и влажностью тела при разных режимах сушки по опытам П. Д. Лебедева:

А—сушка глины нагретым воздухом. Режим сушки: $t_0=70°$ С, $v=1$ *м/сек*, влияние относительной влажности φ воздуха. Кривая *1*—$\varphi=10\%$, кривая *2*—$\varphi=20\%$, кривая *3*—$\varphi=30\%$, кривая *4*—$\varphi=40\%$ и кривая *5*—$\varphi=60\%$.

Б—глина. Сушка глины инфракрасными лучами. Режим сушки: $t_0=70°$ С, $v=1$ *м/сек*, влияние температуры излучения: кривая *1*—$t_и=400°$ С, кривая *2*—$t_и=300°$ С, кривая *3*—$t_и=200°$ С и кривая *4*—$t_и=100°$ С.

В—сушка древесины (сосна) нагретым воздухом. Режим сушки: кривая *1*—$t_0=80°$ С, $v=2{,}6$ *м/сек*, кривая *2*—$t_0=115°$ С, $v=1{,}6$ *м/сек*, кривая *3*—$t_0=80°$ С, $v=1{,}6$ *м/сек*, кривая *4*—$t_0=60°$ С, $v=1{,}6$ *м/сек* и кривая *5*—$t_0=80°$ С, $v=0{,}8$ *м/сек*.

массообмена непрерывно падает. Подобно этому коэффициент теплообмена постоянен только в первом периоде сушки с постоянной скоростью, а во втором периоде сушки он непрерывно уменьшается (рис. 114). Изменение коэффициента теплообмена в процессе сушки было экспериментально установлено опытами автора и других иссле-

дователей еще в 1930—1935 гг. И. М. Федоровым [84] и Ф. М. Полонской экспериментально доказано, что при наличии массообмена коэффициент теплообмена значительно больше, чем в случае чистого теплообмена («сухая» задача). При этом оказывается, что чем больше интенсивность массообмена, тем больше эта разница. П. Д. Лебедев своими опытами показал, что во втором периоде процесса сушки коэффициент теплообмена уменьшается, приближаясь (при $w \to 0$) к величине коэффициента теплообмена сухого тела. На рис. 114 значение коэффициента теплообмена сухого тела для соответствующего режима отмечено пунктирными прямыми.

По экспериментальным данным Ф. М. Полонской для значений Re от 7000 до 27 000 и Gu от 0,03 до 0,07 тепловой критерий Нуссельта при теплообмене между плоской пластиной и окружающей средой в процессе сушки (первый период) равен:

$$\mathrm{Nu} = 3{,}38\,\mathrm{Re}^{0{,}5}\,\mathrm{Gu}^{0{,}21}. \qquad (6.56)$$

Из соотношения (6.56) можно сделать вывод, что при данных значениях Gu массообмен влияет на гидродинамику теплообмена весьма незначительно, так как показатель степени при Re остается таким же, как и в случае чистого теплообмена, не осложненного массообменом.

При наличии дополнительного подвода тепла радиацией интенсивность конвективного теплообмена возрастает (см. рис. 114), что должно учитываться параметрическим критерием вида $\frac{T_и - T_с}{T_с}$ или $\frac{T_и}{T_с}$.

Вместо критерия Gu П. Д. Лебедев ввел видоизмененный критерий Gu′, равный $\frac{T_с}{T_м}\left(\mathrm{Gu}' = \frac{T_с}{T_м}\right)$.

В результате обработки экспериментальных данных по сушке песка, глины и древесины им были установлены единообразные соотношения для всего процесса сушки. Эти соотношения для периода падающей скорости имеют следующий вид:

для песка

$$\mathrm{Nu} = 0{,}65\,\mathrm{Re}^{0{,}5}\left(\frac{T_с}{T_м}\right)^2\left(\frac{T_и}{T_с}\right)^{0{,}4}\left(\frac{w}{w_к}\right)^{1{,}8}, \qquad (6.57)$$

для глины

$$\mathrm{Nu} = 0{,}45\,\mathrm{Re}^{0{,}5}\left(\frac{T_с}{T_м}\right)^2\left(\frac{T_и}{T_с}\right)^{0{,}4}\left(\frac{w}{w_к}\right)^{0{,}9}, \qquad (6.58)$$

для древесины (сосна)

$$\mathrm{Nu} = 0{,}5\,\mathrm{Re}^{0{,}5}\left(\frac{T_с}{T_м}\right)^2\left(\frac{T_и}{T_с}\right)^{0{,}4}\left(\frac{w}{w_к}\right)^{0{,}3}, \qquad (6.59)$$

где $T_и$ — абсолютная температура излучающей поверхности, w — удельное влагосодержание тела. Если излучение отсутствует, то $T_п = T_с$ и критерий $\frac{T_и}{T_с} = 1$. Для периода постоянной скорости параметрический критерий $\frac{w}{w_к} = 1$.

Необходимо отметить, что параметрический критерий $\frac{w}{w_к}$ будет правильно отображать изменение коэффициента массообмена в периоде падающей скорости только в случае малых значений Bi′, т. е. когда средняя влажность тела мало отличается от влажности на поверхности. При больших значениях Bi′ лучшие результаты дает параметрический критерий $\frac{u_п}{u_с}$, но определить его в процессе сушки значительно труднее. Именно это обстоятельство и заставило П. Д. Лебедева остановиться на критерии $\frac{w}{w_к}$.

Формулы (6.57) — (6.59) показывают, что показатели степени у параметрических критериев $\frac{T_с}{T_м}$ и $\frac{T_и}{T_с}$ для всех тел одинаковы. Следовательно, интенсивность массообмена всех тел в первом периоде одна и та же. Показатель степени у параметрического критерия $\frac{w}{w_к}$, учитывающего изменение коэффициента теплообмена в периоде падающей скорости, зависит от формы связи влаги с телом. Максимальное значение степени получается у песка для капиллярной связи и минимальное — у древесины для физико-химической связи. Массообмен между телом и окружающей средой характеризуется диффузионным критерием Нуссельта Nu′:

$$\mathrm{Nu}' = \frac{\beta_p}{D_p} l = \frac{\beta_\omega}{D} l, \tag{6.60}$$

где β — коэффициент массообмена, отнесенный к единице разности парциальных давлений β_p или к единице разности концентраций β_ω, так что

$$m = \beta_p (p_м - p_с) = \beta_\omega (\omega_м - \omega_с), \tag{6.61}$$

где D_p — коэффициент паропроводности и D — коэффициент диффузии, причем индекс «м» относится к поверхности тела, а индекс «с» относится к среде.

В современной теории тепло- и массообмена принимается гипотеза о полном подобии полей концентраций и температур над поверхностью испарения. В согласии с этим диффузионный критерий Нуссельта Nu′ должен быть или равен, или прямо пропорционален тепловому критерию Нуссельта ($\mathrm{Nu}' = A\,\mathrm{Nu}$). С целью проверки этой гипотезы Н. Ф. Докучаевым [19] были специально сконструированы

и изготовлены микропсихрометр и микрогигрометр, при помощи которых были замерены поле концентраций пара и поле температуры в пограничном слое.

На рис. 115 приведена кривая распределения давления пара в пограничном слое, взятая нами из работы Н. Ф. Докучаева. Из рис. 115 видно, что только вблизи поверхности испарения имеет место линейный закон распределения давления пара, а дальше прямая переходит

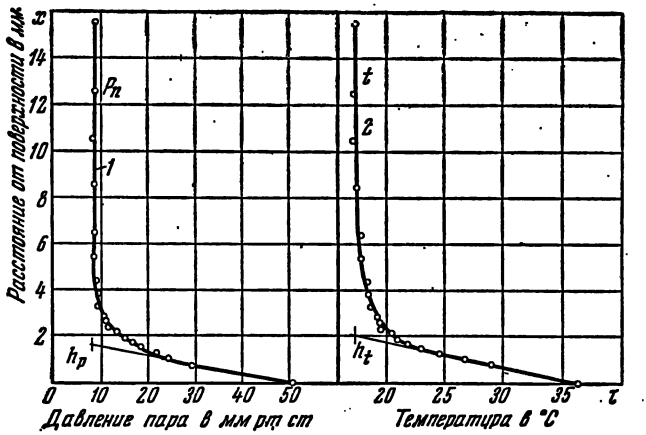


Рис. 115. Распределение давления пара (кривая *1*) и температуры (кривая 2) в пограничном слое над поверхностью жидкости (опыты Н. Ф. Докучаева).

в кривую. Пользуясь этой кривой, можно легко определить условную толщину пограничного слоя. Для этого продолжим данную нам прямую до ее пересечения с вертикальной прямой, соответствующей давлению пара в окружающей среде. Точно такие же кривые получаются и для распределения температуры (см. рис. 115). По этим кривым мы можем определить критерии Nu и Nu′ с помощью следующих важных формул:

$$\mathrm{Nu}=\frac{l}{h_t},\quad \mathrm{Nu}'=\frac{l}{h_p},\tag{6.62}$$

где h_t и h_p — условные толщины пограничного слоя для полей температур и давлений (см. рис. 115). Согласно экспериментальным данным Н. Ф. Докучаева критерий Nu′ больше классического критерия Nu ($h_p < h_t$) примерно на 25%. Это соотношение сохраняется только в узкой области относительной влажности φ от 40 до 60%, когда критерий Re меняется от $3 \cdot 10^3$ до $3 \cdot 10^4$. Опыты А. В. Нестеренко показали, что с увеличением φ отношение $\frac{\mathrm{Nu}'}{\mathrm{Nu}}$ уменьшается, приближаясь к единице при $\varphi = 100\%$.

Изменение отношения $\frac{Nu'}{Nu}$ с относительной влажностью воздуха объясняется отсутствием подобия полей концентраций и температур. На рис. 116 приведены кривые распределения температуры и концентрации в пограничном слое, вычисленные в безразмерных величинах:

$$\omega^* = \frac{\omega - \omega_c}{\omega_м - \omega_c}, \quad t^* = \frac{t_c - t}{t_c - t_м}.$$

Из рис. 116 видно, что между кривыми ω^* и t^* подобия нет. Расхождение между ними наблюдается не только при испарении жидкости, когда ее температура $t_м$ ниже температуры окружающей среды t_c, но и для противоположного случая, когда $t_м > t_c$, т. е. когда жидкость непосредственно нагревается источниками тепла.

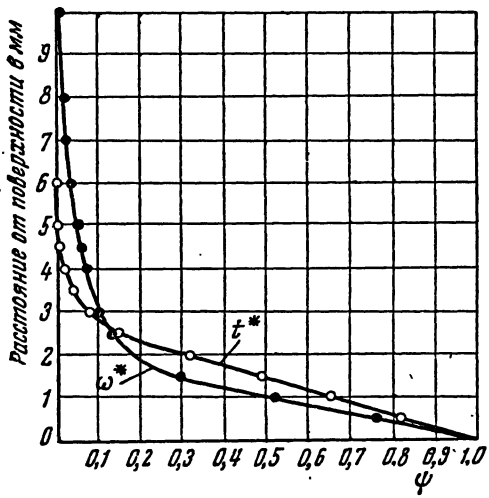


Рис. 116. Распределение относительных концентраций и температуры в пограничном слое над поверхностью жидкости (опыты Н. Ф. Докучаева).

Диффузионный критерий Нуссельта Nu' зависит не только от классических критериев Re, Pr' (вынужденная конвекция), но также и от критерия Gu. Если критерий Gu не вводить в расчеты, то в графике $Nu' = f(Re, Pr')$ наблюдается разброс точек, указывающий на то, что при одном и том же Re критерий Нуссельта зависит еще от относительной влажности воздуха, а следовательно, и от критерия Gu. Как показал А. В. Нестеренко, экспериментальные данные многих исследователей располагаются на одной кривой (рис. 117).

Эмпирические уравнения этой кривой можно написать так:

$$Nu' = Nu'_0 + A\,Re^n\,Pr^{0,33}\,Gu^{0,135}, \qquad (6.63)$$

где Nu'_0 — значение диффузионного критерия Нуссельта при $Re = 0$, когда имеется только молекулярный перенос вещества.

Постоянные A и n зависят от критерия Re (табл. 23).

В первом периоде процесса сушки диффузионный критерий Нуссельта может быть принят равным критерию Nu', т. е. он определяется эмпирической формулой А. В. Нестеренко. В периоде падаю-

щей скорости критерий Nu′, как и тепловой критерий Nu, становится функцией удельного массосодержания или влажности тела. П. С. Серговский [74] при сушке древесины нагретым воздухом во втором

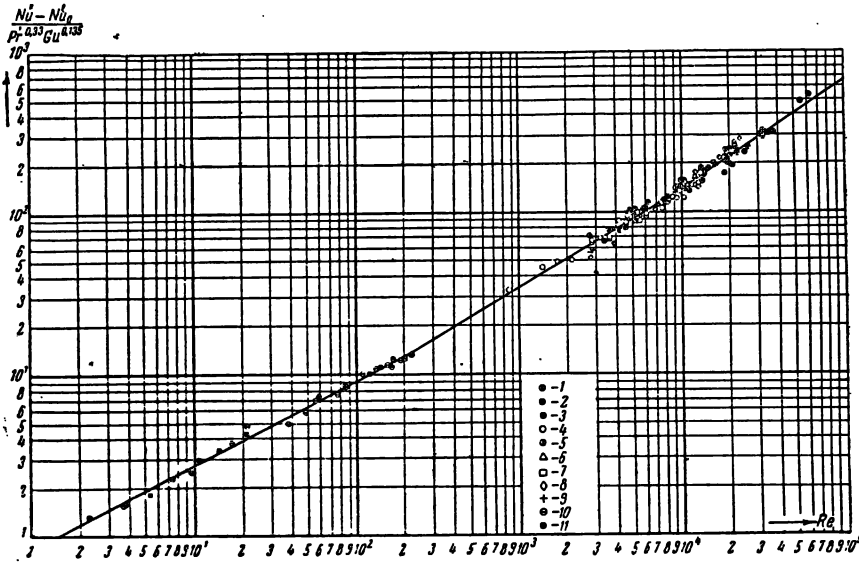


Рис. 117. Зависимость между $\frac{Nu' - Nu'_0}{Pr'^{0,33}Gu^{0,135}}$ и критерием Re при испарении разных жидкостей со свободной поверхности, с поверхности капель и твердых тел. Условные обозначения:

I—Эксперименты Н. Ф. Дскучаева: *1*—вода (плоская поверхность), *II*—эксперименты А. В. Нестеренко: *2*—вода (плоская поверхность) и *III*—эксперименты различных исследователей: *3*—вода (сферическая поверхность), *4*—вода (цилиндрическая поверхность), *5*—вода (плоская поверхность), *6*—бензол (плоская поверхность), *7*—толуол (плоская поверхность), *8*—ацетон (плоская поверхность), *9*—пропиловый спирт (плоская поверхность), *10*—вода (поверхность капель) и *11*—бензол (поверхность капель).

периоде сушки получил следующее соотношение для диффузионного критерия Нуссельта:

$$Nu' = (Nu')_1 \left(\frac{u_п}{u_c}\right)^{2,3}, \qquad (6.64)$$

где $(Nu')_1$ — критерий Нуссельта при испарении жидкости в периоде постоянной скорости сушки.

Остановимся на тепло- и массообмене в процессе увлажнения. Увлажнение материалов в паровоздушной среде распространено в промышленности очень широко. Тепловые расчеты увлажнительных камер до сих пор производятся приближенно из-за отсутствия необходимых экспериментальных данных. Процесс увлажнения в отличие от процесса

сушки является типичным нестационарным процессом, при котором температура и влагосодержание тела изменяются непрерывно.

Таблица 23

Значение постоянных A и n в формуле А. В. Нестеренко для диффузионного критерия Нуссельта

Интервал Re	A	n
1—200	0,90	0,50
200—6 000	0,87	0,54
6 000—70 000	0,347	0,65

Опытами автора [48] было установлено, что в начале процесса сорбции температура тела в любой точке быстро возрастает, достигая некоторого максимума, а затем непрерывно уменьшается, приближаясь асимптотически к температуре окружающей среды (рис. 118).

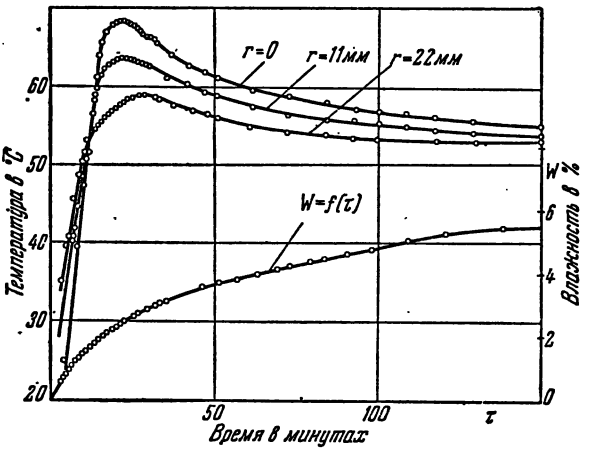


Рис. 118. Изменение температуры и средней влажности шара из целлюлозы в процессе сорбции пара из окружающего влажного воздуха.

Быстрый подъем температуры в начале процесса объясняется выделением теплоты конденсации при ожижении сорбированного пара. Таким образом, в процессе сорбции мы встречаемся с теплоотдачей от поверхности тела в окружающую среду. Следовательно, направления потоков тепла и вещества в процессе сорбции, как и в процессе сушки, противоположны. Работ, посвященных изучению внешнего тепло- и массообмена в процессе сорбции, почти совсем нет. Имеется только одно исследование М. К. Андреевой [3]. С помощью

микрогигрометра Н. Ф. Докучаева ею были исследованы поля температур и парциальных давлений пара вблизи поверхности листового асбеста толщиной 0,95 *см*, при режимах увлажнения φ от 66 до 100% и t_0 от 19 до 43 °С.

На рис. 119 приведены кривые распределения температуры и парциального давления пара у поверхности тела, взятые нами из работы М. К. Андреевой. Из рис. 119 ясно видно, что распределение температуры и давления пара вблизи поверхности следует линейному закону. Значит, критерии Нуссельта Nu и Nu′ могут быть определены непосредственно по формулам (6.63).

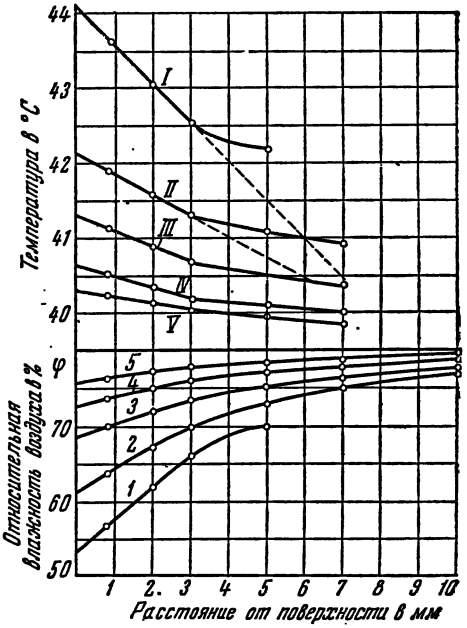


Рис. 119. Распределение температуры и парциального давления пара у поверхности тела в процессе сорбции при режиме:

t_0=38,5°, φ=100%. Условные обозначения: *I*—20 мин., *II*—40 мин., *III*—50 мин., *IV*—90 мин., *V*—120 мин.; *1*—20 мин., *2*—30 мин, *3*—40 мин., *4*—50 мин., *5*—90 мин.

Результаты подсчетов Андреевой обрабатывались в виде графиков $\lg Nu$ от $\lg(Gr\,Pr)$ и $\lg Nu'$ от $\lg(Gr'\,Pr')$. Экспериментальные точки, как видно из рис. 120, расположены на нескольких параллельных прямых в зависимости от относительной влажности воздуха у поверхности тела $\varphi_п$. Показатель степени, стоящий при $(Gr'\,Pr')$, у всех прямых одинаков и равен 1,15, а показатель степени при $(Gr\,Pr)$ для аналогичной зависимости $\lg Nu$ равен единице, т. е. во много раз больше, чем в классической задаче по определению теплообмена сухого тела при естественной конвекции *).

Резкое увеличение показателя от 0,25 до единицы М. К. Андреева объясняет влиянием массообмена на теплообмен. Критерий $(Gr\,Pr)$ приобретает, таким образом, глубокий физический смысл. Он характеризует собой не только гидродинамику теплообмена в условиях естественной конвекции, но и заменяет специальный критерий Гухмана, учитывающий соотношение между потенциалом массообмена и теплообмена. В оба критерия входит одна и та же разность температур.

*) Показатель степени, стоящий при $(Gr\,Pr)$ в интервале $(Gr\,Pr)$ от $5 \cdot 10^2$ до $2 \cdot 10^7$, для случая сухой задачи равен 0,25.

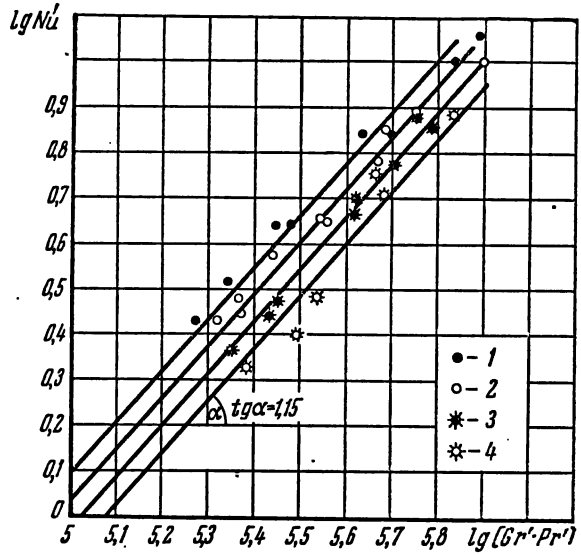


Рис. 120. Зависимость между lg Nu′ и lg (Gr′Pr′) для разных значений φ_n в процессе сорбции.
Условные обозначения:
1—60%, *2*—55%, *3*—50%, *4*—45%.

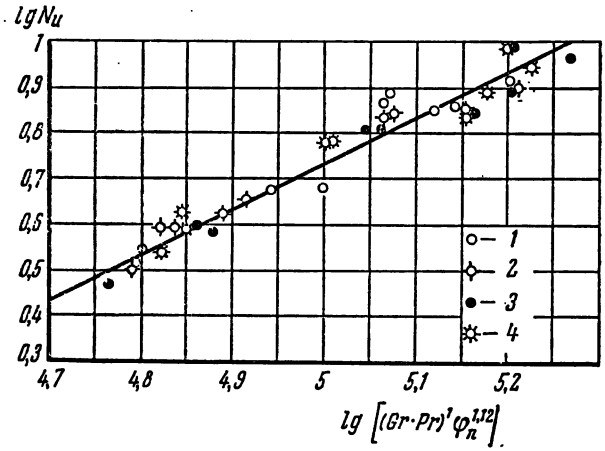


Рис. 121. Зависимость между lg Nu и lg $[(Gr\,Pr)^1\,\varphi_n^{1,12}]$ в процессе сорбции. Условные обозначения: относительная влажность φ_n равна:
1—45%, *2*—50%, *3*—55%, *4*—60%.

Критериальную зависимость для коэффициента теплообмена в окончательном виде можно написать так (рис. 121):

$$\mathrm{Nu} = 0{,}55 \cdot 10^{-4} \, (\mathrm{Gr\,Pr})^{1} \varphi_n^{1{,}12}. \qquad (6.65)$$

Таким образом, в нестационарных процессах сорбции тепло- и массообмен взаимно связаны между собой. Поэтому теплообмен определяется в основном массообменом, когда влияние поля тяжести мало.

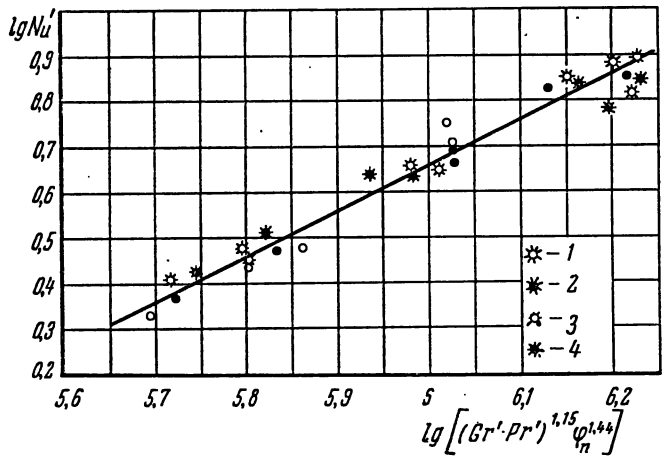


Рис. 122. Зависимость между $\lg \mathrm{Nu}'$ и $\lg [(\mathrm{Gr}'\mathrm{Pr}')^{1{,}15} \varphi_n^{1{,}44}]$ в процессе сорбции. Условные обозначения:
1 — φ_n=45%, *2* — 50%, *3* — 55%, *4* — 60%.

Аналогичные результаты дает также и обработка экспериментальных данных по массообмену. Диффузионный критерий Нуссельта Nu' зависит от критерия $(\mathrm{Gr}'\,\mathrm{Pr}')$ и критерия нестационарности φ_n.

В окончательном виде зависимость между ними может быть написана так:

$$\mathrm{Nu}' = 0{,}45 \cdot 10^{-4} (\mathrm{Gr}'\,\mathrm{Pr}')^{1{,}15} \varphi_n^{1{,}44}. \qquad (6.66)$$

В графическом виде эта зависимость представлена на рис. 122.

§ 22. Перенос тепла и вещества в почвах и грунтах

Типичным примером коллоидного капиллярно-пористого тела может служить почва. Ее верхний слой обычно разрыхлен и имеет комковатую структуру.

Химический состав различных почв неодинаков и определяется соотношением между органической и минеральной частями почвы.

В различных почвах это соотношение изменяется: для органической части от 10 до 63% и для минеральной части от 37 до 90%.

Органические вещества и частички минеральных веществ образуют почвенные коллоиды. Гидрофильные коллоиды способны к значительному набуханию в воде и остаются устойчивыми в состоянии золя. Гидрофобные коллоиды набухают в воде незначительно. Они легко коагулируют, причем их коагуляция имеет необратимый характер. Почвенные коллоиды могут быть отнесены к обеим этим группам коллоидов. В зависимости от природы почвы она может также занимать промежуточное положение между двумя указанными группами коллоидов.

Почвенные коллоиды могут образовываться коллоидными гумусовыми веществами, микроорганизмами, кремнекислотой, окисью железа, глиноземом (окись алюминия), тончайшим песком и глиной.

Знание органического и гранулометрического состава почвы А. Ф. Тюлин [81] считает недостаточным для объяснения ее функциональных свойств, так как даже крупные частицы (0,02—0,01 *мм*), не относящиеся к коллоидам и выделяемые при механическом анализе, благодаря наличию на их поверхности пленки гуматов ведут себя как коллоиды. Все основные свойства почвы: адсорбция, окислительно-восстановительные процессы, структура, набухание, гидрофильность, определяются количеством и качеством содержащихся коллоидов, т. е. в конечном счете коллоидным строением почвы.

Модельное представление почвы в виде полидисперсной системы твердых частиц нельзя считать удовлетворительным. Влага, поглощенная почвой, и поведение влаги внутри почвы определяются не только адсорбционной и капиллярной причинами, но и осмотическим проникновением влаги в структурно-замкнутые элементы коллоидных частиц.

Таким образом, перенос поглощенного вещества в почвах должен рассматриваться не как перенос жидкости и пара в капиллярно-пористых телах, а как перенос вещества в коллоидных капиллярно-пористых телах.

В отдельных частных случаях почва по своему составу близка к капиллярно-пористым телам (песчаные почвы), в других случаях — к коллоидным телам. Поэтому при анализе экспериментальных данных в первую очередь необходимо обращать внимание на физико-химический состав почвы.

Рассмотрим сначала некоторые закономерности переноса в модельной почве, которая по своим свойствам близка к типичным капиллярно-пористым телам.

а) Перенос вещества, поглощенного модельной капиллярно-пористой почвой

В первую очередь необходимо отметить, что рыхлая почва соприкасается с твердым грунтом. Эту систему мы можем, следовательно, рассматривать как полуограниченную среду. Предел капиллярных

пор смещается, таким образом, в сторону меньших радиусов (см. § 2). Значит, при рассмотрении явления переноса жидкости по системе макрокапилляров мы должны вместо капиллярного потенциала брать избыточный капиллярный потенциал, равный разности между капиллярным потенциалом и потенциалом поля тяжести. Этим самым при капиллярном движении жидкости мы будем учитывать также и влияние поля тяжести.

Второй особенностью системы почва — грунт служит то, что на определенной глубине имеются грунтовые воды, которые являются постоянным источником влаги. Изменение температуры и влажности на достаточно глубоких горизонтах происходит медленно.

Мы видим, что основные закономерности перемещения капиллярной жидкости, рассмотренные в § 5, полностью применимы к грунтам и почвам с поправкой на влияние поля тяжести.

Что касается переноса пара в капиллярно-пористых почвах, то наличие грунтовых вод и полуограниченность тела требуют специальных экспериментов по выяснению возможного механизма переноса.

Такие эксперименты были проведены А. П. Порхаевым [65]. Сначала им были поставлены эксперименты при изотермических условиях, когда температура модельной капиллярно-пористой почвы (песка) была постоянна. Эксперимент состоял в следующем: кварцевый песок насыпался в специальный сосуд высотой в 120 *мм*. Стенки сосуда были покрыты тепло- и влагоизоляцией. Дно сосуда было сделано из сетки, которая была расположена над противнем с водой (моделирование грунтовых вод). Противень с водой свободно вынимался из сосуда и периодически взвешивался. Взвешивался также и сосуд с песком. Температура песка в отдельных слоях, относительная влажность и температура воздуха внутри песка измерялись термогигрометром Н. Ф. Докучаева.

Результаты одного из опытов представлены на рис. 123 в виде кривых «относительная влажность внутри порозного воздуха — время» для различных горизонтов. Из рис. 123 видно, что чем выше слой песка расположен от поверхности воды, тем медленнее наступает стационарное состояние.

На рис. 124 приведены кривые распределения влажности воздуха по высоте слоя песка. Из этих кривых видно, что относительная влажность постепенно изменяется от $\varphi = 100\%$, соответствующей влажности на уровне поверхности воды, до $\varphi = 37{,}5\%$, соответствующей влажности окружающего воздуха. В стационарном состоянии, которое наступает примерно через 20 часов после начала опыта (см. рис. 124), распределение влажности воздуха описывается линейным законом.

Отсюда можно сделать заключение о том, что в изотермических условиях распределение влажности воздуха внутри песка следует закону диффузионного переноса, т. е. влияние молярного движения воздуха в этом случае ничтожно мало.

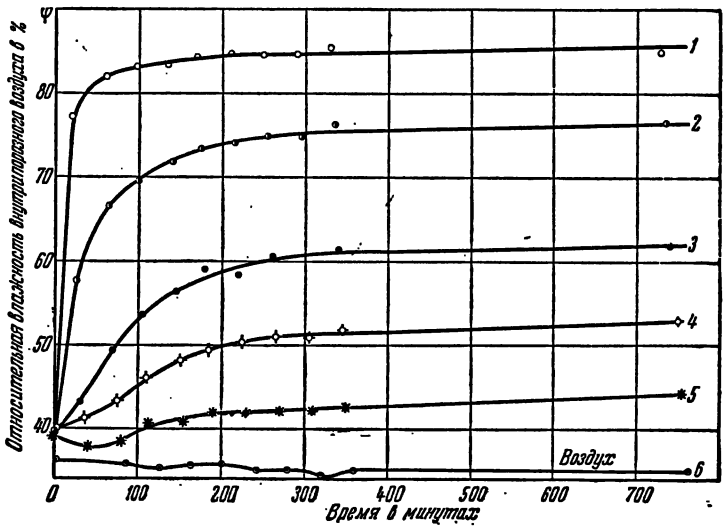


Рис. 123. Кривые кинетики относительной влажности внутрипорозного воздуха при испарении воды в нижнем горизонте песка (модельная капиллярно-пористая почва). Расстояние от уровня воды:

кривая *1*—1,2 *см*, *2*—2,7 *см*, *3*—5,2 *см*, *4*—7,8 *см*, *5*—10,2 *см*, *6*—для воздуха.

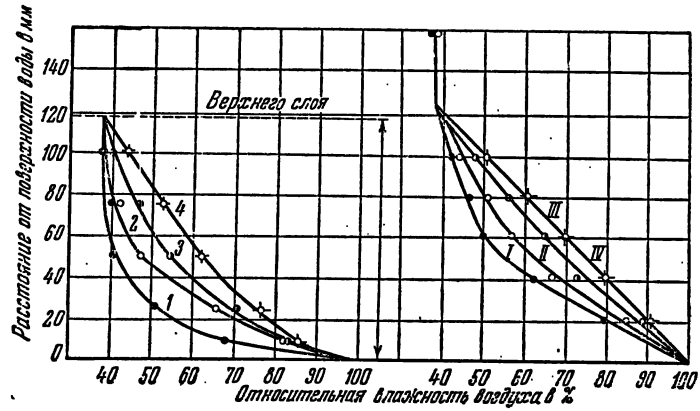


Рис. 124. Кривые распределения влажности воздуха в слое песка.

Опыт 23; t_0=18°, φ_0=37,8%. Кривая *1*—0,25 часа, *2*—1 час, *3*—2 часа, *4*—12 час.; опыт 24; t_0=20° С, φ_0=37,7%. Кривая *I*—1 час, *II*—2 часа, *III*—5 час., *IV*—20 час.

Из теории диффузии известно, что решение одномерной задачи для тела, ограниченного двумя плоскостями, на которых поддерживается постоянная концентрация, имеет следующий вид:

$$\frac{\varphi(x,\tau)-\varphi_0}{\varphi_0-\varphi_0}=\frac{l-x}{l}+$$

$$+\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\frac{2}{n\pi}\sin n\pi\frac{l-x}{l}\exp\left(-n^2\pi^2\frac{D_m\tau}{l^2}\right), \quad (6.67)$$

где φ_0 — относительная влажность окружающего воздуха, φ_0 — относительная влажность воздуха над поверхностью воды ($\varphi_0=100\%$), l — толщина слоя песка, D_m — коэффициент диффузии пара в слое песка.

В стационарном состоянии, когда $\tau=\infty$ (распределение влажности воздуха имеет вид прямой линии):

$$\frac{\varphi(x)-\varphi_0}{\varphi_0-\varphi_0}=\frac{l-x}{l}.$$

При малых значениях диффузионного критерия Фурье решение (6.67) непригодно для расчетов, так как нужно учитывать и другие члены ряда, что вызывает большие осложнения. В этом случае решение задачи можно написать в более удобном виде *):

$$\frac{\varphi_0-\varphi(x,\tau)}{\varphi_0-\varphi_0}=\operatorname{erf}\frac{x}{2\sqrt{D_m\tau}}-\sum_{n=1}^{\infty}\left(\operatorname{erfc}\frac{2nl+x}{2\sqrt{D_m\tau}}-\operatorname{erfc}\frac{2nl-x}{2\sqrt{D_m\tau}}\right). \quad (6.68)$$

Для значений времени, определяемых неравенством

$$\frac{D_m\tau}{l^2}<0{,}1,$$

суммой в решении (6.68) по сравнению с первым членом можно пренебречь. Тогда получим:

$$\operatorname{erf}^{-1}\left[\frac{\varphi_0-\varphi(x,\tau)}{\varphi_0-\varphi_0}\right]=\frac{x}{2\sqrt{D_m\tau}}. \quad (6.69)$$

Если распределение влажности воздуха внутри песка вызывается диффузией, то зависимость между $\operatorname{erf}^{-1}\left[\frac{\varphi_0-\varphi(x,\tau)}{\varphi_0-\varphi_0}\right]$ и координатой x должна быть линейной. Опытные данные подтверждают этот вывод (рис. 125).

Графики на рис. 125 построены по данным опытов 23 и 24 (см. рис. 124). Полученные прямые не проходят через начало координат, так как между поверхностью воды и песком имеется слой влажного воздуха, где и наступает падение относительной влажности.

*) А. В. Лыков, Теория теплопроводности, М. — Л., 1952.

В первом приближении коэффициент диффузии пара в песке можно считать равным следующей величине:

$$D_m = \frac{1}{4\tau \operatorname{tg}^2 \psi}, \tag{6.70}$$

где $\operatorname{tg}\psi$ — тангенс угла наклона прямых, приведенных на рис. 125. Вычисленные по этим формулам коэффициенты диффузии оказались равными $D_m = 0{,}0009$ *м²/час* ($\tau = 1$ час, опыт 23), $D_m = 0{,}00085$ *м²/час* ($\tau = 2$ часа, опыт 23) и $D_m = 0{,}00097$ ($\tau = 2$ часа, опыт 24).

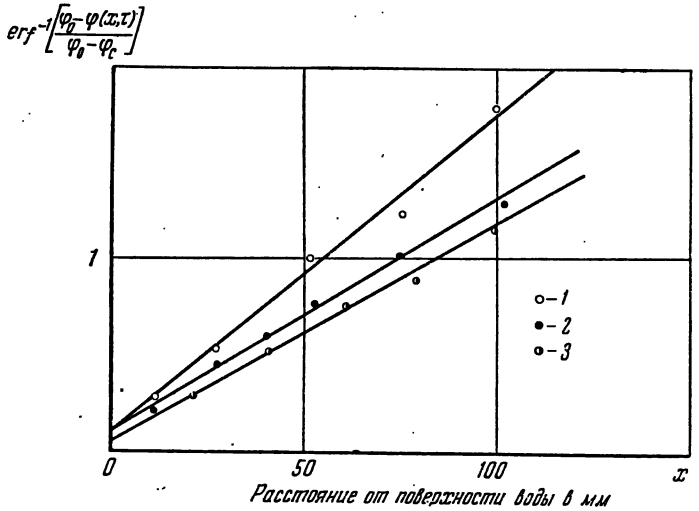


Рис. 125. Расчетные графики для определения коэффициента диффузии внутри песка. Условные обозначения:
1 — опыт 23, τ=1 час; *2* — опыт 23, τ=2 часа, *3* — опыт 24, τ=2 часа.

В среднем коэффициент диффузии пара внутри песка $D_m = 0{,}0009$ *м²/час*, т. е. оказывается, что он в 100 раз меньше коэффициента диффузии пара в свободном воздухе.

Таким образом, сопротивление внутренней диффузии пара в песке примерно равно 100.

Точно такие же опыты были проведены А. П. Порхаевым и для случая неизотермических условий. После наступления стационарного состояния песок нагревался лампами инфракрасного излучения, что давало моделирование солнечной радиации.

На рис. 126 приведены температурные кривые для различных горизонтов песка, а на рис. 127 — кривые изменения относительной влажности внутрипорозного воздуха с течением времени.

Рис. 126 показывает, что при нагревании песка его температура увеличивается во всех горизонтах.

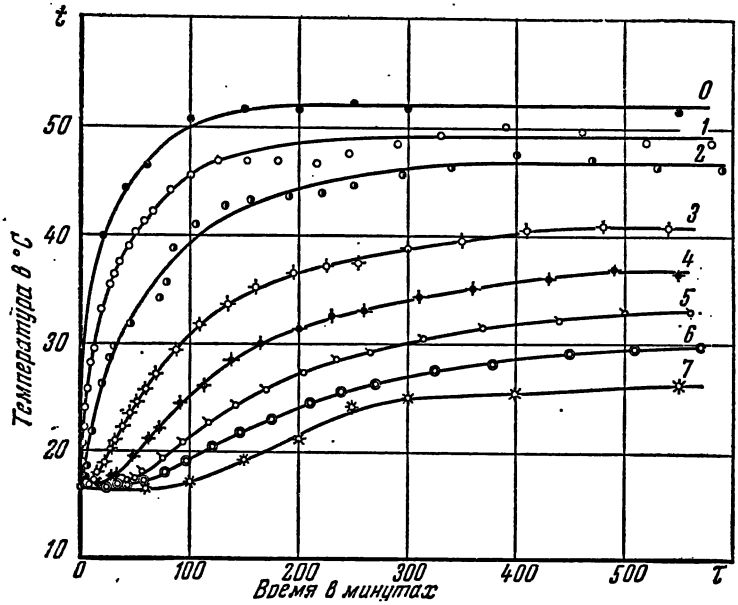


Рис. 126. Кривые кинетики нагревания песка.

Кривая *0*—0,3 *см* над поверхностью песка, *1*—10,7 *см* от уровня воды, *2*—9,7 *см*, *3*—7,8 *см*, *4*—6,0 *см*, *5*—4,0 *см*, *6*—2,0 *см*, *7*—над уровнем воды.

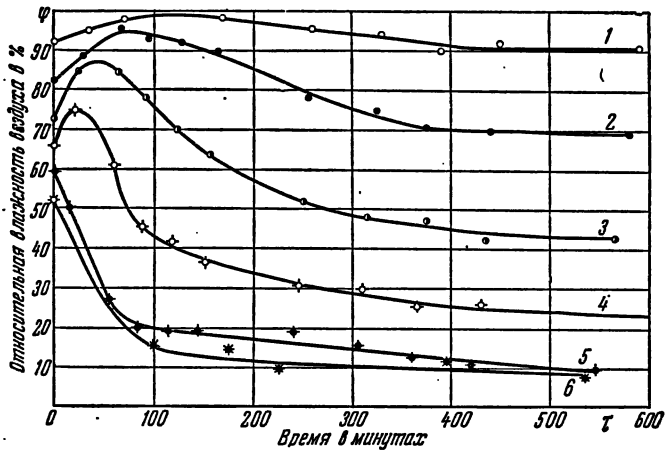


Рис. 127. Кривые кинетики относительной влажности внутрипорозного воздуха.

Кривая *1*—2,0 *см* от уровня воды, *2*—4,0 *см*, *3*—6,0 *см*, *4*—7,8 *см*, *5*—9,7 *см*, *6*—0,3 *см* от поверхности песка.

В начале процесса (рис. 128) температурный градиент максимален. Затем он постепенно уменьшается, так что распределение температуры приближается к распределению по линейному закону.

В поверхностном слое на глубине около 0,3 *см* от поверхности песка относительная влажность воздуха непрерывно уменьшается, а для остальных горизонтов сначала увеличивается, а потом уменьшается. Появление этого максимума объясняется диффузией водяного пара по направлению потока тепла, вызванного наличием температурного градиента.

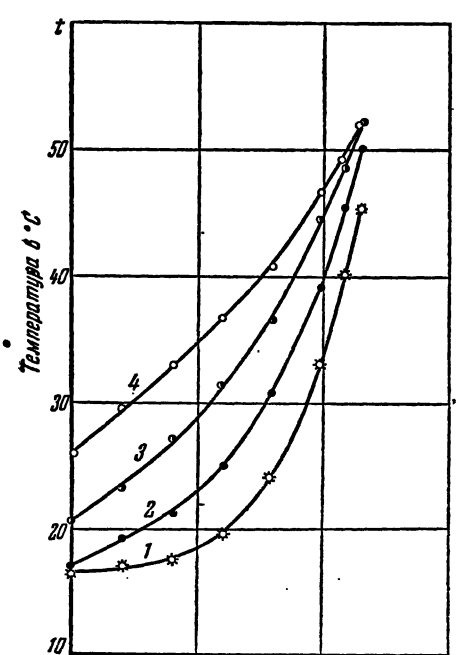


Рис. 128. Распределение температуры по высоте слоя песка в различное время при нагревании.

Кривая *1*—50 мин., *2*—100 мин., *3*—200 мин., *4*—500 мин.

На рис. 129 приведены кривые распределения относительной влажности воздуха по высоте слоя песка в различное время опытов. Из этих кривых видно, что влажность воздуха в поверхностных слоях уменьшается, а в нижних слоях увеличивается.

Закон диффузионного переноса можно написать так:

$$i = -D_m \gamma_в e_п \nabla p_п = -D_m \gamma_в e_п \frac{RT}{\mu_п} \nabla \omega_п - D_m \gamma_в e_п \frac{\omega_п R}{\mu_п} \nabla t, \quad (6.71)$$

где $e_п$ — удельная пароемкость влажного воздуха, $\omega_п$ — концентрация пара во влажном воздухе и R — универсальная газовая постоянная.

Первый член уравнения (6.71) соответствует диффузионному переносу, вызванному разностью концентраций пара (концентрационная диффузия), а второй член — диффузионному переносу пара, вызванному разностью температур (термодиффузия).

В нашем случае направление градиента концентрации пара $\nabla \omega_п$ противоположно направлению градиента температуры ∇t (в верхних слоях концентрация пара меньше, а температура выше, чем в нижних слоях).

Диффундируя к поверхности воды под влиянием температурного градиента, пар увеличивает относительную влажность воздуха в ниж-

них горизонтах. Возрастание φ увеличивает градиент концентрации пара. При дальнейшем нагревании градиент температуры уменьшается, в результате чего происходит диффузия пара снизу вверх под влиянием градиента концентрации. Из рис. 129 следует, что, начиная с $\tau = 150$ мин. после начала опыта, относительная влажность воздуха

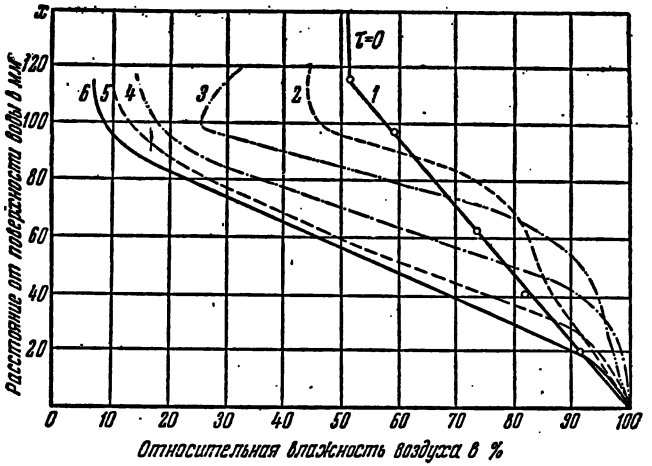


Рис. 129. Распределение относительной влажности воздуха по высоте слоя песка в различное время при нагревании.

Кривая *1*—начальное распределение, *2*—через 20 мин., *3*—60 мин., *4*—150 мин., *5*—300 мин., *6*—550 мин.

в нижних горизонтах падает настолько, что приближается к новому стационарному распределению, соответствующему постоянному температурному градиенту.

Кривые распределения влажности воздуха, приведенные на рис. 129, могут быть получены аналитически.

В нашем случае система уравнений может быть написана так:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 t}{\partial x^2},$$

$$\frac{\partial \omega_п}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_m \frac{\partial \omega_п}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial x}\left(D_m \delta \frac{\partial t}{\partial x}\right), \qquad (6.72)$$

где δ — термоградиентный коэффициент, равный

$$\delta = \frac{\omega_п}{T}. \qquad (6.73)$$

Предполагается, что внутри слоя песка конденсация пара отсутствует. Решение этой системы уравнений приведено в упомянутой работе А. П. Порхаева.

В стационарном состоянии $\frac{\partial \omega_п}{\partial \tau} = 0$ распределение концентрации пара определяется дифференциальным уравнением

$$\frac{d\omega_п}{dx} + \frac{\omega_п}{T}\frac{dt}{dx} = 0. \tag{6.74}$$

В качестве первого приближения предположим, что температурный градиент постоянен $\frac{dt}{dx} = A = \text{const}$. Тогда распределение концентрации пара по высоте слоя песка будет описываться уравнением

$$\omega_п(x, \tau) = \omega_0 \exp\left(-\frac{Ax}{T}\right), \tag{6.75}$$

где ω_0 — концентрация пара у поверхности воды ($\omega_0 = \gamma_п$).

Экспериментальная кривая $\omega_п(x, \tau)$, соответствующая времени $\tau = 550$ мин., когда состояние процесса близко к стационарному, апроксимируется экспоненциальной функцией.

Следовательно, в неизотермических условиях перенос пара в модельной капиллярно-пористой почве описывается законом диффузии. Молярное движение влажного воздуха, вызванное конвекционными токами в макропорах, и тепловое скольжение в макрокапиллярах, очевидно, малы и ими можно пренебречь.

б) Перенос вещества, поглощенного капиллярно-пористой коллоидной почвой

До настоящего времени в агрофизике не был установлен механизм переноса тепла и влаги, с помощью которого можно было объяснить суточные температурные кривые почвы. Вышеустановленные закономерности переноса позволяют объяснить суточные изменения температуры почвы. В подтверждение предложенного механизма были проведены Д. Н. Ончуковым [57] опыты по исследованию изменения температуры и влажности внутрипорозного воздуха в полевых условиях на Крымской опытной станции. Такие экспериментальные данные натурных наблюдений с одновременным измерением влажности внутрипочвенного воздуха на разных горизонтах приводятся впервые.

Температура почвы на различных расстояниях от поверхности измерялась термопарами, а температура и влажность внутрипочвенного воздуха измерялись термопсихрометром.

При определении температуры почвы горячий спай термопары покрывался капелькой жидкого стекла, теплопроводность которого близка к теплопроводности кварцевых зерен почвы. Спай термопары, измеряющей температуру внутрипочвенного воздуха, находился внутри небольшого полого цилиндрика, стенки которого были сделаны из металлической сетки. Этот цилиндрик предохранял спай термопары от непосредственного соприкосновения с частицами почвы.

Термопара мокрого спая была покрыта гигроскопическими волокнами ткани, которые периодически смачивались водой.

Для исследования переноса влаги почвой была взята ровная, вспаханная площадь без посева и орошения. Так как перенос тепла и влаги в почве происходит преимущественно в вертикальном направлении, то термопары были расположены в горизонтальных плоскостях. С этой целью на исследуемом участке выкапывался колодец размером 50×70 *см* и глубиной 60 *см*. Термопары углублялись в стенки колодца на расстояние 10—12 *см* в нетронутые слои почвы. Термопары, регистрирующие температуру мокрого термометра, вводились в смежную стенку колодца, а питающие водой трубки выводились на поверхность. После этого все отверстия тщательно замазывались, почва насыпалась в колодец в том же порядке и утрамбовывалась до плотности нетронутого слоя.

Точность измерения температуры была порядка 0,3° С.

Помимо регистрации температуры почвы, влажности и температуры внутрипочвенного воздуха, исследовалось также распределение влажности по глубине в различное время суток. Отбор проб на влажность производился обычным буром.

Результаты наблюдений в течение двух дней приведены в табл. 24 и на рис. 130. Если по данным таблицы 24 построить графики изменения температур $t_ч$, $t_э$ и $t_м$ по глубине в различное время, то анализ их показывает следующее: 1) внутрипочвенный воздух на глубине 25—28 *см* полностью насыщен водяными парами ($\varphi = 100\%$); 2) влажность внутрипочвенного воздуха, начиная от зоны испарения и ближе к поверхности почвы, постепенно уменьшается, в то время как разность $t_э - t_м$ увеличивается. На поверхности почвы происходит резкое падение влажности почвенного воздуха до влажности атмосферного воздуха; 3) в зависимости от интенсивности прогрева почвы зона испарения постепенно углубляется до 25—28 *см*; 4) начиная приблизительно с 18 часов дня температура поверхности почвы становится меньше температуры нижележащих слоев, что способствует конденсации пара, диффундирующего из нижних горизонтов под влиянием перепада температуры; 5) температура внутрипочвенного воздуха не равна температуре почвенных частиц. Наибольшая разница между $t_ч$ и $t_с$ получается на поверхности почвы и составляет величину порядка 7° С. На глубине 5 *см* разность температур ($t_ч - t_с$) не более 1° С, на глубине 10 *см* она не более 0,5° С и, наконец, на глубине 20 *см* эта разница ($t_ч - t_э$) меньше ошибок измерений.

Структурное состояние верхних слоев почвы способствует образованию больших температурных градиентов на поверхности почвы. Эти градиенты вызывают перенос влаги внутрь почвы в период нагрева и конденсацию пара в период охлаждения. Структурная почва удерживает влагу во много раз лучше, чем бесструктурная почва.

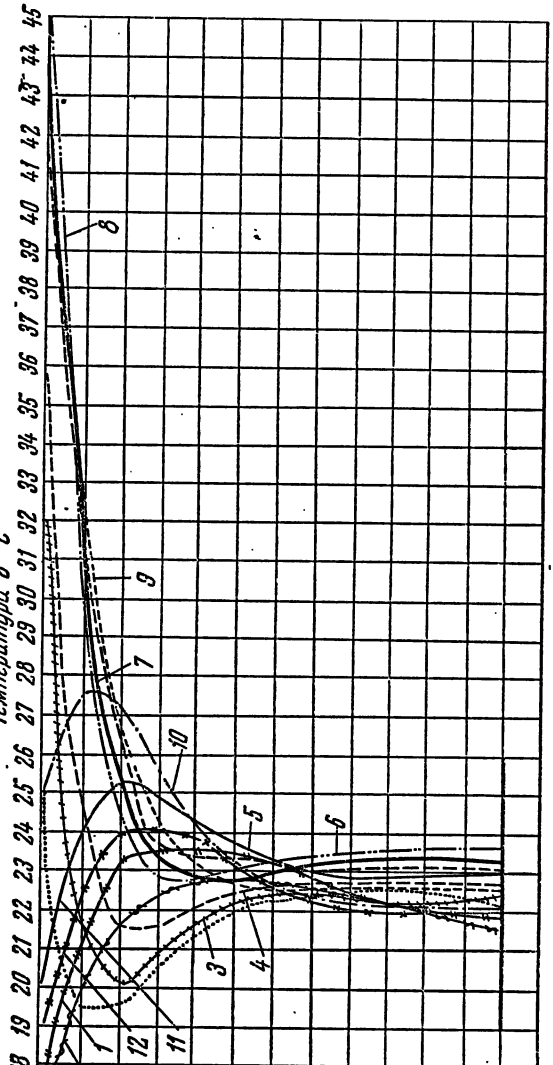


Рис. 130. Распределение температуры внутри почвы в различное время по опытным данным Д. Н. Ончукова (Крымская опытная станция, 26—27 августа 1952 г.). Условные обозначения:

кривая *1*—3 час. 05 мин., *2*—7 час., *3*—8 час. 45 мин., *4*—9 час. 20 мин., *5*—11 час. 35 мин., *6*—12 час. 46 мин., *7*—13 час. 35 мин., *8*—14 час. 45 мин., *9*—15 час. 55 мин., *10*—19 час., *11*—22 час. 10 мин., *12*—24 час. 45 мин.

Таблица 24

Изменения температуры почвы и влажности и температуры внутрипочвенного воздуха

Глубина замера от поверхности		60 *см*			40 *см*			25 *см*			15 *см*			10 *см*			5 *см*			Температура поверхности	Температура психрометра на 1 *см* от поверхности	
Дата опыта	Температура / Время	$t_ч$	$t_с$	$t_м$	$t_ч$	$t_с$	$t_м$	$t_ч$	$t_с$	$t_м$	$t_ч$	$t_с$	$t_м$	$t_ч$	$t_с$	$t_м$	$t_ч$	$t_с$	$t_м$		$t_с$	$t_м$
26/VIII 52 г.	8^{45}	22,5	22,5	22,5	22,8	22,8	22,8	22,0	22,0	22,1	20,5	20,5	21,2	19,5	19,7	19,9	19,4	19	19,1	29	—	—
	9^{20}	22,7	22,7	22,7	22,9	22,9	22,9	22,1	22,0	22,2	20,6	20,7	21,2	20,0	20,0	20,1	21,2	20,6	20,3	32	—	—
	11^{35}	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	23,0	22,4	22,2	22,4	21,5	21,4	21,5	21,5	21,5	21,0	24,5	23,5	22,6	36	—	—
	12^{45}	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	23,5	22,9	22,9	22,9	22,7	22,7	22,7	24,4	23,9	23,1	29,3	28,5	26,2	45	—	—
	13^{35}	23,2	23,2	23,3	23,2	23,2	23,2	22,7	22,7	22,7	23,2	23,2	22,6	25,1	24,7	23,6	31,0	29,6	27,7	45	34,6	21,6
	14^{45}	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1	22,7	22,7	22,7	23,7	23,4	22,7	26,3	26,8	24,3	31,8	30,4	28,8	44	33,4	21,2
	15^{55}	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,7	22,6	22,6	22,5	24,2	24,2	23,2	27,1	26,5	25,3	31,9	31,0	29,4	43	34	21,4
	16^{50}	22,9	22,9	22,9	22,9	22,9	23,2	23,2	23,2	23,2	25,3	25,3	24,4	27,9	27,4	26,5	31,7	30,9	29,5	38	30	20,4
	19^{00}	22,4	22,4	22,4	22,5	22,5	22,5	23,0	23,0	23,3	25,4	25,4	24,8	27,0	27,0	26,4	27,5	27,7	27,4	25	24	19
	20^{30}	22,4	22,4	22,4	22,7	22,7	22,7	23,8	23,8	23,8	25,5	25,5	24,8	26,0	26,0	26,0	25,3	25,7	25,4	20,5	20	16,8
	22^{10}	22,3	22,3	22,3	22,7	22,8	22,8	23,8	23,8	23,8	25,2	25,2	24,5	25,2	25,0	25,0	23,8	24,4	24,4	20	20,4	18,6
	24^{55}	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	23,5	23,5	23,5	24,0	24,0	24,0	23,9	23,9	23,9	22,3	22,8	22,8	19	19	17,8
27/VIII 52 г.	3^{05}	21,8	21,8	21,8	22,5	22,5	22,5	23,6	23,6	23,6	23,4	23,4	23,8	23,4	23,4	23,4	21,0	21,8	21,8	16	16,4	16,4
	7^{10}	21,5	21,5	21,5	21,3	22,3	22,3	22,9	22,8	22,8	22,3	22,3	22,4	21,5	21,5	21,5	19,7	20,1	20,1	17,5	20,1	18
	8^{45}	21,6	21,6	21,6	22,1	22,1	22,1	22,5	22,5	22,5	21,8	21,8	21,3	21,1	21,1	21,1	20,9	20,7	20,7	29	25	21
	9^{50}	22,2	22,2	22,2	22,7	22,7	22,7	22,8	22,8	22,8	22,2	22,2	22,5	21,9	21,9	21,9	23,0	22,5	22,0	29,5	27,4	21,4
	10^{50}	22,7	22,6	22,6	22,9	22,9	22,9	23,0	23,0	23,0	22,7	22,6	22,6	22,9	22,9	22,4	24,5	24,5	23,5	34	30,4	22,2
	12^{40}	22,4	22,4	22,4	23,0	22,9	23,0	23,0	23,0	23,1	23,3	23,3	23,0	24,5	24,2	23,6	27,2	26,8	25,7	35	29,2	20,8
	14^{50}	22,8	22,8	22,8	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1	24,2	24,0	23,5	25,5	25,2	24,4	28,8	28,1	26 8	35,5	28,4	20,6
	15^{50}	22,8	22,8	22,8	23,1	23,1	23,1	23,4	23,4	23,5	24,8	24,8	24,1	26,5	26,2	25,4	28,8	28,3	27,6	32	25	18,8
	17^{00}	22,3	22,3	22,3	23,1	23,1	23,1	23,5	23,5	23,5	24,7	24,7	24,1	26,2	25,9	25,5	27,5	27,1	26,5	27	24,2	18,4
28/VIII 52 г.	9^{15}	21,8	21,8	21,8	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4	22,5	21,5	21,5	21,8	20,6	20,8	20,9	20,8	20,6	20,4	26	—	—
	10^{20}	21,8	21,8	21,8	22,2	22,2	22,2	22,3	22,3	22,2	21,3	21,3	21,6	21,0	21,0	21,0	22,8	22,2	21,8	32,3	—	—
	10^{50}	22,5	22,5	22,5	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	22,8	21,9	21,9	22,0	21,7	21,9	21,7	24,3	23,7	23,0	35	—	—
	13^{30}	22,6	22,6	22,6	22,9	22,9	22,9	23,0	23,0	23,0	23,1	23,1	22,9	24,9	24,4	24,0	29,1	28,2	26,8	41	—	—
	14^{30}	22,4	22,4	22,4	22,7	22,7	22,7	22,6	22,6	22,6	23,0	23,0	22,7	25,1	24,8	23,9	29,3	28,3	26,9	43	—	—
	17^{30}	22,4	22,4	22,4	23,0	23,0	23,0	23,3	23,3	22,8	24,8	24,8	24,2	26,6	26,3	25,7	28,8	28,3	27,5	31	—	—

Местоположение зоны испарения определяется по величине относительной влажности внутрипочвенного воздуха. Выше зоны испарения относительная влажность воздуха меньше 100%.

Механизм переноса влаги в почве в грубых чертах можно представить себе следующим образом: в ночное время влажность почвы с глубиной увеличивается. При этом в течение всего периода охлаждения происходит увлажнение поверхностных слоев почвы за счет переноса влаги снизу вверх (по направлению потока тепла).

Этот перенос влаги вызван наличием градиентов температуры и влажности, направленных в одну и ту же сторону, т. е. снизу вверх. При малых влажностях он происходит в виде пара, а при больших влажностях водяной пар, диффундируя из более нагретых слоев, конденсируется, увеличивая тем самым влажность почвы. Влажность внутрипочвенного воздуха в это время равна 100%.

С восходом солнца начинается процесс испарения влаги с поверхности почвы. Внутрипочвенный воздух в поверхностных слоях становится ненасыщенным ($\varphi < 100\%$). Зона испарения постепенно углубляется внутрь почвы. В зависимости от градиента температуры некоторая часть пара диффундирует внутрь почвы, а остальная часть уходит в окружающую среду. При большой влажности почвы может иметь место перенос жидкости во внутренние слои под влиянием градиента температуры. Диффундируя в более холодные нижние слои, насыщенный пар конденсируется, увеличивая тем самым влажность почвы ниже зоны испарения.

Углубление зоны испарения в условиях степной части Крыма в августе—сентябре 1952 г. наблюдалось до 25 *см*.

Начиная с 18 часов суток происходит охлаждение верхних слоев почвы. Перенос вещества в виде пара и жидкости происходит только в одном направлении. Зона конденсации располагается выше зоны испарения. По мере охлаждения зона конденсации постепенно увеличивается, а интенсивность испарения уменьшается. В результате этого наступает квазистационарное состояние.

Такой механизм переноса влаги подтверждается экспериментальными данными по изменению почвы на разных горизонтах в течение суток (табл. 25).

Из табл. 25 видно, что влажность поверхности почвы в период прогрева уменьшилась от 5 до 2,5%. Минимум влажности приходится на 14 часов. После этого влажность поверхности почвы увеличивается и к 6 часам следующего дня полностью восстанавливается до своей первоначальной величины. Изменение влажности слоя почвы на глубине 7 *см* подтверждает факт переноса влаги под влиянием температурного градиента (термовлагопроводность). В период нагрева влажность этого слоя почвы увеличивается на 1,5%. После прекращения поступления влаги из верхнего слоя, когда температурный градиент изменил свое направление на обратное, влажность почвы уменьшается на 2% за счет переноса влаги в нижеследующий слой, поскольку

направление температурного градиента в последнем слое осталось неизменным (см. рис. 130).

Таблица 25

Суточное изменение влажности почвы 2 сентября 1952 г.

Время (часы)	Влажность почвы U на глубине:				
	0 *см*	7 *см*	17 *см*	35 *см*	50 *см*
6—00	5,1	10,66	14.83	19,10	21,25
10—00	3,39	10,35	15,74	18,93	—
14—00	2,51	11,3	15,83	17,5	21,0
18—00	3,47	11,15	16,1	19,2	19,85
22—00	4,35	9,4	16,4	18,0	18,05
2—30	4,93	10,92	14,15	17,2	18,85
6—20	5,5	11,1	14,6	16,8	21,0

В последующие часы (от 22 ч. до 6 ч. 20 м.) влажность поверхности почвы вновь увеличивается за счет переноса влаги из нижних горизонтов. Кривая изменения влажности на глубине 50 *см* показывает минимум, приходящийся на 22 часа. Этот минимум объясняется частичным испарением и перемещением жидкости в верхние слои из-за наличия градиента влажности.

В дальнейшем эта убыль влаги пополняется за счет переноса жидкости из более глубоких слоев, и к утру следующего дня влажность почвы вновь восстанавливается. В результате дневного нагревания и ночного охлаждения некоторое количество влаги переходит из глубоких слоев почвы в окружающий воздух, вследствие чего уровень грунтовых вод понижается. В общем почва выкачивает влагу из глубинных слоев в атмосферу подобно насосу.

Таким образом, в почвах и грунтах при их нагревании и охлаждении имеет место перенос вещества как в виде пара, так и в виде жидкости. Этот перенос вызван наличием градиентов температуры и влажности. Явление переноса в почве подчиняется основному уравнению

$$i = -k\gamma_0 \nabla u - k\gamma_0 \delta \nabla t, \qquad (6.76)$$

так что все установленные выше закономерности переноса тепла и вещества в коллоидных капиллярно-пористых телах полностью применимы для почв и грунтов.

Роль структурной почвы сводится, таким образом, к созданию больших температурных градиентов. Эти градиенты способствуют диффузии пара внутрь почвы при ее нагревании в дневные часы и конденсации пара, диффундирующего из нижних горизонтов в верхние, в часы ночного охлаждения.

Структурная почва способна удерживать влагу в отличие от бесструктурной, которая постепенно высыхает за летний период.

Аналогичную роль выполняют теплоизоляционные прослойки внутри почвы, которые способствуют сохранению внутрипочвенной влаги.

Заметим, что в верхних слоях почвы молекулярный перенос пара может быть осложнен наличием молярного движения внутрипочвенного влажного воздуха. Это движение вызывается градиентом общего давления, возникающего в результате инжекционного действия движущегося воздуха вблизи поверхности почвы, и наличием теплового скольжения в макропорах почвы.

Движение влаги направлено к поверхности почвы. Это вызывает частичный вывод внутрипочвенного воздуха в окружающую атмосферу и обратный вход атмосферного воздуха внутрь почвы. По гипотезе В. Г. Корнева выход влажного воздуха происходит по системе макропор, а вход—по многочисленным макрокапиллярам. Благодаря этому возникает циркуляция влажного воздуха в верхних слоях почвы. Она еще более усиливается интенсивным испарением и конденсацией влаги. Если испарение и конденсация происходят достаточно быстро, то благодаря сопротивлению капиллярно-пористой системы возникающий перепад общего давления релаксируется достаточно медленно.

Наличие такой циркуляции нуждается в подтверждении прямыми экспериментами. С нашей точки зрения, циркуляция влажного воздуха в почвах происходит благодаря тепловому скольжению в замкнутых макрокапиллярах. Вблизи стенки капилляра влажный воздух движется против потока тепла, а в центральной части капилляра — по направлению потока тепла (подробно см. § 3).

Необходимо отметить, что почва является не только капиллярно-пористым, но и коллоидным телом. Поэтому в почвенных частицах коллоидного типа имеются многочисленные микрокапилляры, движение пара и воздуха в которых происходит эффузионным путем. При охлаждении этих частиц пар перемещается внутрь капилляра, в результате чего создается перенасыщение пара в микропорах, приводящее его к конденсации. В таких почвах большое значение имеет молекулярный перенос жидкости, вызванный градиентом осмотического давления.

Все эти виды переноса вещества, поглощенного в почвах, определяются уравнением (6.76), в котором коэффициенты k и δ для различных почв и грунтов должны определяться экспериментальным путем.

ГЛАВА VII

ПЕРЕНОС ВЕЩЕСТВА И ТЕПЛА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ И РАСТВОРАХ

§ 23. Перенос вещества в бинарных смесях

Перенос вещества в пористых телах является сложным процессом, зависящим от перемещения пара и жидкости при наличии неконденсирующихся газов (воздуха).

Для лучшего уяснения основных закономерностей переноса вещества в пористых телах рассмотрим более простые явления, происходящие при молярном и молекулярном переносах паров и жидкостей.

а) Молекулярный перенос вещества

Одним из наиболее распространенных видов молекулярного переноса вещества является диффузия. Диффузия — процесс молекулярного перемешивания, вызванного хаотическим молекулярным движением. Различают: 1) взаимную диффузию, т. е. взаимное смешивание двух газов или жидкостей, 2) самодиффузию, т. е. молекулярное перемешивание вещества благодаря хаотическому движению при наличии постоянного давления, и 3) избирательную диффузию или осмос, т. е. выравнивание концентрации преимущественно одного из компонентов газа или жидкости (диффузия газа или жидкости через полупроницаемые твердые тела).

Плотность потока диффундирующего вещества равна:

$$i = (-n_0)\frac{dM}{d\tau\,\Delta S}, \qquad (7.1)$$

где $\frac{dM}{d\tau}$ — скорость диффузии (количество диффундирующего вещества в единицу времени); n_0 — единичный вектор, направленный по нормали к элементу изоконцентрационной поверхности ΔS в сторону уменьшения концентрации ω. Следовательно, вектор i направлен противоположно градиенту концентрации, выражаемому вектором $\nabla\omega$.

Классический закон диффузии Фика может быть представлен в следующем виде:

$$i = -D\nabla\omega = -Dn_0\frac{\partial\omega}{\partial n}, \qquad (7.2)$$

где D — коэффициент пропорциональности, называемый коэффициентом диффузии.

Чтобы выяснить физический смысл коэффициента диффузии, напишем соотношение (7.2) для стационарного одномерного поля концентрации. В этом случае концентрация зависит только от одной координаты x — нормали к изоконцентрационной поверхности ($n \equiv x$). Скалярная величина вектора потока вещества будет равна:

$$i = -D\frac{d\omega}{dx}.$$

Если градиент концентрации будет величиной постоянной

$$\left(\frac{d\omega}{dx} = \text{const}\right),$$

то можно написать:

$$\frac{d\omega}{dx} = \frac{\omega_2 - \omega_1}{x_2 - x_1} = \text{const}.$$

Отсюда следует, что скорость диффузии будет величиной постоянной:

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{M}{\tau} = \text{const},$$

где M — масса вещества, продиффундированного за время τ. Итак, имеем:

$$\frac{M}{\tau S} = -D\,\frac{\omega_2 - \omega_1}{x_2 - x_1} = D\,\frac{\omega_1 - \omega_2}{x_2 - x_1}, \qquad (7.3)$$

причем

$$\omega_1 > \omega_2, \quad x_2 > x_1.$$

Следовательно, коэффициент диффузии равен количеству вещества, продиффундировавшего в единицу времени через единицу поверхности, при единичном перепаде концентрации, приходящемся на единицу длины нормали.

Для разных газов, взятых при нормальных условиях, коэффициент диффузии изменяется от 0,04 до 0,5 $м^2/час$.

При самодиффузии в однородном газе молекулы одной части газа непрерывно диффундируют в другую часть, так что плотность газа остается неизменной. В последнее время самодиффузия была исследована экспериментально. Для этой цели в некоторый участок газа или жидкости вносится небольшое количество радиоактивных молекул того же вещества. Наблюдая за распространением радиоактивных молекул по всей массе вещества, можно составить себе представление о величине самодиффузии данного вещества.

Исходя из простейших представлений кинетической теории газов, можно получить соотношение, согласно которому коэффициент самодиффузии для идеального газа будет равен:

$$D = \frac{1}{3}\bar{u}l, \qquad (7.4)$$

где $\bar{u}$ — средняя скорость движения молекул, а l — средняя длина свободного пробега молекулы.

Длина свободного пробега молекулы в некоторых узких пределах давления обратно пропорциональна давлению газа P и прямо пропорциональна абсолютной температуре T. Средняя квадратичная скорость движения молекул пропорциональна $\sqrt{T}$. Следовательно, мы имеем:

$$D = D_0\left(\frac{T}{T_0}\right)^{1,5}\left(\frac{P_0}{P}\right), \qquad (7.5)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при нормальных условиях, т. е. при давлении $P = 760$ *мм* рт. столба и при $T_0 = 273°$ К. Для реальных газов вместо показателя степени $^3/_2$ берут обычно 2. В этом случае будем иметь:

$$D = D_0\left(\frac{T}{273}\right)^2\left(\frac{P_0}{P}\right). \qquad (7.6)$$

Коэффициенты самодиффузии некоторых газов при $P = 1$ *ат* и 0°С приведены в табл. 26.

Таблица 26

Коэффициент D_0 самодиффузии газов при $P = 1$ *ат*, $T_0 = 273°$

Газ	D в *м²/час*
Водород	0,465
Кислород	0,068
Окись углерода	0,061
Углекислота	0,040
Водяной пар (при 100° С)	0,048

Обычно мы имеем дело со взаимной диффузией, причем коэффициент взаимной диффузии вычисляется по уравнению

$$D_{12} = \frac{n_1 D_{11} + n_2 D_{22}}{n_1 + n_2}, \qquad (7.7)$$

где D_{11} и D_{22} — коэффициенты самодиффузии первого и второго газа соответственно, а n_1 и n_2 — число молекул каждого из этих газов в единице объема смеси, взятых именно в том месте, где нас интересует ход взаимной диффузии рассматриваемых двух газов.

Соотношение (7.7) справедливо при условии постоянства общего давления:

$$P = p_1 + p_2 = (n_1 + n_2)\,kT, \qquad (7.8)$$

где $k = \frac{R}{N}$ — постоянная Больцмана, равная отношению универсальной газовой постоянной R к числу молекул N в одном моле газа.

При постоянной температуре ($T = \text{const}$) и $P = \text{const}$ диффузионный поток будет стационарным $\left(\frac{\partial n_1}{\partial x} = -\frac{\partial n_2}{\partial x} = \text{const}\right)$. Тогда коэффициент диффузии первого газа во второй будет равен коэффициенту диффузии второго газа в первый, т. е. $D_{12} = D_{21}$.

Коэффициент взаимной диффузии изменяется от температуры и давления по той же формуле (7.6), как и коэффициент самодиффузии.

Коэффициенты взаимной диффузии D_0 при нормальных условиях приведены в табл. 27 *).

Таблица 27

Коэффициент взаимной диффузии газов при $P = 1$ *ат*, $T_0 = 273°$

Бинарная смесь	D_0 *м²/час*	Бинарная смесь	D_0 *м²/час*
Водород — кислород . .	0,25	Кислород — воздух . . .	0,065
Водород — азот	0,24	Углекислота — воздух .	0,050
Водород — углекислота	0,20	Водяной пар — воздух .	0,079
Кислород — азот	0,065	Пары эфира — воздух . .	0,028
Кислород — углекислота	0,050	Пары нафталина—воздух	0,018

Закон диффузии (7.2) можно написать в другой форме. Из уравнения Менделеева — Клапейрона следует:

$$p = \frac{RT}{\mu}\omega, \tag{7.9}$$

где μ — молекулярный вес.

При постоянной температуре будем иметь **):

$$i = -\frac{D\mu}{RT}\nabla p = -D_p \nabla p, \tag{7.10}$$

где $D_p = D\frac{\mu}{RT}$ — коэффициент диффузии, отнесенный к разнице парциальных давлений.

Соответственно этому изменится также и зависимость коэффициента диффузии D_p от температуры:

$$D_p = \frac{D_0\mu}{R} T\left(\frac{P_0}{P}\right), \tag{7.11}$$

т. е. коэффициент диффузии D_p будет прямо пропорционален абсолютной температуре.

Размерность универсальной газовой постоянной R в формуле (7.10) надо выбирать в зависимости от единиц измерения парциального давления. Если давление p измеряется в *мм* рт. столба, то $R = 0{,}06237 \frac{\text{мм рт. ст. } м^3}{\text{град моль}}$; если давление измеряется в *кГ/м²*, то $R = 0{,}848 \frac{\text{кГм}}{\text{град моль}}$. В абсолютной системе единиц $R = 8{,}315 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{град моль}}$.

*) В дальнейшем коэффициент взаимной диффузии будем обозначать через D без индекса.

**) Как будет показано ниже, для неизотермической диффузии такая форма записи более удобна.

б) Молекулярный и молярный перенос вещества

В газовых смесях отдельные компоненты диффундируют с различной скоростью, что приводит к возникновению градиента общего давления ∇P и, стало быть, к появлению, молярного переноса. Это явление усиливается еще конденсацией, испарением и вообще всяким изменением объема. В данном случае полный поток вещества будет складываться из диффузионного потока $D\nabla\omega$ и молярного потока $v\omega$, где v — скорость молярного потока в направлении нормали к поверхности. Итак,

$$i = -D\nabla\omega + v\omega. \tag{7.12}$$

Скорость молярного переноса непосредственно на опыте определить трудно. Для получения основных закономерностей переноса вещества здесь часто пользуются методом Максвелла. При отсутствии диффузии поток вещества будет равен:

$$i = v\omega.$$

Если имеет место молярный и молекулярный, т. е. диффузионный, перенос вещества, то по аналогии с предыдущим случаем введем некоторую среднюю линейную скорость u, определяемую равенством

$$u = \frac{i}{\omega}, \tag{7.13}$$

где i — полный поток вещества.

Для бинарной смеси на основании соотношения (7.12) можно написать:

$$i_1 = -D_1\nabla\omega_1 + v\omega_1,$$
$$i_2 = -D_2\nabla\omega_2 + v\omega_2.$$

Средние линейные скорости переноса будут соответственно равны:

$$u_1 = -\frac{D_1}{\omega_1}\nabla\omega_1 + v,$$
$$u_2 = -\frac{D_2}{\omega_2}\nabla\omega_2 + v.$$

Вычитая второе выражение из первого, получим:

$$u_1 - u_2 = \frac{D_2}{\omega_2}\nabla\omega_2 - \frac{D_1}{\omega_1}\nabla\omega_1. \tag{7.14}$$

Таким образом, разность средних скоростей переноса вещества для двухкомпонентной смеси не зависит от наличия молярного потока и определяется только процессом диффузии.

Как было отмечено выше, для бинарной смеси $D_1 = D_2 = D$. На основании постоянства общего давления

$$P = p_1 + p_2 = \left(\frac{\omega_1}{\mu_1} + \frac{\omega_2}{\mu_2}\right) RT = \text{const}$$

получим:

$$\frac{1}{\mu_1}\nabla\omega_1 = -\frac{1}{\mu_2}\nabla\omega_2$$

Отсюда находим:

$$u_1 - u_2 = -\frac{\mu_2\omega_1 + \mu_1\omega_2}{\mu_1\omega_1\omega_2} D\nabla\omega_1 = -\frac{P}{p_1p_2} D\nabla p_1. \qquad (7.15)$$

Если введем молярную концентрацию $C = \frac{\omega}{\mu}$, то последнее соотношение можно будет написать так:

$$u_1 - u_2 = -\frac{C_1 + C_2}{C_1C_2} D\nabla C_1. \qquad (7.16)$$

Как известно, формулу (7.15) Максвелл получил из кинетической теории газов.

Из соотношения (7.15) нетрудно получить формулу Стефана для потока пара при наличии инертного газа. Обозначим индексом 1 конденсирующийся пар, а индексом 2 инертный газ. Так как инертный газ в сосуде не возникает и не расходуется, то в стационарном состоянии средняя скорость его переноса будет равна нулю. Следовательно, поток конденсирующегося пара определяется равенством

$$i = u_1\omega_1 = -\frac{P}{p_2} D\nabla\omega_1 = -\frac{P}{P - p_1} D_p\nabla p_1. \qquad (7.17)$$

Пусть мы имеем плоскую поверхность, нормаль к которой обозначим через x. Тогда скалярная величина вектора ∇p_1 будет, очевидно, равна $\frac{\partial p_1}{\partial x}$. Так как $\nabla p_1 = -\nabla p_2$, то имеем:

$$i = -\frac{P}{p_2} D_p \frac{dp_1}{dx} = \frac{P}{p_2} D_p \frac{dp_2}{dx}.$$

Если это выражение проинтегрируем в пределах от $p_2 = P - p_0$ (при $x = 0$) до $p_2 = P - p_h$ (при $x = h$), то получим:

$$i_1 = \frac{D_pP}{h} \ln \frac{P - p_h}{P - p_0}. \qquad (7.18)$$

Эта формула известна в литературе как формула Стефана для испарения жидкости из капиллярной трубки высотой h.

в) Перенос вещества при неизотермических условиях

Если внутри бинарной газовой смеси имеются градиенты концентрации и температуры, то разность скоростей переноса будет определяться [100] формулой:

$$u_1 - u_2 = \frac{P}{p_1p_2} D(\nabla p_1 + K_T P\nabla T), \qquad (7.19)$$

где K_T — безразмерное термодиффузионное отношение, характерное для данной пары газов. Эту величину иногда называют относительным коэффициентом термодиффузии.

Первый член в правой части формулы (7.19) учитывает молекулярный перенос вещества, вызванный наличием градиента парциального давления, тогда как второй член учитывает молекулярный перенос вещества, вызванный градиентом температуры.

Численное значение коэффициента K_T зависит от механизма взаимодействия между молекулами в актах соударения, т. е. от закона отталкивания, который определяет собой механизм взаимодействия молекул газа. У идеального газа величина K_T может иметь различные значения в зависимости от того, с каким типом взаимодействия между молекулами мы имеем дело. Если молекулы газа уподобить материальным точкам, отталкивающимся с силой, обратно пропорциональной ν-й степени расстояния, то при $\nu = 5$ термодиффузия будет полностью отсутствовать ($K_T = 0$).

Если $\nu > 5$, то величина K_T положительна, при $\nu < 5$ величина K_T отрицательна. Если молекулы ведут себя как упругие шарики, то величина K_T и ее знак определяются отношениями радиусов и масс обоих типов молекул.

Для сложных газов необходимо принять $\nu > 5$. Если индекс 1 в соотношении (7.19) относится к более тяжелому газу, то величина K_T будет положительной.

Следовательно, более тяжелые (или более крупные) молекулы под влиянием температурного градиента диффундируют по направлению потока тепла (из горячих мест в более холодные), а более легкие молекулы диффундируют в обратном направлении (из холодных мест в более горячие).

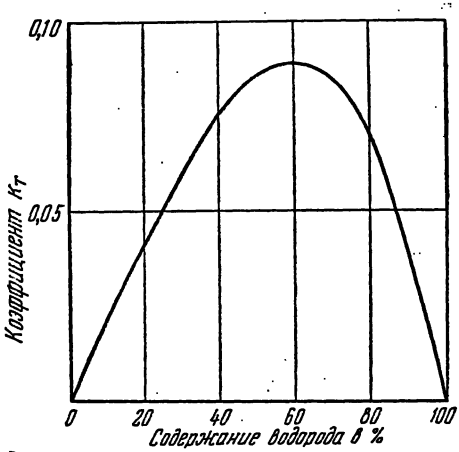


Рис. 131. Зависимость между коэффициентом K_T для бинарной смеси азот — водород и процентным содержанием водорода.

Коэффициент K_T зависит от концентрации данной компоненты газа. При малых концентрациях коэффициент K_T увеличивается пропорционально концентрации, затем он достигает максимума и, наконец, уменьшается. В качестве примера на рис. 131 дана зависимость между коэффициентом K_T для бинарной смеси водород — азот и процентным содержанием водорода. Из рис. 131 видно, что для

однородного газа коэффициент K_T действительно равен нулю (термодиффузия отсутствует). При малых концентрациях можно, следовательно, написать:

$$K_T = b\omega, \tag{7.20}$$

где коэффициент пропорциональности b для данной пары газов лежит в пределах от 0,2 до 0,3.

Чем больше разница между молекулярными весами взятых газов, тем больше K_T. Поэтому для смесей водорода с другими газами термодиффузия особенно существенна. Для неизотермической диффузии полный поток вещества равен сумме потоков обоих компонентов смеси:

$$v(C_1 + C_2) = u_1 C_1 + u_2 C_2.$$

Переходя от молярных концентраций к парциальным давлениям, получим:

$$v = \frac{u_1 p_1 + u_2 p_2}{P}. \tag{7.21}$$

Выражая u_2 через u_1 и v и подставляя соответствующие величины в (7.19), находим:

$$i_1 = -\frac{D\mu_1}{RT}\left(\nabla p_1 + K_T \frac{P}{T}\nabla T\right) + \frac{\mu_1}{RT} p_1 v, \tag{7.22}$$

т. е. полный поток вещества равен сумме диффузионного, термодиффузионного и молярного потоков.

Пользуясь уравнением Менделеева-Клапейрона, имеем:

$$i_1 = -D\nabla\omega_1 - \frac{D}{T}\left[\omega_1 + K_T\left(\omega_1 + \frac{\mu_1}{\mu_2}\omega_2\right)\right]\nabla T + v\omega_1, \tag{7.23}$$

где

$$\nabla p_1 = \frac{RT}{\mu_1}(\nabla\omega_1)_T + \frac{\omega_1 R}{\mu_1}(\nabla T)_\omega. \tag{7.24}$$

Первый член равенства, стоящий в правой части (7.23), учитывает перенос вещества, вызванный градиентом концентрации (концентрационная диффузия), второй член — поток вещества, вызванный градиентом температуры, и, наконец, третий член учитывает молярный поток вещества.

Многие авторы рассматривают второй член в качестве выражения для термодиффузионного потока вещества. Мы считаем, что при неизотермической диффузии такого разделения молекулярного потока вещества на поток концентрационной диффузии и термодиффузионный поток делать не следует, а необходимо пользоваться обычным выражением для диффузии, только в качестве движущей силы диффузии считать не концентрацию, а парциальное давление. В этом случае под явлением термодиффузии понимается относительный молекулярный перенос в неоднородных газах (или газовых смесях), вызванный наличием температурного градиента.

В большинстве случаев, за исключением смесей, содержащих водород, термодиффузией можно пренебречь ($K_T \ll 1$). Тогда для неизотермической диффузии получим следующую формулу:

$$i_1 = -D\nabla\omega_1 - D\frac{\omega_1}{T}\nabla T + v\omega_1 = -D_p\nabla p_1 + v\frac{\mu_1 p_1}{RT} = -\frac{P}{P-p_1}D_p\nabla p_1. \tag{7.25}$$

Анализ соотношения (7.23) показывает, что ни концентрация, ни температура не являются потенциалами молекулярного переноса вещества. Если пренебречь термодиффузией ($K_T \ll 1$), то в качестве потенциала молекулярного переноса вещества будет служить парциальное давление. При наличии термодиффузии парциальное давление не может служить потенциалом переноса вещества, так как оно не учитывает энергии обменного акта при столкновении молекул.

г) Перенос тепла

При неизотермической диффузии перенос тепла будет определяться теплопроводностью газовой смеси, термодиффузионным и молярным потоками вещества. Плотность потока тепла q будет равна:

$$q = -\lambda\nabla T + \bar{I}v + \frac{K_T}{A}P(u_1 - u_2), \tag{7.26}$$

где λ — коэффициент теплопроводности, $\bar{I}$ — средняя объемная энтальпия смеси, A — механический эквивалент тепла.

Если в формулу (7.26) вместо $(u_1 - u_2)$ подставить соответствующее выражение из соотношения (7.19), то, пренебрегая членом, содержащим K_T^2, получим следующее выражение для потока тепла:

$$q = -\lambda\nabla T + \bar{I}v - \frac{DK_T P^2}{Ap_1p_2}\nabla p_1. \tag{7.27}$$

Отсюда видно, что явления термодиффузии и диффузионной теплопроводности зависят одно от другого и, вообще говоря, существуют вместе. Их интенсивность определяется одним и тем же коэффициентом K_T. Специального коэффициента диффузионной теплопроводности не существует.

§ 24. Перенос в молекулярных и коллоидных растворах

а) Основные свойства растворов

Остановимся кратко на некоторых свойствах молекулярных и коллоидных растворов. Обычно те вещества, которые находятся в растворе в большом количестве, называют растворителями, а те вещества, которые присутствуют в растворе в меньшем количестве, называют

растворенными веществами. Раствор характеризуется концентрацией, т. е. отношением количества растворенного вещества к количеству раствора.

Основной термодинамической характеристикой раствора является осмотическое давление (P). При малых концентрациях (ω) раствора растворенное вещество ведет себя как идеальный газ. Осмотическое давление растворенного вещества такое же, как если бы все это вещество находилось в газообразном состоянии в объеме, занимаемом раствором.

Осмотическое давление определяется законом Вант-Гоффа:

$$P = \frac{\omega}{\mu} RT = nkT, \tag{7.28}$$

где μ — молекулярный вес растворенного вещества, а n — число молекул растворенного вещества в 1 $см^3$. Различие между газовым и осмотическим давлением заключается в том, что газовое давление обусловлено бомбардировкой молекулами газа стенок сосуда и соударениями между собой, тогда как осмотическое давление можно наблюдать лишь при наличии полупроницаемой перегородки. Акад. И. А. Каблуков считает, что причиной осмотического давления является взаимное притяжение между частицами растворенного вещества и растворителя.

По А. Эйнштейну осмотическое давление обусловлено не молекулами растворенного вещества, а частицами дисперсионной среды, проникающими через эту перегородку. Несмотря на это различие, все основные молекулярно-кинетические и термодинамические соотношения для газового и осмотического давления одинаковы.

Для концентрированных растворов многие исследователи с целью вычисления осмотического давления использовали уравнение реальных газов

$$P = \frac{RT}{\mu}\left(\frac{M}{V - b\nu}\right) \approx \frac{RT\omega}{\mu}\left(1 + \frac{b\omega}{\mu}\right),$$

где $\nu = \frac{M}{\mu}$ — количество молей вещества. Это уравнение неоднократно применялось к коллоидным растворам и давало сравнительно хорошие результаты.

Применимость формулы (7.28) к разбавленным растворам указывает на применимость к растворам закона Дальтона, гласящего, что сумма парциальных осмотических давлений равна общему осмотическому давлению.

Для растворов электролитов необходимо вводить поправку, зависящую от природы и степени диссоциации электролита. Осмотическое давление коллоидных растворов незначительно, так как средние скорости движения коллоидных частиц малы, а сами частицы велики по сравнению с молекулами.

Помимо осмотического давления, растворы обладают свойством понижения давления насыщенного пара раствора по сравнению с да-

влением над чистым растворителем. Между осмотическим давлением P и давлением насыщенного пара p раствора существует следующая зависимость:

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{\mu}{RT\gamma} P\right), \tag{7.29}$$

где p_0 — давление насыщенного пара над чистым растворителем и γ — плотность раствора. При изучении растворов большое значение имеет диффузия растворенного вещества. Закон диффузии Фика был предложен им именно для растворов. Строгая экспериментальная проверка закона диффузии для растворов была произведена проф. Н. А. Умовым (в 1888—1891 гг.). Им было установлено, что закон диффузии Фика справедлив только для изотермических условий и для малых концентраций. Как будет показано ниже, градиент концентрации растворенного вещества не является градиентом потенциала молекулярного переноса вещества. Для малых концентраций в качестве такого потенциала переноса можно принять осмотическое давление.

б) Изотермическая диффузия в растворах

Закон диффузии можно вывести следующим образом: пусть мы имеем сосуд с раствором переменной концентрации ω, изменяющейся в направлении нормали x от дна сосуда. Если на высоте x находится полупроницаемая перегородка, то осмотическое давление будет равно:

$$P_x = \frac{RT}{\mu} \omega_x. \tag{7.30}$$

Осмотическое давление является движущей силой диффузии. Если площадь сечения сосуда равна S, то на высоте x сила осмотического давления будет равна SP_x, а на высоте $x + dx$ она будет равна $-S(P_x - dP_x)$. На объем $S\,dx$ действует сила, равная разности двух указанных сил $S\,dP_x$, а на единицу объема действует сила F, равная

$$F = -\frac{S\,dP_x}{S\,dx} = -\frac{dP_x}{dx}. \tag{7.31}$$

Пользуясь соотношением (7,30), полученное равенство можно переписать так:

$$F = -\frac{RT}{\mu}\frac{d\omega}{dx}. \tag{7.32}$$

Чтобы найти силу f, действующую на одну частицу, необходимо F разделить на произведение $\frac{\omega}{\mu}N$, где N — число молекул в грамм-молекуле:

$$f = \frac{F\mu}{\omega N} = -\frac{RT}{\omega}\frac{d\omega}{dx}. \tag{7.33}$$

Под действием этой силы частица сначала будет двигаться ускоренно. Ее будет тормозить сила внутреннего трения. Когда обе эти

силы уравновесятся, частица будет двигаться равномерно. Если частицу принять за сферическую, то сила трения по формуле Стокса будет равна:

$$f = 6\pi\eta r v, \tag{7.34}$$

где η — коэффициент внутреннего трения, r и v — соответственно радиус частицы и скорость ее движения.

Если подставим это выражение для f в соотношение (7.33), то получим:

$$v = -\frac{RT}{6\pi\eta r\omega N}\frac{d\omega}{dx}. \tag{7.35}$$

Отсюда вытекает, что плотность диффузионного потока i будет равна:

$$i = \omega v = -\frac{RT}{6\pi\eta r N}\frac{\partial\omega}{\partial x}. \tag{7.36}$$

Сравнивая эту формулу с выражением закона диффузии, находим, что коэффициент диффузии D равен:

$$D = \frac{RT}{6\pi r\eta N}. \tag{7.37}$$

Это равенство известно под названием формулы Эйнштейна. Определяя коэффициент диффузии и η, мы можем, следовательно, найти радиус коллоидной частицы.

Формула (7.37) справедлива для случая, когда размеры частиц растворенного вещества превышают размеры растворителя.

Коэффициенты диффузии некоторых красителей и поваренной соли приведены в табл. 28.

Таблица 28

Коэффициент диффузии некоторых веществ в воде

Вещество	$D \cdot 10^5 \frac{м^2}{час}$
Краситель (конго красный)	0,195
Краситель кристаллический фиолетовый	0,166
Поваренная соль	0,39

Коэффициенты диффузии в растворах в сотни тысяч раз меньше, чем для газов.

Коэффициент самодиффузии жидкости может быть вычислен по формуле (7.4). Для этого вместо средней скорости движения газовых молекул надо взять скорость блуждания молекул жидкости. Эта скорость равна отношению среднего перемещения Δ к промежутку времени τ, через которое это перемещение повторяется. Вместо средней

длины свободного пробега мы также должны брать среднее перемещение Δ. Для одноатомных жидкостей это перемещение будет порядка 10^{-8} *см*.

Таким образом, мы имеем:

$$D = \frac{1}{3}\frac{\Delta^2}{\tau} = \frac{1}{3}\frac{\Delta^2}{\tau_0}\exp\left(-\frac{\overline{w}}{kT}\right), \tag{7.38}$$

где τ_0 — период колебания молекулы около положения равновесия. Для одноатомных жидкостей τ_0 порядка 10^{-13} сек. w есть энергия активации, равная работе выхода молекулы из ячейки, т. е. связанная с преодолением энергетического барьера (порядка нескольких тысяч калорий на моль для жидкостей).

Отношение $\frac{\Delta^2}{\tau_0}$ для одноатомных жидкостей получается порядка $0{,}36 \cdot 10^{-3}$ *м*^{2}/*час*.

Если в формулу (7.35) вместо коэффициента D подставить выражение (7.38), то получим важную зависимость между коэффициентом вязкости η и температурой T. Эта температурная зависимость подтверждается экспериментами.

Кинетическая теория жидкости до сих пор не разработана. Поэтому все наши результаты, касающиеся диффузии жидкостей, являются весьма грубыми приближениями к действительности.

в) Неизотермическая диффузия в растворах

Если в однородном растворе имеется перепад температуры, то растворенное вещество перемещается от горячих мест к холодным независимо от молярного переноса. Это явление молекулярного (диффузионного) переноса, вызванное наличием температурного градиента по направлению потока тепла, было обнаружено впервые Людвигом [104] и Соре [107] еще в 1860—1880 гг. и называется эффектом Соре или термодиффузией в растворах.

При наличии температурного градиента плотность диффузионного потока i растворенного вещества равна:

$$i = -D_\omega \nabla\omega - D_t \nabla t, \tag{7.39}$$

где $T = 273 + t$, t — температура по шкале Цельсия, а D_t — коэффициент термодиффузии.

Первый член $D_\omega \nabla\omega$ учитывает поток вещества концентрационной диффузии, а второй — $D_t \nabla t$ — соответствует термодиффузии. В стационарном состоянии, когда $i = 0$, термодиффузия уравновешивается концентрационной диффузией, т. е.

$$\delta = \frac{D_t}{D_\omega} = -\frac{\nabla\omega}{\nabla t} = -\frac{\Delta\omega}{\Delta t} = \frac{\omega_2 - \omega_1}{t_1 - t_2}, \tag{7.40}$$

где δ — относительный коэффициент термодиффузии.

Коэффициент δ численно равен перепаду концентрации в стационарном состоянии при перепаде температуры в один градус.

Экспериментальные данные Соре и автора [47] показывают, что в разбавленных растворах коэффициент δ приблизительно пропорционален концентрации.

Выражение для диффузионного потока можно переписать так:

$$i = -D_\omega \nabla\omega - D_\omega \delta \nabla t. \qquad (7.41)$$

Это соотношение является основным в работах по термодиффузии в растворах.

Можно показать, что ни концентрация, ни температура не являются потенциалом переноса вещества. Из термодинамики известно, что тело (или система тел), находящееся в равновесии с окружающей средой, имеет постоянный потенциал. В состоянии равновесия источники и стоки тепла должны отсутствовать, иначе мы будем иметь дело не со стационарным, а с равновесным состоянием. Перенос происходит от мест с более высоким потенциалом к местам с более низким потенциалом, если только второе тело находится в соприкосновении с первым.

Пусть мы имеем раствор с малой концентрацией растворенного вещества, налитый в вертикально расположенный цилиндрический

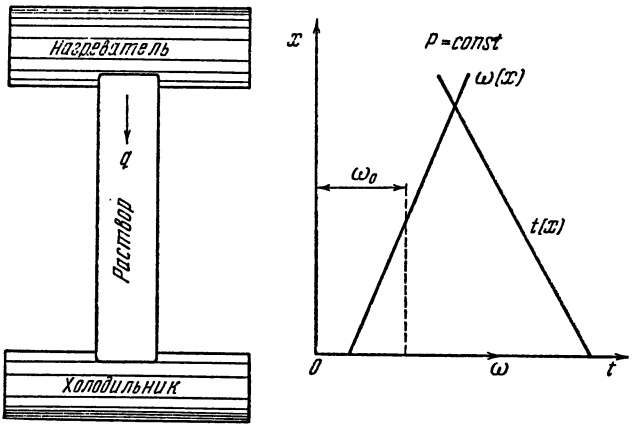


Рис. 132. Распределение концентрации и температуры в растворе в стационарном состоянии.

сосуд достаточно малого диаметра, чтобы исключить молярный перенос вещества. Верхний конец сосуда нагревается, а нижний охлаждается (рис. 132). В момент наступления стационарного состояния перенос вещества прекратится, ибо термодиффузия будет уравновешиваться концентрационной диффузией. Распределение температуры и концентрации по высоте сосуда x изображается графиками $t(x)$

и $\omega(x)$. В качестве первого приближения их можно принять за прямые (см. рис. 132). На дне сосуда температура меньше, а концентрация больше, в верхнем конце — наоборот. Для растворенного вещества данное состояние можно принять за равновесное, так как источники и стоки вещества отсутствуют. Следовательно, потенциал переноса вещества должен быть везде одинаков как в нижнем, так и в верхнем концах сосуда. Значит, потенциал переноса вещества является функцией концентрации растворенного вещества и температуры. Потенциал пропорционален энергии частиц растворенного вещества в единице объема. Для сильно разбавленных растворов частицы растворенного вещества обладают кинетической энергией, величину которой в первом приближении можно оценить величиной осмотического давления. По аналогии с газокинетическим уравнением имеем:

$$P = nkT = \frac{\omega}{\mu} RT.$$

Осмотическое давление P численно равно кинетической энергии движения частиц в единице объема растворителя и имеет размерность $\frac{кГм}{м^3}$ или $\frac{кГ}{м^2}$.

С введением потенциала переноса вещества основной закон молекулярного переноса можно формулировать так: плотность диффузионного потока прямо пропорциональна градиенту потенциала:

$$i = -D_P \nabla P = -D_P \frac{RT}{\mu} (\nabla \omega)_T - D_P \frac{\omega R}{\mu} (\nabla T)_\omega, \qquad (7.42)$$

где D_P — коэффициент диффузии, отнесенный к разности осмотических давлений.

Скалярная величина вектора ∇P равна:

$$\nabla P = \frac{\partial P}{\partial x} = \frac{RT}{\mu} \left(\frac{\partial \omega}{\partial x}\right)_T + \frac{R\omega}{\mu} \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_\omega.$$

Сравнивая соотношения (7.42) и (7.41), мы видим, что поток концентрационной диффузии равен компоненте диффузионного потока, вызванного изменением осмотического давления с концентрацией (при постоянной температуре), а поток термодиффузии есть составляющая диффузионного потока, вызванная изменением осмотического давления от температуры при постоянной концентрации.

Из соотношений (7.41) и (7.42) следует, что

$$D_\omega = D_P \frac{\Gamma T}{\mu}, \quad \delta = \frac{\omega}{T}. \qquad (7.43)$$

Относительный коэффициент термодиффузии δ прямо пропорционален концентрации и обратно пропорционален абсолютной температуре. Это заключение подтверждается опытом.

Основной закон молекулярного переноса вещества можно написать так:

$$i = -D_P \nabla P = -D \frac{\mu}{RT} \nabla P. \qquad (7.44)$$

При изотермических условиях ($T = \text{const}$) получаем обычную формулу закона диффузии Фика:

$$i = -D \nabla \omega. \qquad (7.45)$$

Для неизотермической диффузии основное соотношение для переноса вещества необходимо брать в форме (7.44). В этом случае термодиффузионный член, характеризующий эффект Соре, отпадает.

Для концентрированных растворов энергия частиц растворенного вещества не может быть выражена с помощью одного осмотического давления. Здесь необходимо принимать во внимание взаимодействие молекул раствора с молекулами растворителя, а также учитывать силы взаимодействия частиц вещества при их соударениях. Потенциал переноса вещества уже не будет равен осмотическому давлению. По аналогии с газовыми смесями в бинарном растворе (раствор двух веществ) при наличии температурного градиента имеет место термодиффузия растворенных веществ в классическом понимании Максвелла-Чепмана. Вещества с бо́льшим молекулярным весом (или с более крупными частицами) диффундируют по направлению потока тепла (от горячих мест к холодным), а вещества с меньшим молекулярным весом (или с меньшими частицами) диффундируют в направлении против потока тепла. Эта относительная термодиффузия вызвана взаимодействием растворенных частиц с молекулами растворителя. Относительная термодиффузия в растворах подтверждена прямыми экспериментами и широко используется в технике (термодиффузионный метод разделения красителей по степени дисперсности).

Закон молекулярного переноса вещества для бинарного раствора при неизотермических условиях можно написать так:

$$i_1 = -D \frac{\mu_1}{RT} (\nabla P_1 + K_T \nabla T), \qquad (7.46)$$

где K_T — некоторая постоянная термодиффузии; ее численное значение и знак определяются механизмом взаимодействия частиц растворенных веществ.

Если перенос вещества происходит не только молекулярным, но и молярным путем, то в выражении (7.46) надо добавить дополнительный член, учитывающий молярный перенос и равный произведению скорости молярного движения v на концентрацию переносимого вещества ω.

г) Перенос тепла в растворах

При наличии молекулярного и молярного переноса вещества плотность потока тепла в первом приближении может быть написана так:

$$q = -\lambda \nabla t + Iv, \tag{7.47}$$

где I—средняя объемная энтальпия переносимого вещества. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц [38], исходя из феноменологических представлений, получили выражение для плотности потока тепла в таком виде:

$$q = -\lambda \nabla t + \left[\gamma \delta T \left(\frac{\partial \psi}{\partial \omega}\right)_T - T\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_\omega + \psi\right] i, \tag{7.48}$$

где ψ — химический потенциал раствора, определяемый по соотношению

$$\psi = \frac{\psi_1}{m_1} - \frac{\psi_2}{m_2}, \tag{7.49}$$

ψ_1 и ψ_2 — химические потенциалы растворенного вещества и растворителя, m_1 и m_2 — соответственно массы частиц обоего рода.

Пользуясь формулами (7.48) и (7.49), можно получить систему дифференциальных уравнений, описывающих перенос тепла и вещества в растворах.

Эту систему дифференциальных уравнений можно написать так:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\lambda}{c_p \gamma} \nabla^2 t + \delta T \frac{\partial \psi}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial \tau}, \tag{7.50}$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial \tau} = D(\nabla^2 \omega + \delta \nabla^2 t), \tag{7.51}$$

где $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ — оператор Лапласа.

При выводе этих уравнений величины второго порядка малости, такие, например, как $i\nabla\psi$, были опущены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог вышеизложенному, можно отметить, что основным параметром, характеризующим кинетику явления переноса вещества, является потенциал. Понятие потенциала может быть введено чисто термодинамическим путем, не вскрывая молекулярного механизма переноса. В общем случае потенциал переноса вещества является функцией массосодержания поглощенного вещества и температуры. Следовательно, концентрация поглощенного вещества и температура не могут однозначно определять интенсивность переноса вещества. Поэтому существующие представления о молекулярном переносе вещества в газовых смесях и растворах нуждаются в существенных коррективах. Применение термодинамических законов к переносу поглощенного вещества в коллоидных капиллярно-пористых телах приводит к двум основным соотношениям переноса: законам влагопроводности и термовлагопроводности. Эти законы, установленные экспериментальным путем, получили строгое термодинамическое обоснование.

Задача дальнейших исследований в области термодинамики переноса вещества состоит в построении единой термодинамической шкалы потенциала переноса вещества, связанной со шкалой потенциала переноса тепла, т. е. температурой. В коллоидных капиллярно-пористых телах перенос тепла неотделим от переноса вещества. Аналитическими исследованиями и непосредственными экспериментами было показано, что термические характеристики влажных тел являются эквивалентными, т. е. они характеризуют не только «чистый» теплообмен, но и перенос тепла перемещающимся веществом. Отсюда вытекает необходимость наряду с определением коэффициентов переноса тепла определять также и коэффициенты переноса вещества. Существующие методы определения термических характеристик влажных тел должны быть пересмотрены в этом направлении. Необходимо иметь надежный метод одновременного определения всех коэффициентов переноса для влажных тел.

В книге собран большой экспериментальный материал по гигрометрическим и термическим характеристикам различных материалов.

Аналитическая теория теплопроводности влажных тел должна быть расширена. Она должна базироваться на решениях системы дифференциальных уравнений, описывающих внутренний тепло- и массообмен.

Развитие термодинамических методов исследования явлений переноса не исключает, а дополняет молекулярно-кинетические исследования по переносу тепла и поглощенного вещества. Изучение молекулярного механизма переноса поглощенного вещества в коллоидных капиллярно-пористых телах должно основываться на учении о формах связи этого вещества с веществом скелета тела. Проблема технологических свойств влажных тел непосредственно связана с молекулярным механизмом переноса. Поэтому в монографии уделено много внимания исследованию механизма переноса поглощенного вещества в различных влажных материалах. Некоторые общеустановленные положения подверглись существенному изменению. В частности, было обнаружено большое значение молекулярного течения (эффузии) пара в микрокапиллярах влажных тел. Предложена новая модель коллоидного тела как квазипористого тела с решающим значением квазикапилляров. Эти новые представления и полученные соотношения для коэффициентов переноса, несомненно, будут использованы в различных технологических процессах обработки влажных материалов с целью интенсификации процесса и улучшения качества готового материала. Следовательно, основные представления о молекулярном механизме переноса во влажных телах могут быть применены для создания и дальнейшей разработки научной технологии и товароведения.

Такое же большое практическое значение имеет теория явлений переноса для агрофизики. Применение этой теории позволяет находить новые методы орошения, улучшить способы обработки почвы и тем самым повысить урожайность полей нашей Родины.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 1

Зависимость между давлением пара в *мм* рт. ст. и его температурой в °С

t	$p_н$	t	$p_н$	t	$p_н$	t	$p_н$
—20	0,772	11	9,84	42	61,50	73	265,7
—19	0,850	12	10,52	43	64,80	74	277,2
—18	0,935	13	11,23	44	68,26	75	289,1
—17	1,027	14	11,99	45	71,88	76	301,4
—16	1,128	15	12,79	46	75,65	77	314,1
—15	1,238	16	13,63	47	79,60	78	327,3
—14	1,357	17	14,53	48	83,71	79	341,0
—13	1,486	18	15,48	49	88,02	80	355,1
—12	1,627	19	16,48	50	92,51	81	369,7
—11	1,780	20	17,54	51	97,20	82	384,9
—10	1,946	21	18,65	52	102,1	83	400,6
— 9	2,125	22	19,83	53	107,2	84	416,8
— 8	2,321	23	21,07	54	112,5	85	433,6
— 7	2,532	24	22,38	55	118,0	86	450,9
— 6	2,761	25	23,76	56	123,8	87	468,7
— 5	3,008	26	25,21	57	129,8	88	487,1
— 4	3,276	27	26,74	58	136,1	89	506,1
— 3	3,566	28	28,35	59	142,6	90	525,8
— 2	3,879	29	30,04	60	149,4	91	546,1
— 1	4,216	30	31,82	61	156,4	92	567,0
0	4,579	31	33,70	62	163,8	93	588,6
1	4,93	32	35,66	63	171,4	94	610,9
2	5,29	33	37,73	64	179,3	95	633,9
3	5,69	34	39,90	65	187,5	96	657,6
4	6,10	35	42,18	66	196,1	97	682,1
5	6,54	36	44,56	67	205,0	98	707,3
6	7,01	37	47,07	68	214,2	99	733,2
7	7,51	38	49,69	69	223,7	100	760,0
8	8,05	39	52,44	70	233,7		
9	8,61	40	55,32	71	243,9		
10	9,21	41	58,34	72	254,6		

Таблица II

Физические постоянные сухого воздуха $P = 1$ *ат*

t *град*	γ $\frac{кг}{м^3}$	c_p $\frac{ккал}{кг \cdot град}$	$\lambda \cdot 10^2$ $\frac{ккал}{м \cdot час \cdot град}$	$a \cdot 10^2$ $\frac{м^2}{час}$	$\eta \cdot 10^6$ $\frac{кг \cdot сек}{м^2}$	$\nu \cdot 10^6$ $\frac{м^2}{час}$	Pr
—180	3,685	0,250	0,65	0,705	0,66	1,76	0,900
—150	2,817	0,248	1,00	1,45	0,89	3,10	0,770
—100	1,984	0,244	1,39	2,88	1,20	5,94	0,742
— 50	1,534	0,242	1,75	4,73	1,49	9,54	0,726
— 20	1,365	0,241	1,94	5,94	1,66	11,93	0,724
0	1,252	0,241	2,04	6,75	1,75	13,70	0,723
10	1,206	0,241	2,11	7,24	1,81	14,70	0,722
20	1,164	0,242	2,17	7,66	1,86	15,70	0,722
30	1,127	0,242	2,22	8,14	1,91	16,61	0,722
40	1,092	0,242	2,28	8,65	1,96	17,60	0,722
50	1,056	0,243	2,34	9,14	2,00	18,60	0,722
60	1,025	0,243	2,41	9,65	2,05	19,60	0,722
70	0,996	0,243	2,46	10,18	2,08	20,45	0,722
80	0,968	0,244	2,52	10,65	2,14	21,70	0,722
90	0,942	0,244	2,58	11,25	2,20	22,90	0,722
100	0,916	0,244	2,64	11,80	2,22	23,78	0,722
120	0,870	0,245	2,75	12,90	2,32	26,20	0,722
140	0,827	0,245	2,86	14,10	2,40	28,45	0,722
160	0,789	0,246	2,96	15,25	2,46	30,60	0,722
180	0,755	0,247	3,07	16,50	2,55	33,17	0,722
200	0,723	0,247	3,18	17,8	2,64	35,82	0,722
250	0,653	0,249	3,42	21,2	2,85	42,8	0,722
300	0,596	0,250	3,69	24,8	3,03	49,9	0,722
350	0,549	0,252	3,93	28,4	3,21	57,5	0,722
400	0,508	0,253	4,17	32,4	3,36	64,9	0,722
500	0,450	0,256	4,64	40,1	3,69	80,4	0,722
600	0,400	0,260	5,00	49,1	4,00	98,1	0,723
800	0,325	0,266	5,75	68,0	4,54	137,0	0,725
1000	0,268	0,272	6,55	89,9	5,05	185,0	0,727
1200	0,238	0,278	7,27	113,0	5,50	232,5	0,730
1400	0,204	0,284	8,00	138,0	5,89	282,5	0,736
1600	0,182	0,291	8,70	165,0	6,28	338,0	0,740
1800	0,165	0,297	9,40	192,0	6,68	397,0	0,744

Таблица III

Физические постоянные воды на линии насыщения

t град	P $\frac{кГ}{см^2}$	γ $\frac{кг}{м^3}$	J $\frac{ккал}{кг}$	c_p $\frac{ккал}{кг \cdot град}$	λ $\frac{ккал}{м \cdot час \cdot град}$	$a \cdot 10^4$ $\frac{м^2}{час}$	$\eta \cdot 10^6$ $\frac{кг \cdot сек}{м^2}$	$\nu \cdot 10^6$ $\frac{м^2}{час}$	$\beta \cdot 10^4$ $\frac{1}{град}$	Pr
0	1	999,8	0	1,012	0,474	4,7	182,5	1,790	—0,63	13,70
10	1	999,6	10,04	1,006	0,494	4,9	133,0	1,300	+0,88	9,56
20	1	998,2	20,03	1,004	0,515	5,1	102,0	1,000	2,07	7,06
30	1	995,6	30,00	1,003	0,531	5,3	81,7	0,805	3,04	5,50
40	1	992,2	39,98	1,003	0,545	5,5	66,6	0,659	3,90	4,30
50	1	988,0	49,95	1,003	0,557	5,6	56,0	0,556	4,6	3,56
60	1	983,2	59,94	1,004	0,567	5,8	48,0	0,479	5,3	3,00
70	1	977,7	69,93	1,005	0,574	5,8	41,4	0,415	5,8	2,56
80	1	971,8	79,95	1,007	0,580	5,9	36,3	0,366	6,3	2,23
90	1	965,3	89,98	1,009	0,585	6,0	32,1	0,326	7,0	1,95
100	1,03	958,3	100,04	1,010	0,587	6,1	28,8	0,295	7,5	1,75
110	1,46	951,0	110,12	1,012	0,589	6,1	26,0	0,268	8,0	1,58
120	2,02	943,1	120,3	1,015	0,590	6,2	23,5	0,244	8,6	1,43
130	2,75	934,8	130,4	1,020	0,590	6,2	21,6	0,226	9,2	1,32
140	3,68	926,1	140,4	1,025	0,589	6,2	20,0	0,212	9,7	1,23
150	4,85	916,9	150,9	1,032	0,588	6,2	18,9	0,202	10,3	1,17
160	6,30	907,4	161,3	1,040	0,587	6,2	17,7	0,191	10,8	1,10
170	8,08	897,3	171,7	1,048	0,584	6,2	16,6	0,181	11,5	1,05
180	10,23	886,9	182,2	1,057	0,580	6,2	15,6	0,173	12,2	1,01
190	12,80	876,0	192,8	1,066	0,576	6,2	14,8	0,166	12,9	0,97
200	15,86	864,7	203,5	1,078	0,570	6,1	14,1	0,160	13,6	0,94
210	19,46	852,8	214,3	1,10	0,563	6,0	13,4	0,154	14,6	0,92
220	23,66	840,3	225,3	1,11	0,555	6,0	12,8	0,149	15,6	0,90
230	28,53	827,3	236,4	1,12	0,548	6,0	12,2	0,145	16,7	0,88
240	34,14	813,6	247,7	1,13	0,540	5,9	11,7	0,141	17,9	0,86
250	40,56	799,2	259,2	1,16	0,531	5,7	11,2	0,37	19,4	0,86
260	47,87	784,0	271,0	1,18	0,520	5,6	10,8	0,135	21,2	0,86
270	56,14	767,9	283,0	1,20	0,507	5,5	10,4	0,133	22,3	0,87
280	65,46	750,7	295,3	1,25	0,494	5,3	10,0	0,131	24,0	0,89
290	75,92	732,3	308,0	1,30	0,480	5,0	9,6	0,129	25,7	0,92
300	87,61	712,5	321,0	1,38	0,464	4,7	9,3	0,128	31,4	0,98
310	100,64	690,6	334,6	1,47	0,446	4,4	9,0	0,128	36	1,05
320	115,12	667,1	349,0	1,57	0,425	4,1	8,7	0,128	40	1,13
330	131,18	640,2	364,2	1,72	0,402	3,7	8,3	0,127	45	1,25
340	148,96	609,4	380,7	1,95	0,376	3,2	7,9	0,127	61	1,45
350	168,63	572,0	398,9	2,20	0,344	2,7	7,4	0,127	69	1,67
360	190,42	524,0	420,9	2,43	0,306	2,4	6,8	0,127	112	1,91
370	214,68	448,0	452,3	2,68	0,252	2,1	5,8	0,127	314	2,18

Равновесная влажность некоторых материалов

Относительная влажность воздуха φ в %	Асбестовое волокно при $t=24°$ С	Бумага при $t=24°$ С						Вата		Войлок (шерстяной) при 20° С	Гипсошлакобетон при $t=20°$ С	Глина часов.-ярская	Дерево при $t=20°$ С		Джут при $t=24°$ С	Древесная масса (сосна)	Каолин при $t=24°$ С	Каучук при $t=24°$ С	Керамика из блоков	Кизельгур при $t=24°$ С
		асбестовая	газетная	лакированная	оберточная (хвойная)	писчая	упаковочная (крафт)	гигроскопическая	стеклянная				после предварительного просушивания	сосна						
5	0,07	0,30	1,45	0,45	—	2,00	2,20	—	—	—	—	—	—	—	1,65	—	0,11	—	—	0,20
10	0,13	0,45	2,05	0,70	3,20	3,00	3,25	4,80	—	—	—	1,70	—	—	3,05	—	0,22	—	—	0,31
15	0,20	0,60	2,75	0,80	—	3,70	4,00	—	0,09	—	—	—	—	—	4,35	4,55	0,30	—	—	0,50
20	0,25	0,85	3,20	1,10	4,60	4,30	4,70	9,00	—	—	—	2,40	—	—	5,50	—	0,42	0,35	—	0,67
25	0,28	1,00	3,70	1,40	—	4,75	5,20	—	—	—	—	—	—	—	6,50	—	0,54	0,40	—	0,76
30	0,30	1,10	4,05	1,50	5,70	5,25	5,70	12,50	0,09	—	—	3,00	—	—	7,40	6,30	0,64	0,50	—	0,82
35	0,31	1,20	4,45	1,95	—	5,70	6,30	—	—	—	—	—	—	—	8,20	—	0,74	0,55	—	0,95
40	0,33	1,30	4,75	2,20	6,60	6,15	6,65	15,70	—	1,05	5,20	3,40	8,75	6,00	4,00	8,85	—	0,79	0,60	0,33	1,10
45	0,35	1,50	5,00	2,45	—	6,65	7,20	—	—	—	—	—	—	—	—	9,55	—	0,82	0,65	—	1,25
50	0,39	1,60	5,40	2,60	7,60	7,20	7,70	18,50	0,17	1,24	7,50	4,00	9,25	6,50	4,80	10,35	7,90	0,89	0,70	0,34	1,37
55	0,44	1,80	5,75	3,00	—	7,75	8,35	—	—	—	—	—	—	—	—	11,10	—	0,95	0,75	—	1,50
60	0,49	1,95	6,05	3,15	8,90	8,40	8,95	20,80	—	1,44	7,20	4,80	10,25	7,50	5,60	12,00	—	1,00	0,80	0,33	1,67
65	0,50	2,00	6,65	3,60	—	9,10	9,75	—	—	—	—	—	—	—	—	13,00	—	1,05	0,85	—	1,80
70	0,61	2,05	7,20	3,90	10,50	10,00	10,60	22,80	0,23	1,72	7,80	6,00	12,00	9,50	6,65	14,15	9,50	1,10	0,95	0,51	2,00
75	0,70	2,40	8,00	4,10	—	10,90	11,50	—	—	—	—	—	—	—	—	15,40	—	1,20	1,05	—	2,25
80	0,75	2,60	8,75	5,05	12,60	11,95	12,65	23,40	—	2,09	8,70	7,70	14,75	12,50	8,00	16,75	—	1,23	1,15	0,55	2,55
85	0,80	3,10	9,65	6,40	—	13,00	13,70	—	—	—	—	—	—	—	—	18,40	—	1,25	1,50	—	2,82
90	0,83	4,00	10,70	7,35	14,90	14,20	14,90	25,80	0,40	2,70	8,30	10,00	19,50	17,25	10,40	20,00	12,20	1,275	2,00	0,94	3,22
95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10,30	—	22,50	20,75	—	—	—	—	—	—	—
100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,95	11,50	—	29,25	27,00	15,20	—	—	—	—	1,29	—

Продолжение таблицы IV

Относительная влажность воздуха φ в %	Фибролит при $t=20°$ С	Хлопок-сырец	Хлопчатобумажная ткань	Цементно-песчаный раствор при $t=20°$ С	Целлюлоза	Шелк						Шерсть		Шлакобетон при $t=20°$ С
						ацетатный	вискозный	медноаммиачный	натуральный	нитроцеллюлозный $t=24°$ С	сырец при $t=24°$ С	натуральная	стеклянная при $t=24°$ С	
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,75	2,15	—	0,08	—
10	—	2,00	2,60	—	—	0,80	—	4,00	3,20	2,60	3,80	4,70	0,10	—
15	—	2,80	—	—	3,55	—	5,60	—	—	3,75	4,70	—	0,12	—
20	—	3,50	3,70	—	—	1,10	—	5,70	5,50	4,85	5,50	7,00	0,15	—
25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6,00	6,20	—	0,17	—
30	—	4,70	4,40	—	5,80	1,40	7,60	6,80	6,90	6,50	6,80	8,90	0,19	—
35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,00	7,40	—	0,21	—
40	2,65	5,50	5,20	0,56	—	1,90	—	7,90	8,00	7,55	8,00	10,80	0,22	0,89
45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,10	8,45	—	0,22	—
50	3,15	6,50	5,90	0,66	6,30	2,40	9,40	9,20	8,90	8,70	9,25	12,80	0,22	1,08
55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,90	9,80	—	0,23	—
60	3,69	8,00	6,80	0,80	—	3,00	—	10,80	10,20	10,80	10,45	14,90	0,23	1,25
65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11,75	11,30	—	0,24	—
70	4,30	10,70	8,10	0,97	7,80	3,60	12,90	12,40	11,90	12,30	12,20	17,20	0,25	1,51
75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,20	13,30	—	0,25	—
80	5,30	—	10,00	1,18	—	4,30	—	14,20	14,30	13,90	15,00	16,90	0,30	1,88
85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15,00	16,50	—	0,35	—
90	6,85	—	14,30	1,41	10,50	5,30	16,80	16,00	18,80	16,40	19,50	23,40	0,40	2,30
95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	10,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,10

Продолжение таблицы IV

Относительная влажность φ в %	Кирпич при $t=20°$ С: глиняный	красный	сланцевый	силикатный	Кизельгур	Кокс	Лен (полотно) при $t=24°$ С	Льняная пряжа	Мыло	Неопрен при $t=20°$ С	Неопрен при $t=60°$ С	Неопсилкат при $t=20°$ С	Неопсилкат после предварительного полусушивания при $t=20°$ С	Пробка при $t=20°$ С	Пух	Резина: регенерированная при $t=24°$ С	Резина: шины	Сликагель	Торф (сфагнум) при $t=20°$ С	Торфопанта при $t=20°$ С	Уголь подмосковный
5	—	—	—	—	—	—	1,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	4,30	—	1,75	3,60	1,90	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	0,33	2,30	—	—	—	—	—	—	—	5,00	—	0,11	5,70	—	—	—
20	—	—	—	—	4,80	—	2,95	5,40	3,80	—	—	—	—	—	—	0,85	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	—	—	3,40	—	—	—	—	—	—	—	—	0,90	0,21	9,80	—	—	—
30	—	—	—	—	5,80	0,60	3,80	6,50	5,70	—	—	—	—	—	6,40	1,00	—	—	—	—	—
35	—	—	—	—	—	—	4,20	—	—	—	—	—	—	—	—	1,05	0,32	12,70	—	—	6,40
40	0,07	0,10	2,10	0,52	6,60	—	4,55	7,30	7,60	1,05	24,55	0,55	0,17	0,74	—	1,10	0,44	15,20	2,35	1,64	—
45	—	—	—	—	—	—	4,95	—	—	—	—	—	—	—	—	1,15	—	—	—	—	—
50	0,09	0,15	2,47	0,62	7,60	1,02	5,30	8,10	10,00	1,24	24,35	0,67	0,18	0,86	8,10	1,20	0,54	17,20	2,80	1,95	9,90
55	—	—	—	—	—	—	5,70	—	—	—	—	—	—	—	—	1,40	—	—	—	—	—
60	0,13	0,21	2,85	0,75	9,00	—	6,10	8,90	12,90	1,48	24,03	0,78	0,19	1,00	—	1,50	0,66	18,80	3,30	2,27	—
65	—	—	—	—	—	—	6,55	—	—	—	—	—	—	—	—	1,65	—	—	—	—	—
70	0,19	0,30	3,30	0,91	10,70	1,48	7,10	9,80	16,10	1,78	24,6	0,96	0,23	1,20	10,40	2,00	0,76	20,20	3,90	2,70	13,60
75	—	—	—	—	—	—	7,75	—	—	—	—	—	—	—	—	2,50	—	—	—	—	—
80	0,25	0,44	3,92	1,14	11,80	—	8,50	11,20	19,80	2,15	24,55	1,19	0,30	1,47	—	3,00	0,88	21,50	4,75	3,30	15,50
85	—	—	—	—	—	—	9,40	—	—	—	—	—	—	—	—	3,75	—	—	—	—	—
90	0,33	0,64	4,74	1,46	12,10	1,89	10,35	13,80	23,80	2,66	24,7	1,51	0,49	1,90	12,70	4,00	0,99	22,60	6,15	4,25	—
95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,3	—	1,16	—	—	—	—	—	—	—	—
100	0,50	1,09	6,10	1,98	—	—	—	—	—	3,48	26,1	2,05	2,00	2,75	—	—	—	—	8,95	6,16	—

Таблица V

Максимальная приведенная гигроскопическая влажность и коэффициент B уравнения изотермы десорбции

Материал	t °С	U_0 %	B 1/%
Асбестовое волокно	24	1,00	0,21
Бумага асбестовая	24	4,54	0,58
» газетная	24	13,0	0,16
» лакированная	24	8,33	0,46
» оберточная (хвойная)	—	17,2	0,10
» писчая	24	17,5	0,12
» упаковочная (крафт)	24	17,2	0,98
Вата гигроскопическая	—	28,6	0,03
» стеклянная	—	0,62	4,92
Войлок (шерстяной)	40	3,31	0,83
» »	20	3,50	0,75
» »	0	3,50	0,71
» »	—20	3,70	0,59
» »	—40	4,00	0,58
Гипсошлакобетон	20	11,5	0,11
Глина часов-ярская	—	11,1	0,21
Дерево	20	23,8	0,09
» после предварительного подсушивания	20	22,2	0,15
» сосна	40	13,15	0,23
» »	20	14,28	0,20
» »	0	14,28	0,17
» »	—20	14,28	0,15
» »	—40	14,70	0,13
Джут	24	25,00	0,08
Древесная масса (сосна)	—	13,7	0,08
Каолин	24	1,43	0,65
Каучук	24	1,61	1,15
Керамика из блоков	20	1,56	4,07
Кизельгур	24	4,00	0,71
Кирпич глиняный	20	0,59	13,0
» красный	40	1,00	10,90
» »	20	1,11	7,70
» »	0	1,25	6,00
» »	—20	1,33	4,28
» »	—40	1,54	3,54
» саманный	40	5,55	0,41
» »	20	5,71	0,33
» »	0	6,09	0,29
» »	—20	6,28	0,24
» »	—40	6,57	0,20
» силикатный	40	1,82	1,93
» »	20	1,88	1,55
» »	0	2,00	1,30
» »	—20	2,15	1,07
» »	—40	2,38	0,95
Клей	—	14,7	0,09

Продолжение таблицы V

Материал	t °С	U_c %	B 1/%
Кокс	—	2,85	1,02
Лен (полотно)	24	11,75	0,15
Льняная пряжа	—	13,9	0,07
Мыло	—	40,0	0,12
Пенобетон	40	2,90	1,08
»	20	2,94	0,88
»	0	3,07	0,70
»	—20	3,33	0,63
»	—40	3,64	0,52
Пеногипс	60	25,2	0,003
Пеносиликат	40	1,88	1,85
»	20	2,00	1,46
»	0	2,08	1,21
»	—20	2,22	1,02
»	—40	2,38	0,83
Пеностекло после предварительного просушивания	20	1,33	10,0
	40	2,50	1,29
Пробка	20	2,50	1,11
»	0	2,63	0,99
»	—20	2,70	0,86
»	—40	2,77	0,80
Пух	—	13,5	0,07
Резина регенерированная	24	3,7	0,61
» шины	—	1,25	1,63
Силикагель	—	23,8	0,03
Торф (сфагнум)	40	7,58	0,40
» »	20	8,33	0,34
» »	0	8,61	0,30
» »	—20	8,61	0,26
» »	—40	9,09	0,24
Торфоплита	40	5,32	0,58
»	20	5,43	0,48
»	0	5,21	0,40
»	—20	5,94	0,39
»	—40	6,02	0,34
Уголь подмосковный	—	2,32	0,90
Фибролит	40	8,69	0,35
»	20	9,25	0,30
»	0	9,43	0,27
»	—20	10,41	0,26
»	—40	10,51	0,24
Хлопок-сырец	—	21,7	0,15
Хлопчатобумажная ткань	—	13,9	0,13
Цементно-песчаный раствор	20	1,78	1,07
Целлюлоза	—	11,1	0,09
Шелк ацетатный	—	9,07	0,49
» вискозный	—	17,8	0,07
» медно-аммиачный	—	18,2	0,08

Продолжение таблицы V

Материал	t °С	U_c %	B 1/%
Шелк натуральный	—	18,2	0,08
» нитроцеллюлозный	—	17,8	0,07
» сырец	24	19,2	0,08
Шерсть	—	31,2	0,67
» стеклянная	24	4,34	3,18
Шлакобетон	40	2,90	1,08
»	20	2,94	0,88
»	0	3,07	0,70
»	—20	3,33	0,63
»	—40	3,64	0,52

Таблица VI

Термические коэффициенты некоторых материалов

Материал	W %	γ $\frac{кг}{м^3}$	t_{c_p} град	λ $\frac{ккал}{м \cdot час \cdot град}$	$a \cdot 10^4$ $\frac{м^2}{час}$	c $\frac{ккал}{кг \cdot град}$
А. Строительные материалы						
Асфальт	—	2120	0—30	0,52—0,64	6,84	0,40
Бетон с каменным щебнем	—	2000	0	1,1	27,5	0,20
Железобетон набивной	—	2200	0	1,33	30,2	0,20
Шлакобетон	—	1500	0	0,60	21,0	0,19
Гипс (формов. сухой)	—	1250	20	0,37	14,1	0,20—0,22
Фанера клееная	—	600	0	0,13	3,61	0,60
Кирпич:						
красный машинной формовки	—	1800	0	0,66	17,5	0,21
красный ручной формовки	—	1700	0	0,60	16,8	0,21
силикатный	—	1900	0	0,70	18,4	0,20
Кладка из красного кирпича:						
на холодном растворе	—	1700	0	0,70	19,6	0,21
» теплом »	—	1600	0	0,58	18,1	0,20
Кладка из силикатного кирпича:						
на холодном растворе	—	1900	0	0,75	19,7	0,20
» теплом »	—	1700	0	0,65	20,1	0,19
Кладка бутовая из камней средней плотности	—	2000	0	1,1	26,1	0,21
Кокс порошкообразный	—	449	100	0,164	12,6	0,29
Мел	—	2000	50	0,80	19,1	0,21

Продолжение таблицы VI

Материал	W %	γ $\frac{кг}{м^3}$	$t_{ср}$ град	λ $\frac{ккал}{м \cdot час \cdot град}$	$a \cdot 10^4$ $\frac{м^2}{час}$	c $\frac{ккал}{кг \cdot град}$
Мрамор	—	2800	0	3,0	48,7	0,22
Пробковые плиты сухие	—	147—198	80	0,036—0,046	5,65	0,42
Пробковая мелочь, величина куска 4—5 *см*	—	85	0— 60	0,038—0,050	12,3	0,42
Стекло:						
зеркальное	—	2550	0—100	0,67—0,76	15,4	0,186
обыкновенное	—	2500	20	0,64	16,0	0,16
текстолит	—	1300—1400	20	0,20—0,29	5,29	0,35—0,36
фарфор	—	2400	95	0,89	14,3	0,26
»	—	2400	1055	1,69	27,1	0,26
Штукатурка известковая	—	1600	0	0,60	18,8	0,20
цементно-песчаная	—	1800	0	1,0	27,8	0,20
Б. Теплоизоляционные материалы						
Минеральная вата	0,2	150	30	0,054	19,8	0,18
» »	0,2	300	30	0,055	10,0	0,18
» »	0,2	300	50	0,054	9,9	0,18
» »	0,2	300	75	0,060	12,0	0,17
» »	—	300	175	0,068	10,5	0,20
» »	—	300	250	0,079	13,6	0,19
» »	—	300	300	0,086	13,6	0,21
» »	—	300	350	0,082	12,4	0,22
Стеклянная вата	0,2	200	30	0,039	9,7	0,20
» »	0,2	200	50	0,039	10,0	0,20
» »	0,2	200	65	0,046	11,4	0,20
» »	—	200	100	0,056	16,1	0,18
» »	—	200	120	0,057	16,1	0,18
Асбест	1,1	400	50	0,10	11,6	0,24
»	1,1	600	50	0,15	10,0	0,25
»	12,8	670	25	0,20	10,0	0,30
»	28,1	1040	25	0,30	7,5	0,40
Пенобетон	1,5	330	25	0,08	13,5	0,18
»	1,5	360	25	0,082	12,2	0,19
»	1,5	400	25	0,080	10,9	0,19
»	1,5	400	65	0,096	12,9	0,19
»	1,5	400	90	0,108	13,8	0,20
»	—	400	120	0,106	13,8	0,19
Ньювель	2,5	240	90	0,062	10,8	0,24
»	2,5	350	90	0,074	8,3	0,25
»	2,5	240	65	0,059	10,0	0,25
»	—	240	120	0,067	11,1	0,25
Диатомовый кирпич	1,0	560	65	0,091	10,0	0,25
» »	1,0	560	90	0,103	10,8	0,24
» »	—	560	140	0,125	11,1	0,25
Ньювель	2,5	240	65	0,059	10,0	0,25
»	—	240	120	0,067	11,1	0,25
Диатомовый кирпич	1,0	560	65	0,091	10,0	0,25
» »	1,0	560	90	0,103	10,8	0,24

Продолжение таблицы VI

Материал	W %	γ $\frac{кг}{м^3}$	$t_{ср}$ град	λ $\frac{ккал}{м \cdot час \cdot град}$	$a \cdot 10^4$ $\frac{м^2}{час}$	c $\frac{ккал}{кг \cdot град}$
Диатомовый кирпич . .	—	560	140	0,125	11,1	0,25
Асбозурит (смесь диатомита 85% и асбеста 15%)	3,6	490	30	0,103	9,0	0,23
То же	25,0	693	25	0,148	7,4	0,29
» »	51,5	950	30	0,34	7,5	0,48
» »	102,5	1380	30	0,63	7,2	0,63
» »	123,7	1330	30	0,69	7,4	0,70
Торфяные плиты . . .	13,7	135	25	0,056	10,8	0,38
» » . . .	35,9	178	— 13,2	0,082	10,6	0,43
» » . . .	302,4	390	— 6,0	0,39	21,3	0,47
» » . . .	436,0	460	— 6,0	0,39	17,4	0,49
В. Разные влажные материалы						
Древесина (сосна) . . .	10	545	60	0,157	6,94	0,508
» » . . .	30	672	60	0,173	4,05	0,636
» » . . .	44	741	60	0,190	3,84	0,670
» » . . .	75	975	60	0,212	2,88	0,755
Древесина (бук)	15	697	60	0,214	5,5	0,560
» »	44	940	60	0,225	3,58	0,670
» »	68	1103	60	0,256	3,14	0,740
Древесина (ясень) . . .	12	768	60	0,250	6,14	0,530
» » . . .	30	972	60	0,267	4,32	0,635
» » . . .	55	1150	60	0,298	3,58	0,723
Кварцевый песок (данные Л. Ф. Янкелева) .	0,4	1480	50	0,22	7,6	0,19
То же	5,9	1360	50	0,33	7,4	0,33
» »	9,3	1770	50	0,44	7,2	0,34
Кварцевый песок (данные Н. Н. Бабьева) .	1,0	1320	45	0,38	1,6	0,18
То же	5,0	1520	45	0,70	2,1	0,22
» »	10,0	1850	45	1,13	2,35	0,30
» »	15,0	1940	45	1,40	1,8	0,40
Глина (каолин)	5	1790	45	0,63	1,85	0,19
» »	10	1880	45	0,87	2,18	0,21
» »	20	—	45	1,19	2,75	0,24
» »	30	—	45	1,26	2,72	0,28
» »	40	—	45	1,20	2,32	0,34
» »	50	—	45	0,94	2,76	0,42
Торф низинный 20% разложения	50	325	44	0,10	0,83	0,71
	113	415	44	0,13	0,60	1,28
То же	153	—	46	0,48	0,95	1,84
» »	215	510	45	0,45	1,21	2,19
» »	243	—	43	0,83	0,91	2,78
» »	270	600	44	0,78	1,55	2,88
» »	316	617	45	0,86	1,55	3,42
» »	360	770	42	0,84	1,30	3,86
» »	455	810	44	0,85	0,98	5,0

Таблица VII

Коэффициенты переноса вещества (влаги) для некоторых материалов

Материал	t *град*	W %	$k \cdot 10^5$ $\frac{м^2}{час}$	$\delta \cdot 10^2$ $\frac{1}{град}$	Lu
Асбоцементные плиты $\gamma = 390$ *кг/м³*	20	10	1,4	0,54	—
» » $\gamma = 390$ »	20	20	3,2	1,14	—
» » $\gamma = 390$ »	20	30	6,2	0,88	—
» » $\gamma = 390$ »	20	40	7,9	0,42	—
» » $\gamma = 390$ »	20	50	8,3	0,21	—
» » $\gamma = 390$ »	20	60	8,3	0,14	—
Автоклавный бетон $\gamma = 400$ *кг/м³*	20	10	1,9	0,40	—
» » $\gamma = 400$ »	20	20	2,0	0,80	—
» » $\gamma = 400$ »	20	30	2,5	0,92	—
» » $\gamma = 400$ »	20	40	4,0	0,96	—
Минеральная вата $\gamma = 220—280$ *кг/м³*	20	20	0,9	0,92	—
» » $\gamma = 220—280$ »	20	60	2,7	0,92	—
» » $\gamma = 220—280$ »	20	100	3,9	0,92	—
» » $\gamma = 220—280$ »	20	140	4,8	—	—
» » $\gamma = 220—280$ »	20	180	5,6	—	—
Диатомовые плиты $\gamma = 500$ *кг/м³*	20	10	1	0,50	—
» » $\gamma = 500$ »	20	20	3,5	0,52	—
» » $\gamma = 500$ »	20	30	7,0	0,35	—
» » $\gamma = 500$ »	20	40	9,1	0,25	—
» » $\gamma = 500$ »	20	50	9,1	0,17	—
Каолин	45	10	11,0	0,11	0,05
»	45	20	24,0	0,10	0,11
»	45	5	8,0	0,15	0,03
»	45	10	9,0	0,23	0,05
»	45	20	25	0,27	0,11
»	45	30	44	0,28	0,16
»	45	40	46	0,25	0,22
»	45	50	47	0,19	0,27
Кварцевый песок	45	5	70	0,12	0,40
» »	45	10	120	0,19	0,73
» »	45	15	208	0,18	1,10
» »	45	20	—	0,08	1,6
Глина кучинская	20	12	4,0	—	—
» »	30	12	7,5	—	—
» »	40	12	12,5	—	—
» »	50	10	18,0	—	—
» »	—	10	7,5	—	—
» »	—	5	3,2	—	—
» »	10—40	20	—	0,076	—
» »	10—40	10	—	0,125	—
» »	10—40	5	—	0,060	—
Мука ржаная	41	16,2	30	0,065	0,162
» »	41	15,8	30	0,070	0,188
» »	43	14,6	24	0,048	0,150

Продолжение таблицы VII

Материал	t град	W %	$k \cdot 10^5$ $\frac{м^2}{час}$	$\delta \cdot 10^2$ $\frac{1}{град}$	Lu
Зерновая масса (пшеница)	5—30	16,5	—	0,270	—
» » »	5—30	15,8	—	0,336	—
Уголь подмосковный	40—50	21	—	0,30	—
» »	40—50	25	—	1,75	—
» »	40—50	28	—	2,80	—
Лессовидный суглинок (район Никополя)	20—60	27,9	—	0,870	—
То же	20—60	19,0	—	0,625	—
» »	20—60	10,8	—	0,270	—
» »	20—60	5,0	—	0,200	—
Торф низинный (40% разложения)	10—50	150	—	0,250	—
» » (40% »)	10—50	100	—	0,330	—
» » (40% »)	10—50	66	—	0,400	—
» » (40% »)	10—50	43	—	0,320	—
» » (40% »)	10—50	25	—	0,210	—
Торф низинный (данные Н. Н. Бабьева)	45	50	23	0,8	0,07
То же	45	100	31	1,8	0.13
» »	45	150	40	2,4	0,20
» »	45	200	49	2,7	0,27
» »	45	250	57	2,8	0,33
» »	45	300	59	2,3	0,40
» »	45	400	59	1,2	0,53
Пшеничное тесто	45	30	0,001	0,03	—
» »	45	35	0,007	0,07	—
» »	45	40	0,015	0,10	—
» »	45	45	0,026	0,12	—
» »	45	50	—	0,09	—
Древесина (сосна, данные П. Д. Лебедева)	40	10	0,18	1,0	0,007
То же	40	25	0,46	2,0	0,019
» »	40	50	0,62	2,0	0,027
» »	40	75	0,62	0,6	0,039
Мука пшеничная 72%	32	13,8	25	0,028	0,147
» » 72%	28	16,3	29	0,045	0,156
» » 72%	28	12,4	18	0,040	0,109
» » 72%	27	10,7	15	0,030	0,137
Картофель (сырой)	45	280	95	0,410	0,645
Морковь (сырая)	40	215	76	0,285	0,563
Тузловская грязь (данные Н. Г. Фесенко)	22	4,3	—	0,144	—
То же	22	6,2	—	0,246	—
» »	22	8,3	—	0,252	—
» »	22	12,5	—	0,224	—
» »	22	18,3	—	0,196	—
» »	22	55,0	—	0,022	—
» »	22	122,2	—	0,011	—

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамова М. М., Труды института почвоведения АН СССР, т. XLI, 715 (1953).
2. Аккерман А. Г., Теория охлаждения при испарении, М., 1936.
3. Андреева М. К., Исследование тепло- и массообмена в процессе увлажнения (диссертация), 1953.
4. Андриянов П. И., Теплота смачивания и удельная поверхность почвы, М., 1937.
5. Аэров М. Э. и Умник Н. Н., ЖТФ 21, 1351 (1951).
6. Бабьев Н. Н., Универсальный метод определения коэффициентов переноса тепла и массы (диссертация), 1953.
7. Васильев И. С., Труды Института почвоведения АН СССР, т. 16, 1937.
8. Вейник А. И., ЖТФ 20, 295 (1950).
9. Веригин Н. Н., ДАН, LXXXIX, № 4, 627 (1953).
10. Винецкая З., Сборник работ ЦНИКП, № 2, М., 1932.
11. Волькенштейн В. С., ЖТФ 22, 1043 (1951).
12. Головко М. Д., Графоаналитические методы расчета промерзания влажных грунтов, М., 1951.
13. Гухман А. А., ЖТФ 23, 1064 (1953).
14. Гухман А. А., Физические основы теплопередачи, М.—Л., 1934.
15. Дерягин Б. В., ЖФХ 14, 137 (1940).
16. Дерягин Б. В., Сидоренков Г. П., ДАН 32, 622 (1941).
17. Дерягин Б. В. и Мельникова М. К., Сборник работ, посвященных 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, М., 1950.
18. Докучаев В. В., Наши степи прежде и теперь, Спб., 1892.
19. Докучаев Н. Ф., Применение термогигрометрических методов к исследованию процесса испарения (диссертация), 1951.
20. Долгов С. И., Исследование подвижности почвенной влаги и ее доступность для растений, М.—Л., 1948.
21. Дубницкий В. И., Известия ВТИ, № 10, 1952 г.
22. Думанский А. В., Учение о коллоидах, М.—Л., 1948.
23. Ермоленко В. Д., см. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, Гостехиздат, 1952, стр. 327.
24. Измаильский А. А., Избранные сочинения, М., 1950.
25. Каблуков И. В., Основные начала неорганической химии, М., 1936.
26. Кавказов Ю. Л., Взаимодействие кожи с влагой, М., 1952.
27. Кирпичев М. В. и Канаков П. К., Математические основы теории подобия, М., 1949.
28. Книппер Н. В., Доклады ВАСХНИЛ, вып. 3, М., 1953.
29. Колясев Ф. Е., Сборник трудов по агрофизике, вып. 4, Л., 1948.
30. Кондратьев Г. М., Регулярный тепловой режим, М., 1954.
31. Корнев В. Г., Подпочвенное орошение, Л.—М., 1935.

32. Костромин Н. И., Хмелюк К. Д., Теплотехнические испытания и характеристики стен жилых зданий, Киев, 1952.
33. Коссович П. С., Журнал опытной агрономии, т. 5, 354 (1904).
34. Красовская Г. И., ЖТФ **19**, 1045 (1949).
35. Кузнецов С. П., Нагревание и охлаждение влажных тел (диссертация), 1952.
36. Кулаков М. В., ЖТФ **22**, 67 (1952).
37. Курнаков Н. С. и Поспелова Н. А., Журнал прикладной химии, № 4, 969 (1931).
38. Ландау Л. Д. и Лифшиц Е. М., Механика сплошных сред, М.—Л., 1944.
39. Лебедев А. Ф., Почвенные и грунтовые воды, М.—Л., 1936.
40. Лебедева В. К., Исследование кинетики испарения жидкости из элементарных капилляров и капиллярно-пористых тел (диссертация), 1949.
41. Лебедев П. Д., Теплофизические исследования процессов сушки инфракрасными лучами, см. Г. К. Филоненко и П. Д. Лебедев, Сушильные установки, Госэнергоиздат, 1952, гл. IX.
42. Ленц Р. Э., Исследование о влиянии температуры на теплопроводность металлов. Приложение к т. 16 Записок Акад. наук, Спб., 1869.
43. Липатов С. М., Физико-химия коллоидов, М.—Л., 1948.
44. Липатов С. М., Высокополимерные соединения, изд. АН БССР, 1943.
45. Лисенков А. А., Механизм и кинетика комбинированной сушки древесины токами высокой частоты (диссертация), 1952.
46. Лукьянов В. С., Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, № 2, 58 (1939).
47. Лыков А. В., Журнал прикладной химии **8**, 1354 (1935).
48. Лыков А. В., Теория сушки, М.—Л., 1950.
49. Лыков А. В., Теория теплопроводности, М.—Л., 1952.
50. Лыков А. В., Известия ВТИ, № 10, 25 (1952).
51. Максимов Г. А., Труды конференции по промышленному применению токов высокой частоты, Л., 1952.
52. Миниович Я. М., Дополнения к книге Гирш «Техника сушки», М., 1937.
53. Миронов В. П., Исследование закономерностей перемещения влаги в древесине в зависимости от температуры и влажности, Труды ЦНИИМОД, т. III, 1953.
54. Михайлов Н. М., Сушка лубяных волокон, М., 1948.
55. Михеев М. А., Основы теплопередачи, М.—Л., 1949.
56. Нестеренко А. В., Экспериментальное исследование тепло- и массообмена при испарении жидкости со свободной поверхности, Труды Строительного института им. Моссовета, 1953, ЖТФ **24**, № 4, 1954.
57. Ончуков Д. Н., Труды МТИПП, т. III, М., 1953.
58. Остроградский М. В., Записки С.-Петербургской Академии, т. I, 1831.
59. Палеев Н. И., Шумилин А. А., Журнал «Огнеупоры», № 2, 39 (1936).
60. Петрушевский Ф. Ф., ЖРФХО **6**, 56 (1874).
61. Покровский Г. И. и Наседкин Н. А., ЖТФ **9**, 1515 (1939).
62. Полонская Ф. М., ЖТФ **23**, 796, 802 (1953).
63. Померанцев А. А., Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, № 7, 1067 (1948).
64. Порхаев А. П., Коллоидный журнал **11**, 346 (1949).
65. Порхаев А. П. и Докучаев Н. Ф., Труды МТИИП, т. 2, 383, 1952.
66. Поснов Б. А., ЖТФ **23**, 865 (1953).
67. Предводителев А. С., ЖФХ **22**, 339 (1948).
68. Предводителев А. С. и др., Теория горения, М., 1949.
69. Проскурников С. М., Труды ГГИ, вып. 8 (22), Л., 1948.
70. Раковский А. В., ЖРФХО **42**, 170 (1911).
71. Ребиндер П. А. и др. Физико-химические основы пищевых производств, М., 1952.
72. Ребиндер П. А., Исследования по физико-химии суспензий, М., 1933.
73. Роде А. А., Почвенная влага, М., 1952.

74. Серговский П. С., Журнал «Деревообрабатывающая и лесохимическая промышленность», № 3, 1953.
75. Соколов С. И. и Дулицкая, Журнал «Кож.-обувная промышленность», № 10 (1936).
76. Сперанский К. В. и Крашенинников М. Н., Журнал опытной агрономии, т. 8 (1907).
77. Столетов А. Г., Теория теплоты М., 1882 (опубликовано в Собрании сочинений, т. III, М.—Л., 1947).
78. Тараканов Г. И., Гидротермический режим почвы (диссертация), 1953.
79. Темкин А. Г., ЖТФ 22, 635 (1952).
80. Тимрот Д. Л., Определение теплопроводности строительных материалов, М., 1932.
81. Тюлин А. Ф., Журнал «Почвоведение», № 4—5 (1943).
82. Фальковский И. М., Сушка и увлажнение лубоволокнистых материалов, М., 1951.
83. Федоров И. М., Динамика сушки дерева, М., 1937.
84. Федоров И. М., Сушка во взвешенном состоянии, М.—Л., 1953.
85. Фесенко Н. Г., Гидрохимические материалы, т. 18., М.—Л., 1950.
86. Филоненко Г. К. и Лебедев П. Д., Сушильные установки, М.—Л., 1952.
87. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М.—Л., 1947.
88. Франчук А. У., Исследования по строительной физике, сборник работ, М.—Л., 1949.
89. Чмутов К. В., Коллоидный журнал 11, 44 (1949).
90. Чудновский А. Ф., Физика теплообмена в почве, М.—Л., 1948.
91. Чудновский А. Ф., ЖТФ 23, 2238 (1953).
92. Шаповалова О. В., Передвижение почвенной влаги и ее доступность растениям в зависимости от структуры почвы (диссертация), 1952.
93. Шевельков В. Л., Мясная индустрия, № 2, 39 (1951).
94. Шкловер А. М., Теплопередача периодических тепловых воздействий, М.—Л., 1952.
95. Шурыгина Е. П., Определение термических констант гигроскопических термоизоляторов (диссертация), 1942. (Опубликовано в книге А. В. Лыкова «Теория теплопроводности», М.—Л., 1952.)
96. Умов Н. А., Собрание сочинений, т. I, М.—Л., 1949.
97. Ушков Ф. В., Метод расчета увлажнения ограждающих частей зданий, М., 1953.
98. Янкелев Л. Ф., Журнал «Строительная промышленность», № 4, 1954.
99. Янкелев Л. Ф., Термоизоляция и огнеупорная футеровка в нефтяной промышленности, М.—Л., 1947.
100. Capman and Cowling, Mathematical theory of non-uniform gases, Cambridge, 1940.
101. Egner K., Beitrage zur Kenntniss der Feuchtigkeitsbewegung in Holzen, 1933.
102. Krischer O. und Rohnhalter H., V. D. J. Forschungsheft, 402, 1940.
103. Ludwig K., Beitrage zur Kenntniss der künnstlichen Holztrocknung mit besonderer Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur, 1936.
104. Ludwig, Wien. Ak. Ber. 22, 1539 (1856).
105. Mache, Math. Naturwiss. Sitzungsber. 119, 1940.
106. Posnjak, Kolloid. Beihefte 3, 417 (1912).
107. Soret, Arch. de Genive 2, 48 (1879); 4, 209 (1880).
108. Voigt H., Krischer O. und Schauss H., Holz als roh- und Werkstoff, № 10, 305 (1940).
109. Wicke E., Kolloid. Zs. 86, 167 (1939).
110. Wolkoffa S. W., Kolloid. Zs. 67, 280 (1934).

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбционно-связанная жидкость 23, 59
Адсорбция 21, 24, 60

Влага адсорбционная 21
— гидратационная 24, 58, 67
— капиллярная 67, 107
— осмотическая 24, 105, 107
Влагосодержание влажного воздуха 118
Влажность гигроскопическая 57
— — максимальная 58, 63

Гигроскопические материалы 57
Гигротермическая обработка 56
Гигротермический процесс 203
Гигротермическое равновесие 56, 57
Гидротермическая обработка 56
Гидротермический процесс 203
Гидрофильные коллоиды 244
Гидрофобные коллоиды 244
Гистерезис коллоидных тел 67
— смачивания 26, 27
Градиент давления 46, 258, 263
— — набухания 101
— избыточного капиллярного потенциала 72
— капиллярного потенциала 75, 78, 81, 82, 128
— объемного содержания вещества 127
— осмотического давления 128, 258
— парциального давления 89, 92, 128, 265, 266
— потенциала вещества 127, 128, 269
— удельного массосодержания 128

Давление капиллярное 27, 28, 41, 42
— молекулярное 27
— набухания 19, 20, 21, 25, 58, 100
— насыщенного пара 29, 30, 269
Движение пристеночной жидкости 81
Десорбция 61, 62
Дифференциальная теплота набухания 18, 19, 21
Дифференциальное уравнение объемной характеристики пор 36
Диффузия 25, 101, 259, 266, 269, 271
— избирательная 110, 123
— изотермическая 269
— концентрационная 271, 272
— неизотермическая 271, 274

Закон Вант-Гоффа 268
— влагопроводности 107, 128, 130
— Дальтона 268
— диффузии 125, 250, 259, 262, 269, 274
— капиллярного поднятия жидкости 70
— молекулярного переноса (основной) 273, 274
— Пуазейля 46
— теплопроводности 125, 127, 142, 146
— термовлагопроводности 107, 130
Защемленный воздух 84

Избыточный капиллярный потенциал 71, 75
Излучение 138, 140
Изотермы адсорбции 60
— десорбции 57, 60, 64, 67, 68, 97
— сорбции 57, 58, 60, 68
Иммобилизованная жидкость 26, 31
Интегральный способ вычисления коэффициентов 171, 197
Интенсивность испарения 85, 86, 88
— массообмена 199, 234, 235
— сушки 180
— теплообмена 199, 235

Канатное состояние жидкости 42, 44
Капиллярная конденсация 61, 62, 63

Капиллярный гистерезис 32
Контракция 18, 21, 24
Коэффициент взаимной диффузии 261, 262
— диффузии 126, 260, 261, 262, 270, 273
— конвективной теплопроводности 138
— конвективного теплообмена 136, 139
— лучистой теплопроводности 138, 139
— массообмена 214, 215, 228
— массопроводности 93, 126, 128, 196, 198
— молекулярного течения 49, 93, 98, 100
— паропроводности 126, 127
— поверхностного натяжения 26, 27
— потенциалопроводности 76, 78, 96, 100, 102, 103, 108, 110, 129
— самодиффузии 260, 261, 270, 271
— сопротивления диффузии 90, 91, 179
— температурного скачка 50, 51
— температурный 130, 137, 142, 143, 162
— температуропроводности 127, 129, 159
— теплового скольжения 52
— теплообмена 183, 214, 234, 235
— теплопроводности 49, 50, 140, 141, 142, 149, 150
— термоградиентный 82, 83, 84, 96, 111, 114, 130, 137, 162
— термодиффузии 271, 272, 273
— фазового превращения 157, 207
— черноты 138
Критерий активности тела 194
— Био 205, 214
— Грасгофа 139, 232
— Гухмана 205, 232, 235, 238
— инерционности полей потенциалов (Lu) 148, 207, 208
— Кирпичева 205, 207
— Коссовича 161, 206
— Нуссельта диффузионный 199, 201, 236, 237, 238, 239
— — тепловой 199, 201, 231, 232, 235
— подобия 159, 160, 161, 162
— Поснова 161, 162, 184, 205
— Прандтля 139, 232, 238
— Рейнольдса 232, 237, 238
— теплопроводности 147, 148, 153, 154
— Фурье 160, 184, 207
Макрокапилляры 30, 63
Максимальное сорбционное массосодержание 132, 133
Массоемкость объемная 125
— тела 125, 129
— — удельная 121, 123, 124, 125, 128
Массосодержание 119
— удельное 37, 119, 120, 211, 212, 214
Микрогигрометр 199, 200, 237
Микрокапилляры 30, 63
Микропсихрометр 199, 200, 237
Молекулярное течение 45, 46, 97, 98, 103
Молярная концентрация 264
Молярный поток вещества 267
Мономолекулярный слой 21

Набухание 14, 15, 21, 24, 25, 26

Осмотически поглощенная жидкость 25, 26
Осмотическое давление 100, 103, 124, 268, 269, 273
— поглощение 59
Отбухание 25
Относительная влажность воздуха 56, 57

Пароемкость удельная 118, 119, 121
Перенос диффузионный 92, 93, 124, 125, 263
— эффузионный 92, 93
Поверхностное натяжение 59, 78
Потенциал диффузионного переноса 89, 118
— капиллярный 32, 33, 35, 40, 41, 124
— молекулярного течения 103, 106, 120, 127
— переноса вещества 123, 124, 127, 128, 134, 195, 273, 274
— поля тяжести 32, 71, 75
— тепла 116, 118, 127, 130, 156
— химический 59
Пористость 36, 37, 38, 39

Равновесное состояние 56, 57

Самодиффузия 259, 260
Связанная вода 21, 22, 23, 107
Скорость скольжения 51
— теплового скольжения 52, 53, 54
Смачивание 26, 31
Сорбционный гистерезис 60, 61, 62, 67
Сорбция 59, 61, 63, 224, 240, 243
Стыковая (пендулярная) жидкость 41, 44
Сушка 203

Температурный скачок 50, 51, 52
Тепловое скольжение 51, 52, 53
Теплоемкость 152, 153, 161, 183
Теплопроводность эквивалентная 144
Теплосодержание удельное 118, 120, 154, 155
Теплота гидратации 21
— десорбции удельная 120
— набухания 15, 18, 19
Термовлагопроводность 82
Термодиффузия 54, 82, 97, 272, 274
Термоосмотический эффект 81
Термопсихрометр 252, 253

Удельное влагосодержание 118
Уравнение кинетики сушки 212
— массопроводности 156
— переноса тепла и вещества в растворах 275
— сорбции и десорбции 68
— тепло- и массообмена 155, 183, 210, 211, 212, 213, 216, 217, 218
— теплопроводности 156, 213

Формула Жюрена 28, 31, 34
— Менделеева-Клапейрона 117, 118
Формула Стефана 85, 89, 95, 264
— Стокса 270
— Томсона-Кельвина 28, 63
— Эйнштейна 270

Химический потенциал раствора 275

Циркуляция влажного воздуха 55, 258
— газа 51, 54, 55, 56, 95
— жидкости 81

Четочные капилляры 32

Шкала потенциала вещества 124, 131, 132, 133, 134, 137

Эквивалентный коэффициент теплопроводности 138, 147, 149, 154
Экспериментальные кривые сорбции 226, 229
— — сушки 222, 223
Элементарные капилляры 31
Эталонное тело 195, 196, 197, 198
Эффект Соре 271, 274
Эффузия 45, 46, 91, 94, 98

БИБЛИОТЕКА
Ленинградского Политехнического
ИНСТИТУТА
имени И. В. СТАЛИНА
№ 220354

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
103	правая шкала рис. 51	$k \cdot 10^5$	$k \cdot 10^4$
184	формула (5.28)	$\sin \mu_m \frac{r}{R}$	$\sin \mu_m \frac{r}{R}$
288	табл. VI, графа 6 нижние 19 строк соответствуют	$a \cdot 10^4$ $\frac{м^2}{час}$	$a \cdot 10^3$ $\frac{м^2}{час}$

Зак. 1183.

Опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
3	2-я снизу	термодинамических переносных	термодинамических и переносных
23	7-я снизу, левая часть формулы (1.20)	$\delta - \frac{V_p}{S}$	$\delta = \frac{V_p}{S}$
25	5-я снизу, правая часть формулы (1.27)	$d(x)$	dx
32	11-я сверху, правая часть формулы (1.44)	γ_0	γ_n
35	5-я сверху, формула (1.56)	$S_n + S_0 = \int_0^\tau \frac{C\rho\mu \cdot n}{T} dT + R \ln p$	$S_n - S_0 = \int_0^T \frac{C\rho\mu \cdot n}{T} dT - R \ln p$
36	9-я снизу	$\Delta E^* = 0$	$\Delta Ee = 0$
37	3-я сверху	(1.32[1])	(1.35[1])
154	Рис. 67	$a_m \cdot 10$	$a_m \cdot 10^6$
198	25-26-27-я	114. Цимерманис Л. Б. Гигротермическое влажностное состояние капиллярно-пористых строительных материалов. — В кн.: стояние строительных материалов (диссертация). 1967.	111. Цимерманис Л. Б. Элементы теории влажностного состояния капиллярно-пористых строительных материалов. Сб. „Строительные материалы и бетоны", Челябинск, 1967.