

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Тамбовский государственный технический университет»

М. П. Беляев, В. П. Беляев, С. В. Мищенко, П. С. Беляев

**МЕТОДЫ И УСТРОЙСТВА  
ДЛЯ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ  
КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ  
РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ЛИСТОВЫХ ИЗДЕЛИЯХ  
ИЗ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Рекомендовано научно-техническим советом университета  
в качестве монографии



---

---

Тамбов  
Издательство ФГБОУ ВО «ТГТУ»  
2016

УДК 543.067.3  
ББК 332-5  
М54

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой «Энергообеспечение предприятий и  
теплотехника» ФГБОУ ВО «ТГТУ»

*Н. П. Жуков*

Доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой «Физика» ФГБОУ ВО «ТГТУ»

*О. С. Дмитриев*

М54      Методы и устройства для неразрушающего контроля коэффициентов диффузии растворителей в листовых изделиях из пористых материалов : монография / М. П. Беляев, В. П. Беляев, С. В. Мищенко, П. С. Беляев. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2016. – 112 с. – 400 экз.

ISBN 978-5-8265-1569-3

Посвящена вопросам неразрушающего контроля коэффициента диффузии растворителей в листовых изделиях из пористых материалов. Рассмотрены теоретические основы метода определения коэффициента диффузии растворителей в тонких изделиях из пористых материалов, выбран тип преобразователя, обеспечивающий возможность контроля концентрации растворителей в локальных точках контролируемых изделий, предложена методика определения коэффициента диффузии растворителей без предварительной градуировки применяемого преобразователя по каждому исследуемому материалу.

Предназначена для студентов, занимающихся научными исследованиями, аспирантов и научных работников.

УДК 543.067.3  
ББК 332-5

ISBN 978-5-8265-1569-3

© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»), 2016

# СОДЕРЖАНИЕ

Список основных обозначений . . . . .	5
Введение . . . . .	7
Глава 1. Современное состояние в области контроля и математического описания процессов тепло- и массопереноса в дисперсных материалах с пористой структурой . . . . .	9
1.1. Взаимодействие перерабатываемых материалов с низкомолекулярными веществами . . . . .	9
1.2. Математическое описание процессов тепло- и массопереноса в рассматриваемом классе материалов . . . . .	12
1.3. Методы определения коэффициентов диффузии растворителей в дисперсных материалах . . . . .	20
1.4. Методы измерения локальных концентраций при исследовании диффузионных характеристик дисперсных систем с пористой структурой . . . . .	29
Глава 2. Применение гальванических преобразователей для локального электрохимического контроля концентрации растворителей в капиллярно-пористых материалах . . . . .	33
2.1. Физико-химические основы информативных свойств гальванических преобразователей при определении концентрации растворителей в дисперсных средах . . . . .	36
2.2. Методика использования гальванических преобразователей для определения концентрации растворителей в капиллярно-пористых материалах . . . . .	45
2.3. Исследование выходной характеристики гальванических преобразователей в условиях неравномерных распределений концентрации растворителей . . . . .	50
2.4. Обеспечение локальности контроля концентрации при определении коэффициента диффузии . . . . .	55
Глава 3. Теоретические основы метода определения коэффициента диффузии растворителей в тонких изделиях . . . . .	60
3.1. Математическая модель метода определения коэффициента диффузии растворителей в листовых капиллярно-пористых материалах . . . . .	60
3.2. О корректности полученного решения обратной задачи массопереноса . . . . .	62

3.3. Обеспечение возможности определения коэффициента диффузии растворителей без предварительной градуировки гальванических преобразователей по каждому исследуемому материалу . . . . .	63
3.4. Исследование особенностей изменения ЭДС гальванических преобразователей при реализации разработанного метода . . . . .	63
Глава 4. Оптимизация проектно-конструкторских и технологических решений при разработке измерительного устройства для определения коэффициента диффузии растворителей в тонких изделиях . . . . .	65
4.1. Исследование влияния коэффициента диффузии растворителей и координаты расположения преобразователей концентрации на порядок проведения эксперимента . . . . .	65
4.2. Измерительное устройство и основные измерительные операции при определении коэффициента диффузии растворителей в тонких пористых изделиях . . . . .	68
4.3. Состав автоматизированной системы контроля для определения коэффициента диффузии растворителей в листовых капиллярно-пористых материалах . . . . .	71
4.4. Апробация разработанных метода и устройств. Оценка достоверности получаемых опытных данных . . . . .	75
Глава 5. Оценка точности определения коэффициента диффузии растворителей в тонких пористых изделиях разработанным методом . . . . .	87
5.1. Анализ причин и источников возникновения погрешностей . . . . .	87
5.2. Результаты предварительной оценки погрешности определения коэффициента диффузии разработанным методом . . . . .	88
5.3. Результаты экспериментальной оценки погрешности определения коэффициента диффузии растворителей в тонких пористых изделиях . . . . .	92
Заключение . . . . .	94
Список литературы . . . . .	95

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

---

- АСНК – автоматизированная система неразрушающего контроля  
АЦП – аналого-цифровой преобразователь  
ГП – гальванический преобразователь  
ГУ – граничные условия  
КПМ – капиллярно-пористые материалы  
ММ – математическая модель  
НМВ – низкомолекулярные вещества  
ПИП – первичный измерительный преобразователь  
ТМП – тепло- и массоперенос  
ТФХ – теплофизические характеристики  
ЦАП – цифро-аналоговый преобразователь  
ЭДС – электродвижущая сила  
 $a$  – температуропроводность, м<sup>2</sup>/с  
 $Bi = \alpha R / \lambda$  – критерий Био тепловой  
 $Bi_m = \beta R / (K_U A_P)$  – критерий Био массообменный  
 $C$  – удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)  
 $D$  – относительный коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с  
 $D_{AB}$  – коэффициент взаимодиффузии, м<sup>2</sup>/с  
 $D_A^*$  – коэффициент самодиффузии компонента  $A$ , м<sup>2</sup>/с  
 $E$  – ЭДС гальванического преобразователя, В  
 $E_D$  – энергия активации диффузии, Дж/моль  
 $\bar{E}$  – нормализованное значение ЭДС ГП  
 $F = 96487,0$  – число Фарадея, Кл/моль  
 $j$  – плотность потока массы вещества, кг/(м<sup>2</sup>·с)  
 $j_U, j_T$  – плотность соответственно диффузионного и термодиффузионного потоков массы, кг/(м<sup>2</sup>·с)  
 $\Delta G$  – изменение свободной энергии Гиббса, Дж/моль  
 $K_T$  – коэффициент термодиффузии массы вещества, м<sup>2</sup>/(с·К)  
 $K_U$  – коэффициент диффузии массы вещества, м<sup>2</sup>/с  
 $Lu = K_U / a$  – критерий Лыкова  
 $P_S$  – давление насыщенных паров растворителя, Па  
 $P/P_S$  – относительная упругость паров растворителя  
 $q$  – плотность теплового потока, Вт/м<sup>2</sup>  
 $R = 8,314$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)  
 $r$  – удельная теплота сорбции (десорбции)  
 $r_*$  – удельная теплота парообразования, Дж/кг

$S_n$  – средняя квадратическая погрешность отдельного измерения  
 $T$  – температура, К  
 $t_{\alpha, n}$  – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности  $\alpha$  и количестве измерений  $n$   
 $U$  – концентрация распределенного в твердой фазе вещества, кг/кг  
 $x, y, z, r$  – пространственные координаты, м  
 $\bar{X}$  – математическое ожидание случайной величины  
 $z$  – заряд частицы с учетом знака, Кл  
 $\alpha^*$  – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup>·К)  
 $\beta^*$  – коэффициент массоотдачи, м/с  
 $\gamma_A$  – коэффициент активности компонента  $A$   
 $\delta = K_T/K_U$  – относительный коэффициент термодиффузии, 1/К  
 $\delta(Y)$  – относительная погрешность измерения  $Y$   
 $\delta r_0$  – относительная погрешность определения координаты расчетного сечения  
 $\delta\tau_{\max}$  – относительная погрешность определения времени достижения максимума кривой изменения ЭДС гальванического преобразователя  
 $\delta\tau_{и}$  – относительная погрешность измерения длительности импульса массы растворителя  
 $\delta_m$  – суммарная методическая погрешность  
 $\epsilon$  – коэффициент фазового превращения  
 $\phi$  – электрический потенциал, В  
 $\lambda$  – теплопроводность, Вт/(м·К)  
 $\mu$  – химический потенциал, Дж/моль  
 $\bar{\mu}$  – электрохимический потенциал, Дж/моль  
 $v_A^*$  – парциальный удельный объем компонента  $A$ , м<sup>3</sup>/моль  
 $\rho_0$  – плотность сухого материала, кг/м<sup>3</sup>  
 $\tau$  – время, с  
 $\omega$  – энергия связи растворителя с дисперсной средой, Дж/моль

## **ВВЕДЕНИЕ**

---

Процессы массопереноса в тонколистовых изделиях из капиллярно-пористых материалов, таких как различные сорта бумаги, текстильные материалы, играют важную роль, определяя в конечном итоге качество продукции при ее производстве, возможность дальнейшей обработки специальными составами для придания заданных свойств. Способность подобных материалов впитывать и транспортировать различные растворители, прежде всего воду, являются часто важными показателями изделий из рассматриваемого класса материалов. При расчетах технологических режимов обработки подобных материалов, а также для оценки качественных показателей изделий из них важной характеристикой является коэффициент диффузии распределяемого в твердой фазе растворителя, в частном случае, при исследовании процессов миграции воды – коэффициент диффузии влаги.

Несмотря на очевидный прогресс в области исследования диффузионных характеристик [1, 2], большинство экспериментальных данных по коэффициентам диффузии растворителей в капиллярно-пористых материалах получены на установках низкой производительности и точности, что объясняется, прежде всего, трудностями измерения локальных значений концентрации растворителей в дисперсных средах. Эти исследования проводятся в условиях, значительно отличающихся от реальных, что делает затруднительным их применение при расчетах технологических режимов и оперативной оценке качества изделий. Поэтому для обеспечения возможности использования опытных данных по искомым характеристикам при проектировании оборудования и интенсификации технологических процессов необходимо получать их в условиях, близких к производственным, т.е. при испытании свойств реальных изделий.

Несмотря на развитие различных модельных представлений [2, 29 – 31], теоретическое определение характеристик массопереноса рассматриваемого класса материалов на данном уровне развития науки и техники крайне затруднительно, и источником информации об их значениях в подавляющем большинстве случаев является эксперимент.

Определение коэффициентов диффузии растворителей в тонколистовых дисперсных материалах с пористой структурой сопряжено со значительными экспериментальными трудностями, обуславливающи-

ми низкую точность разработанных методов и существенные затраты времени и средств. Значительные затраты времени обусловлены не только продолжительностью экспериментов согласно применяемым известным методам, но и необходимостью индивидуальной градуировки применяемых датчиков концентрации распределенных в твердой фазе растворителей по системе дисперсный материал–растворитель. Это делает невозможным применение известных методов и устройств в оперативных системах неразрушающего контроля качества изделий из рассматриваемого класса материалов.

Наибольший интерес данная монография может вызвать у предприятий, занимающихся производством, переработкой и использованием различных сортов бумаги и ряда тканей для резиновой промышленности.

## Глава 1

# СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ В ОБЛАСТИ КОНТРОЛЯ И МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА В ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛАХ С ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

---

### 1.1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

С точки зрения описания процессов диффузии в твердой фазе приняты различные классификации материалов. Согласно классификации А. В. Лыкова [4] влажные материалы в зависимости от их коллоидно-физических свойств, в частности от способности изменять размеры при удалении влаги, подразделяются на три группы: коллоидные, капиллярно-пористые и коллоидные капиллярно-пористые материалы, которые по своим свойствам занимают промежуточное положение между первой и второй группами.

Рудобашта С. П. развил данную классификацию на основе анализа структурных и кинетических свойств материалов и предложил единую классификацию систем твердая фаза–распределяемое вещество [2].

Согласно данной классификации рассматриваемые нами материалы могут быть отнесены к классу капиллярно-пористых материалов (КПМ).

В адсорбции принята классификация пор, разработанная академиком М. М. Дубининым:

- микропоры с радиусом пор до  $10^{-7}$  м;
- переходные поры (мезопоры) –  $10^{-9} \dots 10^{-7}$  м;
- макропоры с размерами пор свыше  $10^{-7}$  м.

Важное значение имеет характер процессов сорбции и десорбции перерабатываемыми КПМ низкомолекулярных веществ (НМВ), протекание которых определяется средством функциональных групп компонентов, характером надмолекулярной структуры полимера, парциальной концентрацией сорбируемого вещества и температурно-временными условиями сорбции [31]. Методы сорбции широко используются для изучения различных, в том числе диффузионных, свойств систем полимер–сорбат. В зависимости от строения и свойств компонентов наблюдаются два принципиально различных процесса [31]:

– поверхностная сорбция (адсорбция) происходит на границе раздела фаз (внешняя геометрическая поверхность, поры, трещины) в тех случаях, когда сорбат нерастворим в сорбенте, т.е. не вызывает набухания полимера (инертный сорбат);

– объемная сорбция (абсорбция) происходит в тех случаях, когда сорбент растворяет сорбат. При образовании между молекулами сорбируемого вещества и макромолекулами полимеров сильных межмолекулярных связей, например водородных, а также комплексов, величина сорбции резко увеличивается.

Сорбционные процессы протекают по ряду различных механизмов, но для полимеров основными являются нижеперечисленные, каждому из которых соответствует свой геометрический образ изотермы сорбции [31, 46, 48 – 50]:

1. Поверхностная сорбция инертных сорбатов с образованием моно- и полимолекулярных слоев. При высоком давлении ( $P/P_S > 0,5...0,6$ ) она может сопровождаться процессом капиллярной конденсации в мезопорах.

2. Объемная сорбция малорастворимых газов и паров.

3. Объемная сорбция малополярных паров малополярными сорбентами.

4. Объемная сорбция полярных газов или паров полярными сорбентами, сопровождающаяся процессами сольватации.

5. Сорбция газов и паров в микропорах, размеры которых соизмеримы с размерами сорбируемых молекул. Этот случай сорбции весьма близок к механизмам 2 – 4, так как тоже сопровождается изменением объема полимера при сорбции [31].

6. Для описания изотерм адсорбции (случай 1) применяется следующее:

– изотерма Ленгмюра;

– уравнение БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера) [50];

– изотерма Фрейндлиха;

– уравнение Генри и др. [2, 6, 22].

Анализ случаев 2 – 5 сорбционного равновесия производят с точки зрения термодинамики растворов, что послужило основанием для наименования перечисленных систем – сорбционный раствор.

Для получения количественных аналитических соотношений при описании сорбционного равновесия используют термодинамические, полуэмпирические и эмпирические методы.

Следующий класс растворов, для которых получено строгое термодинамическое соотношение, – ассоциированные растворы. В роли ассоциатов можно рассматривать, например кластеры воды в гидрофильных материалах [31, 43, 47].

При сорбции малополярных паров малополярными сорбентами могут образовываться сорбционные растворы, близкие к классу регулярных растворов, для которых используют уравнение Фаулера–Гугенгейма, которое удовлетворительно описывает вогнутые изотермы, характерные для эластомеров [31].

Пятый механизм сорбции характерен для микропористых углеродных активированных волокон [51], в этом случае образуется неидеальный вакансионный раствор, уравнение для которого приведено в работе [8].

Кроме методов классической термодинамики для описания систем полимер–НМВ применяют методы статистической термодинамики. Данные для многих систем полимер–сорбат обобщены в работе [8]. В случае гидрофильных полимеров кластерообразование воды начинается обычно при высоких относительных давлениях сорбата. В гидрофобных полимерах молекулы воды способны к ассоциации уже при  $P/P_S < 0,1$  [8].

Что касается набухания полимеров в растворах, то наиболее строго влияние природы растворителя и полимера на величину набухания передает теория растворов Флори–Хаггинса через термодинамическое сродство полимера и растворителя [45].

Сравнение параметров растворимости полимеров и некоторых жидкостей показывает, что при близких их значениях полимеры сильно набухают (или растворяются), а при значительных отличиях взаимодействия практически нет [46, 54], хотя в работе [46] показано, что близость параметров растворимости полимера и растворителя не всегда имеет предсказательную силу. В работе [8] отмечено, что все полимерные сорбенты в координатах  $\lg W - \lg \delta_i$  образуют две прямые, пересекающиеся при критической погрешности  $\delta_{кр} = 40 \dots 42 \text{ Дж}^{0,5}/\text{см}^{1,5}$ . По этому признаку предложено разделять полимеры на:

- гидрофильные ( $\delta_i > \delta_{кр}$ );
- гидрофобные ( $\delta_i < \delta_{кр}$ ).

Наиболее полно изучено набухание полимеров в воде [20, 41, 43, 45, 53], менее изучено набухание в неводных средах [18, 19]. Проблема фазовых равновесий рассмотрена в работах [14, 44, 45].

В отличие от сорбционных измерений, для которых разработаны различные современные теории сорбции [31], в том числе успешно применяется полуэмпирическое теоретико-вероятностное уравнение равновесной сорбции [48], обобщения в области кинетики сорбции в большинстве случаев носят описательный, качественный характер. Эта область физико-химического материаловедения разработана значительно слабее равновесной сорбции как в отношении формальной кинетики, так и методического обеспечения эксперимента [31].

Это объясняется прежде всего существенными затруднениями при измерениях локальных значений концентрации растворителей внутри изделий и образцов [1, 2, 5 – 8, 11, 23, 57].

Современные процессы получения изделий из КПМ являются крупнотоннажными энергоемкими производствами. Повышение эффективности данных процессов может дать значительный экономический эффект вследствие значительного объема производства.

В настоящее время большинство значений параметров технологических процессов переработки КПМ в изделия определялись опытным путем. Этот путь требует значительных затрат времени, энергии и труда, учитывая многовариантность воздействия на перерабатываемые материалы в целях придания им специфических свойств [16 – 20, 40, 41].

Повышение эффективности промышленного производства целесообразно проводить на базе математического моделирования, которое позволяет сформировать и оценить большое количество различных вариантов проведения технологических процессов, провести анализ качества выпускаемых изделий и определить вектор оптимальных управляющих воздействий [3, 59 – 62, 67].

## **1.2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛО- И МАССОПЕРЕНОСА В РАССМАТРИВАЕМОМ КЛАССЕ МАТЕРИАЛОВ**

В зависимости от условий протекания диффузионных процессов различают взаимодиффузию (именуемую также просто диффузией), наблюдаемую при наличии градиента концентрации или в общем случае химического потенциала, и самодиффузию – при его отсутствии [8, 9, 23, 24].

При взаимодиффузии поток диффундирующих частиц направлен в сторону убывания концентрации, в результате чего происходит перераспределение вещества в пространстве, выравнивание локальных разностей потенциалов и концентраций. Характеристической величиной данного процесса является коэффициент взаимодиффузии  $D$ .

При самодиффузии перемещение частиц вещества в пространстве имеет хаотический характер, а суммарный поток компонентов равен нулю. В этом случае характеристической величиной процесса является либо тепловая подвижность частиц  $b_i$ , либо коэффициент самодиффузии  $D_{ij}^*$ , численно равный коэффициенту пропорциональности между квадратом случайного смещения данной частицы и временем наблюдения [8, 23, 24, 33] (индексы  $i$  и  $j$  означают, что частица  $i$ -го компонента диффундирует в  $j$ -й среде).

Для анализа процессов диффузии используют различные подходы: физический, термодинамический, феноменологический (кинетический), информационный [10].

В соответствии с физическим подходом процесс диффузии активной частицы (молекулы, атома, иона и т.п.) состоит из непрерывной цепи элементарных актов «прыжков» («скачков») за малое время из одного положения локального равновесия в другое. При использовании для описания процессов диффузии статистической физики случайное блуждание частиц в гомогенной среде при их неоднородном распределении в пространстве и отсутствии сильных концентрационных градиентов описывается уравнением первого закона Фика [68, 69], характеризующим пропорциональность плотности потока массы  $j$  градиенту его концентрации  $U$ :

$$j = -D \text{grad} U. \quad (1.1)$$

В отличие от физического, термодинамический подход состоит в исследовании макрохарактеристик системы. В этом случае ее состояние формально описывают параметрами состояния (температура, давление, энтропия, химический потенциал и т.д.), пренебрегая физической картиной процесса [70 – 72]. Анализ уравнений термодинамики необратимых процессов применительно к процессам ТМП приводит к системе уравнений для массы вещества  $j$  и потоков тепла  $q$  [6, 21, 73, 74]:

$$j = -K_{11} \text{grad} \mu - K_{12} \text{grad} T - K_{13} \text{grad} P; \quad (1.2)$$

$$q = -K_{21} \text{grad} \mu - K_{22} \text{grad} T - K_{23} \text{grad} P, \quad (1.3)$$

где  $K_{ij}$  – кинетические коэффициенты.

Для изобарно-изотермических условий

$$j = -K_{11} \text{grad} \mu. \quad (1.4)$$

В общем случае химический потенциал является функцией концентрации, температуры и давления:  $\mu = \mu(U, T, P)$ .

Для изобарно-изотермических условий

$$\text{grad} \mu = \left( \frac{\partial \mu}{\partial U} \right)_{T, P} \text{grad} U. \quad (1.5)$$

Таким образом, уравнение диффузии (1.1) и термодинамическое соотношение (1.4) согласуются между собой, и коэффициент диффузии  $D$  можно представить в терминах термодинамики необратимых процессов в следующем виде [10]:

$$D = K_{11} \left( \frac{\partial \mu}{\partial U} \right)_{T, P}. \quad (1.6)$$

При феноменологическом (кинетическом) подходе постулируется градиентная математическая модель диффузии. В общем случае в изобарно-изотермических условиях массоперенос в твердой фазе, вызванный концентрационной неоднородностью системы, описывают феноменологическим уравнением массопроводности [4 – 6, 10, 75, 76]:

$$i = -K \text{grad}U. \quad (1.7)$$

В отличие от уравнения Фика (1.1), уравнение изотермической массопроводности (1.7) помимо собственно молекулярной диффузии описывает также и другие виды массопереноса (например, капиллярный массоперенос, пленочное течение [55, 56, 77]).

Информационный подход основан на применении статистических методов определения состояний системы, количественной мерой которой является информационная энтропия, понимаемая в теоретико-вероятностном смысле как мера неупорядоченности системы [78].

Для описания диффузионных процессов наиболее часто применяют уравнение (1.1). Феноменологическая природа уравнения (1.7) не позволяет дать его строгое физико-математическое обоснование и тем более гарантировать его универсальность [10]. Однако анализ процесса диффузии с позиций статистической физики [68, 69], термодинамики необратимых процессов [70, 71, 73, 74], а также модельных представлений при определенных условиях приводит к уравнению (1.1).

Многообразие условий, при которых протекают реальные диффузионные процессы, приводит к тому, что определяемые из опыта диффузионные параметры имеют различный физический смысл и значения [8, 9, 23, 24]. Это связано с тем, что коэффициенты диффузии в бинарных и многокомпонентных системах зависят от выбора сечения, относительно которого определяется поток вещества. Обычно в экспериментальной работе поток диффундирующего вещества определяется через сечение, связанное с координатной системой ячейки ( $R$ -сечение). Сложность использования данного сечения заключается в том, что в системах с изменяющимся объемом при смешении компонентов на диффузионное перемещение накладывается гидродинамический поток раствора в целом [10, 23]. Например, при набухании образцов возникает необходимость изменения граничных условий. Это приводит к тому, что обычная форма уравнения (1.1) не сохраняется, и решения, полученные для него, оказываются непригодными [1, 8, 10]. Для сохранения обычной формы диффузионных уравнений выбирают сечение, связанное с координатной системой полимера.

Уравнение (1.1) записывают обычно по отношению к сечению, в котором отсутствует результирующий объемный поток, т.е. сечение выбирают таким образом, чтобы по обе стороны объем системы имел постоянное значение. Это сечение (*V*-сечение) называется объемно-фиксированным (система отсчета Фика) [1, 8, 10, 23, 24].

Наряду с объемно-фиксированным сечением в теории и практике исследования диффузионных процессов используют также сечение, совпадающее с локальным центром масс системы и перемещающееся вместе с ним (*M*-сечение), и сечение, фиксированное на одном из компонентов (*O*-сечение или сечение Хитторфа). *O*-сечение выбирают таким образом, чтобы через него не происходило перемещение выбранного компонента (например, в системе полимер–низкомолекулярное вещество *O*-сечение можно зафиксировать на матрице полимера) [8, 24, 76].

В отличие от *R*-сечения (в работах [8, 9] – *C*-сечения), *M*-, *O*- и *V*-сечения перемещаются относительно ячейки со скоростью, зависящей как от координаты, так и от времени [10].

В неидеальной бинарной смеси (газ, жидкость или твердый раствор) при взаимодиффузии компонентов *A* и *B*, согласно феноменологической теории диффузии, коэффициент самодиффузии компонентов *A* и *B*, а также коэффициент взаимодиффузии  $D_{AB}$  зависят от концентрации [10, 23, 79]:

$$j_A = -D_A^*(U_A) \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln U_A} \text{grad} U_A \right) = -D_{AB}(U_A) \text{grad} U_A, \quad (1.8)$$

где  $j_A$  – мольная плотность потока компонента *A*;  $U_A$  – мольная концентрация компонента *A*;  $D_A^*(U_A)$  – коэффициент самодиффузии компонента *A* в бинарной смеси компонентов *A* и *B* с концентрацией  $U_A$ ;  $\gamma_A$  – коэффициент активности;  $D_{AB}(U_A)$  – коэффициент взаимодиффузии.

Таким образом, концентрационная зависимость коэффициента взаимодиффузии  $D_{AB}(U_A)$  определяется изменением коэффициента самодиффузии  $D_A^*(U_A)$  и термодинамическим фактором  $(1 + \partial \ln \gamma_A / \partial \ln U_A)$  [8 – 10, 23]:

$$D_{AB}(U_A) = D_A^*(U_A) \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln U_A} \right). \quad (1.9)$$

В расчетах часто используют уравнение плотности диффузионного потока  $i$ , отнесенного к неподвижному *R*-сечению. Для бинарной смеси *A* + *B* связь между  $i$  и плотностью потока  $j$ , выраженного по от-

ношению к сечению с нулевым объемным результирующим переносом ( $V$ -сечение), характеризуется соотношением [8, 10]:

$$j_A = i_A - U_A (i_A v_A^* - i_B v_B^*), \quad (1.10)$$

где  $v_A^*$ ,  $v_B^*$  – парциальные удельные объемы компонентов  $A$  и  $B$ ;  $i_A$ ,  $i_B$  – плотности потоков компонентов  $A$  и  $B$ , отнесенные к неподвижному сечению.

Плотности потоков  $i_A$  и  $i_B$  противоположны по знаку, второе слагаемое в скобках в уравнении (1.10) обычно пренебрежимо мало [10], поэтому в этом случае

$$i_A = j_A = -D_{AB} \text{grad} U_A. \quad (1.11)$$

При отсутствии набухания или усадки ( $i_B = 0$ ):

$$i_A = -\frac{D_{AB}}{1 - U_A v_A^*} \text{grad} U_A = -D \text{grad} U_A, \quad (1.12)$$

где  $D = D_{AB}/(1 - U_A v_A^*)$  – относительный (внутренний [79]) коэффициент диффузии распределяемого вещества в твердой фазе.

Проведенный анализ показывает, что при диффузии в твердой фазе переход от уравнения, выраженного по отношению к сечению с нулевым объемным результирующим потоком, к уравнению диффузии, записанному по отношению к неподвижному сечению, связываемому с матрицей полимера, приводит к возрастанию относительного коэффициента диффузии  $D$  с увеличением концентрации по закону дробно-рациональной функции согласно выражению (1.12) [10].

Соотношения между коэффициентами взаимодиффузии в различных системах отсчета и самодиффузии представлены в работах [8, 9, 23].

Постановка и решение различных задач, связанных с диффузионными явлениями в полимерах [8, 80], предусматривают определение коэффициента диффузии в различных системах отсчета: при физико-химическом анализе процессов рассматривают обычно коэффициенты взаимной диффузии  $D_{AB}$  и самодиффузии  $D^*$  [8, 16, 33], а в работах по описанию кинетики и динамики диффузионных процессов – относительный коэффициент диффузии  $D$ , рассчитываемый по отношению к сечению в матрице полимера [1, 9, 24]. В наших исследованиях, ориентированных на изучение кинетики и динамики диффузионных процессов, наибольший интерес представляет относительный коэффициент диффузии  $D$ , который в дальнейшем будем также называть просто коэффициентом диффузии.

С увеличением размеров молекул диффузанта коэффициент диффузии резко снижается [8, 81]. В гидрофильных полимерах из-за сильных межмолекулярных взаимодействий коэффициент диффузии воды существенно меньше, чем в гидрофобных [54]. Во многих технических полимерах с увеличением концентрации воды ее коэффициент диффузии  $D$  возрастает, подчиняясь экспоненциальной зависимости [1].

На диффузию в полимерах значительно влияет степень кристалличности [8, 23, 29, 31]. Считается, что молекулы диффундируют преимущественно через аморфную часть полимера, а диффузионную проводимость кристаллической фазы принимают равной нулю, поэтому при увеличении ее доли в полимере коэффициент диффузии снижается.

Изложенное выше по механизмам диффузии касается однородной структуры полимера. При возникновении в полимерных материалах при их переработке в изделия микропористости (внутренние пустоты, поры, трещины и другие нарушения в структуре) характер явлений может значительно изменяться вследствие наложения на исследуемый диффузионный процесс переноса вещества по порам [1, 10, 23, 63]. В этом случае перерабатываемый полимерный материал приобретает свойства коллоидного капиллярно-пористого [1, 10, 63], а диффузия в нем может сопровождаться аномальными эффектами [23, 83].

В качестве исходного уравнения при математическом описании процессов изотермического массопереноса в капиллярно-пористых материалах (вторая группа по классификации С. П. Рудобашты [2]) в процессах сушки, адсорбции, экстрагирования используют известное уравнение Фика типа (1.1) или (1.7). Однако в этом случае используемый коэффициент диффузии носит эффективный характер, обусловленный наложением различных механизмов диффузии [1, 4 – 6, 75, 84]. Массоперенос в капиллярно-пористых телах – сложный процесс, который в общем случае обусловлен рядом причин, зависящих от вида процесса, характеристик пористой среды (величины и конфигурации пор, распределения их по размерам, характера соединения пор между собой), энергетического состояния поверхности стенок пор, физико-химического сродства молекул диффузанта и скелета твердого тела, температуры, давления, степени заполнения пор диффузантом [10].

При сушке движение влаги в капиллярно-пористом материале происходит как в виде жидкости, так и в виде пара [1, 4, 75, 84, 85]. Миграция жидкости может осуществляться за счет массопереноса под действием разности капиллярных потенциалов, пленочного течения, обусловленного градиентом расклинивающего давления пленки, поверхностной диффузии в микро- и переходных порах, термокапиллярного течения жидкости во всем объеме поры, термокапиллярного пленочного течения вдоль стенок пор, фильтрационного переноса жидко-

сти под действием градиента общего давления в материале и пр. [1, 4, 10, 55, 56, 75, 77]. Массоперенос пара происходит за счет молекулярной диффузии пара, кнудсеновской диффузии, стефановского потока, термодиффузии пара, теплового скольжения в микро- и макропорах, циркуляции парогазовой смеси в порах, конвективно-фильтрационного переноса под действием градиента общего давления, бародиффузии и пр. [1, 4, 5, 10, 55, 56, 77].

Несмотря на глубокое многообразие локальных механизмов массопереноса суммарный поток массы в капиллярно-пористых материалах в изобарно-изотермических условиях, как правило, удается выразить через градиент концентрации согласно уравнению (1.1) [1, 4, 10]:

$$j = -K_U \rho_0 \text{grad} U, \quad (1.13)$$

где  $K_U$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $U$  – концентрация распределяемого в среде вещества,  $\text{кг}/\text{кг}$ ;  $\rho_0$  – плотность сухого материала,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Отдельные виды механизмов переноса, их движущие силы и математические выражения для локальных коэффициентов диффузии подробно рассмотрены в работах [1, 4, 5, 8, 10, 23, 55, 56, 75, 77].

При наличии значительных градиентов температур уравнение (1.13) дополняется членом, учитывающим термодиффузию [1, 4, 5, 10, 84]:

$$j = -\rho_0 [K_U \text{grad} U + K_T \text{grad} T] = -K_U \rho_0 [\text{grad} U + \delta \text{grad} T], \quad (1.14)$$

где  $K_T$  – коэффициент термодиффузии массы вещества,  $\text{м}^2/(\text{с}\cdot\text{К})$ ;  $\delta$  – относительный коэффициент термодиффузии,  $1/\text{К}$ .

При интенсивном парообразовании в материале необходимо дополнительно учитывать фильтрационный перенос [4 – 6, 75, 84]:

$$j = -(K_U \rho_0 \text{grad} U + K_T \rho_0 \text{grad} T + K_p \text{grad} p), \quad (1.15)$$

где  $p$  – давление внутри тела, Па;  $K_p$  – коэффициент фильтрационного массопереноса,  $\text{кг}/(\text{м}\cdot\text{с}\cdot\text{Па})$ .

В коллоидных капиллярно-пористых материалах (третья группа по классификации С. П. Рудобашты [2]) характер диффузии в значительной степени зависит от того, являются ли поры замкнутыми или образуют сквозные, сообщающиеся между собой каналы. Перенос массы в них осуществляется в результате суммарного действия механизмов, характерных как для непористых, так и для капиллярно-пористых материалов, и может быть выражен уравнениями (1.13) для изотермического массопереноса, (1.14), учитывающим термодиффузию, и (1.15), учитывающим дополнительно молярный перенос [2]. В материалах с замкнутыми порами диффузия через стенки пор, как наиболее медленная стадия процесса, лимитирует общую скорость

диффузионного процесса, при этом коэффициент диффузии имеет тот же порядок величины, что и в материале, составляющем стенки пор [10].

Для описания диффузионных процессов в массообменных аппаратах используют неподвижную (Эйлерову) или подвижную (Лагранжеву) систему координат [10]. Выбор той или иной системы координат определяется соображениями удобства составления математического описания процесса и зависит от условий решаемой задачи. Первый способ удобен для описания диффузионных процессов в сплошных средах. Второй способ выбора системы координат используют для описания диффузионных процессов в дисперсной твердой фазе. В этом случае систему координат связывают с некоторой элементарной частицей, для которой решают дифференциальные уравнения диффузии по мере продвижения ее по аппарату [2, 10].

Дифференциальное уравнение диффузии в неподвижной среде (так называемый второй закон Фика [11, 23]), используемое для описания изотермического массопереноса, следует из уравнений (1.1), (1.7) или (1.13):

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \text{div}[K_U(U)_T \text{grad}U]. \quad (1.16)$$

В случае неизотермического массопереноса в качестве математического описания процессов взаимосвязанного ТМП используется система дифференциальных уравнений, базирующихся на уравнении (1.14) [1, 4 – 6, 21, 57]:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \text{div}[K_U(U, T)\text{grad}U] + \text{div}[K_T(U, T)\text{grad}T]; \quad (1.17)$$

$$C(U, T)\rho_0 \frac{\partial T}{\partial \tau} = \text{div}[\lambda(U, T)\text{grad}T] + \varepsilon r \frac{\partial U}{\partial \tau}, \quad (1.18)$$

где  $C$  и  $\lambda$  – удельная теплоемкость и теплопроводность дисперсной среды;  $\varepsilon$  – коэффициент фазового превращения;  $r$  – удельная теплота сорбции (десорбции).

При наличии молярного переноса пара в капиллярно-пористых и коллоидных капиллярно-пористых материалах (десорбция в области низких и средних концентраций), содержащих макропоры (при температуре материала выше температуры кипения растворителя), используют систему взаимосвязанных уравнений, полученную на базе уравнения (1.15) [1, 4 – 6, 21, 57]:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = \text{div}(K_U \text{grad}U) + \text{div}(K_T \text{grad}T) + \text{div}(K_P \text{grad}P); \quad (1.19)$$

$$C\rho_0 \frac{\partial T}{\partial \tau} = \operatorname{div}[\lambda \operatorname{grad} T] + \varepsilon r \frac{\partial U}{\partial \tau}; \quad (1.20)$$

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = \operatorname{div}[\alpha_p \operatorname{grad} P] - \frac{\varepsilon}{C\rho_0} \frac{\partial U}{\partial \tau}, \quad (1.21)$$

которая при наличии связи  $P = f(U, T)$  может быть сведена к системе (1.17), (1.18) с эффективными значениями характеристик тепло- и массопереноса, зависящими от температуры среды и концентрации рассматриваемого в нем вещества [1, 6, 57].

В зависимости от особенностей конкретного процесса удаления растворителей из рассматриваемого класса материалов в качестве математического описания процессов могут быть выбраны либо система взаимосвязанных дифференциальных уравнений (1.17), (1.18), либо отдельные уравнения для описания процессов массопереноса (1.16) и теплопереноса с соответствующими краевыми условиями [1, 4 – 6]. Возможность использования одного уравнения для описания процессов тепло- и массопереноса показана А. Н. Плановским [90]. Использование одного уравнения диффузии широко применяется школой С. П. Рудобашты [2, 29, 86 – 89], а одного уравнения теплопроводности при описании процессов сушки – школой В. И. Коновалова [13, 36, 91 – 94]. Однако использование одного уравнения в обратных задачах ТМП не всегда допустимо, и для нахождения характеристик массопереноса целесообразно использование полей концентрации, а для нахождения ТФХ – полей температуры [27, 28].

Заметим, что применяемые на практике тепловые процессы переработки рассматриваемого класса материалов в изделия позволяют часто не учитывать при расчетах процессов тепло- и массопереноса явлений термодиффузии вследствие ее незначительности [2], а также рассматривать отдельно уравнения тепло- и массопроводности из-за существенного отличия инерционности развития полей температуры и концентрации в изделиях в ходе технологического процесса.

### **1.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Необходимым этапом исследований при разработке новых материалов является экспериментальное определение их свойств. При этом эффективность исследований в значительной степени определяется производительностью и информативностью методов и средств измерений, требования к которым непрерывно возрастают в связи с увеличе-

нием объема и интенсификацией исследований. Вследствие этого повышение производительности и информативности средств и методов измерений является актуальной задачей измерительной техники. Кроме того, исследование изменений коэффициентов диффузии в ходе технологических процессов позволяет судить о структурных превращениях в перерабатываемых материалах и в ряде случаев находить оптимальные решения по организации соответствующих производств [8, 34, 35].

В настоящее время известно и практически используется большое количество методов определения коэффициентов диффузии растворяемых в дисперсных материалах. Такое многообразие объясняется тем, что различные методы применимы для определенного класса веществ, величины и характера внешнего воздействия, приема обработки экспериментальных данных, способов оценки (абсолютные, относительные) и т.д. Попытки выработать стандартные, эталонные методы встречают ряд серьезных трудностей [1].

Известные методы исследования переносных свойств дисперсных материалов условно можно подразделить на три группы:

- 1) методы определения теплофизических характеристик;
- 2) методы определения диффузионных характеристик;
- 3) методы комплексного определения характеристик ТМП дисперсных материалов.

Разделение методов определения тепловых и диффузионных свойств дисперсных материалов определяется прежде всего инструментальной сложностью контроля соответствующих потенциалов переноса, так как математическое описание процессов изотермической массопроводности и теплопроводности, не осложненной массопереносом, во многом подобно [1, 4 – 10, 23, 24, 52, 75, 84, 95]. Так, в задачах теплопереноса измерение локальных значений температуры не вызывает затруднений [96, 97], а измерение интегральной температуры (так называемой пространственной интегральной характеристики [98]) в большинстве случаев базируется на контроле локальных значений температуры в нескольких точках и нахождении интеграла известными методами [99], хотя известны и инструментальные приемы контроля поверхностной интегральной температуры с помощью термометров сопротивления [100, 101]. При исследовании задач диффузии, наоборот, достаточно просто определять интегральную (усредненную) концентрацию распределяемого вещества в дисперсной среде, например весовым методом [1, 7 – 9, 23, 24, 52 и др.], и достаточно сложно измерять локальные значения концентрации в исследуемых телах [1, 4 – 6, 8, 32, 75, 84], чем в немалой степени сдерживается использование методов теории теплопроводности в диффузионных задачах.

Выделение в отдельную группу методов комплексного определения характеристик ТМП объясняется взаимным влиянием процессов переноса тепла и массы вещества и требованиями совместного определения тепловых и массопереносных свойств при решении соответствующих обратных задач взаимосвязанного ТМП [4 – 6, 57, 102]. Заметим, что материалы данной группы занимают достаточно узкое место среди многообразия дисперсных сред [1, 2, 4, 5, 84].

Существуют различные классификации методов определения диффузионных характеристик дисперсных материалов [22, 24, 52]. Согласно [1] методы определения коэффициентов диффузии подразделяются в зависимости от использования феноменологического уравнения массопроводности (первый закон Фика) или дифференциального уравнения диффузии (второй закон Фика).

Вследствие чрезвычайной распространенности диффузионных процессов в природе и современном производстве (диффузия в металлах, радиоактивных элементов в полимерах, диффузия в биотехнологических системах и пр.) развитие методов и средств для исследования коэффициентов диффузии проводилось в рамках различных научных направлений применительно к конкретным исследуемым объектам – классам веществ и технологиям их производства и переработки, хотя математическое описание процессов диффузии во многих случаях подобно [1, 7, 11, 12, 79, 85, 105 – 107, 214]. Например, диффузионные процессы во влажных дисперсных средах, в том числе пищевых продуктах, характеризуются сравнительно высокими значениями измеряемых коэффициентов диффузии, достигающими уровней  $10^{-9}$ ...  $10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с, возможностью возникновения существенных термодиффузионных потоков и взаимного влияния тепло- и массопереноса. Изучение коэффициентов диффузии данных материалов осуществлялось исследователями, специализирующимися в изучении процессов сушки и тепловлажностной обработки [1, 21, 22, 38, 39, 58, 75, 108 – 110].

Диффузионные процессы в полимерных системах, как правило, характеризуются существенно меньшими значениями коэффициентов диффузии (зачастую на несколько десятичных порядков [1, 8, 9, 13, 23, 52]), отсутствием взаимного влияния процессов тепло- и массопереноса и незначительной ролью термодиффузии. Изучение диффузионных характеристик данных материалов ведется специалистами в области физикохимии полимеров в рамках модели изотермической диффузии [1, 8, 9, 11, 14, 15, 23, 24, 52].

Различие свойств исследуемых классов материалов влечет за собой необходимость использования наряду с общепринятыми [1, 13, 31] специфических приемов и измерительной аппаратуры [24, 33, 46, 52] для определения диффузионных характеристик.

Рассматриваемый нами класс материалов характеризуется пористой структурой, основной стадией их производства, обработки и использования являются процессы пропитки и удаления растворителей, сушки, нанесения красящих веществ и т.д.

С учетом явлений термодиффузии методы определения диффузионных характеристик дисперсных материалов можно разбить на следующие группы [2]:

а) стационарные и нестационарные, в которых коэффициенты диффузии и термодиффузии определяются непосредственно из уравнения массопроводности (при наличии заметных температурных перепадов – неизотермической массопроводности);

б) стационарные и нестационарные, в которых искомые коэффициенты определяются из решений дифференциального уравнения массопроводности (при существенном влиянии термодиффузии используются дифференциальные уравнения неизотермической массопроводности).

К первой группе относятся методы определения коэффициента диффузии из основного уравнения изотермической массопроводности. Из опыта, проводимого в стационарном или нестационарном режимах, находят для некоторого сечения образца плотность потока массы  $j$ , а также замером локальных концентраций – функцию распределения ее по координате  $U = U(x)$ :

– для нестационарного режима – в некоторый фиксированный момент времени  $\tau$ ;

– для стационарного – после наступления стационарного режима.

Коэффициент диффузии определяют по формуле

$$K_U = -j \left( \rho_0 \frac{\partial U}{\partial x} \right)^{-1}, \quad (1.22)$$

где  $\rho_0$  – объемный вес сухого материала. При этом производную  $\partial U / \partial x$  находят обычно графическим дифференцированием функции  $U = U(x)$ . Вычисляя  $K_U$  при различных значениях концентрации  $U$ , получают функцию  $K_U = f(U)$ . Опыт проводится, как правило, в изотермических условиях, поэтому найденная зависимость представляет собой изотерму  $K_U = f(U)_T$ . Данный метод и соответствующие ему измерительные устройства проходили последовательное усовершенствование в работах [9, 52, 111 – 115].

Для определения относительного коэффициента термодиффузии  $\delta$  очень часто используют метод нагрева образца при отсутствии массообмена с окружающей средой, т.е. при  $j = 0$ , что достигается полной герметизацией исследуемого образца. Установка для опреде-

ления коэффициента  $\delta$  в данном режиме была предложена А. В. Лыковым [75] и усовершенствована В. П. Мироновым [84]. По достижении стационарного состояния коэффициент  $\delta$  рассчитывают по формуле

$$\delta = -\frac{\partial U}{\partial x} \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)^{-1}. \quad (1.23)$$

В [116] описаны метод и установка для комплексного определения в одном опыте  $K_U$  и  $\delta$  согласно (1.43) и (1.44) в квазистационарных условиях.

Общими недостатками методов и устройств данной группы являются значительная длительность экспериментов, необходимость замера температуры и локальных концентраций в нескольких сечениях образца и расчета градиентов  $\partial U/\partial x$  и  $\partial T/\partial x$ , что связано со значительными погрешностями и громоздкостью экспериментальных установок.

Допущение о линейном распределении температуры и влагосохранения по длине образца позволяет определить коэффициенты  $K_U$  и  $\delta$  без экспериментального нахождения функций  $U = U(x)$ ,  $T = T(x)$  [117, 118], однако получаемые при этом данные не отличаются высокой точностью.

К первой группе методов относится также метод проницаемости [119, 120]. Он также не содержит каких-либо допущений и в основе своей является точным. Однако определение коэффициента диффузии в этом случае связано с проведением многократной серии опытов в стационарных условиях при различном равновесном массосодержании окружающей среды.

В настоящее время основными методами исследования диффузионных характеристик дисперсных материалов являются методы, основанные на закономерностях нестационарного потока тепла и массы, связанные с решением дифференциальных уравнений массопроводности.

Метод двух точек предложен П. П. Луциком, Е. А. Страшкевичем и М. Ф. Казанским [102] на основе приближенного решения дифференциального уравнения массопроводности при граничных условиях второго рода для одномерного массопереноса. Он требует замера локальных концентраций в двух точках тела.

Метод двух полубесконечных тел предложен А. В. Лыковым [75] и основывается на решении задачи массопроводности для случая, когда в соприкосновение приведены два полубесконечных тела из одного и того же материала, имевших в начальный момент различные концентрации распределяемого вещества  $U_1 = \text{const}$  и  $U_2 = \text{const}$ . Метод требует надежного контакта тел в месте их соприкосновения, а также замера распределения концентрации вдоль образца.

Определение коэффициента диффузии и относительного коэффициента термодиффузии из одного эксперимента возможно по методу С. П. Кузнецова [121]. Теория данного метода основана на решении дифференциальных уравнений тепло- и массопереноса при граничных условиях 1-го рода в предположении, что априори известно значение коэффициента температуропроводности исследуемого сыпучего материала. Отметим также методы мгновенного источника массы вещества [117, 122].

Довольно широкое распространение получили способы определения диффузионных характеристик дисперсных материалов из кривой кинетики сушки. Методы [108, 123, 124] основаны на анализе задачи массопроводности применительно к неограниченной пластине и допущении, что распределение концентрации и температуры в теле следует параболическому закону. Для расчета коэффициента массопроводности по данному методу требуется экспериментальное определение кривой кинетики сушки всего образца и его центральной части. В методе Н. В. Селезнева [125] необходимо определять среднюю концентрацию каждого из трех слоев образца. Данные методы применимы и для определения коэффициента  $\delta$ . В этом случае проводят опыт с подогревом образца и замеряют дополнительно температуру в нескольких точках тела.

Перечисленные методы обладают низкой точностью и значительными затратами времени и не могут быть использованы для экспресс-контроля коэффициента диффузии растворителей в тонких листовых капиллярно-пористых материалах.

Наибольшее распространение в экспериментальной практике получил сорбционный (десорбционный) метод определения коэффициентов диффузии с использованием вакуумных весов Мак-Бена. В работе [24] показано, что основные экспериментальные результаты по численным значениям коэффициентов диффузии в полимерных системах получены методами этой группы. В настоящее время этот метод также является доминирующим среди методик исследования процессов диффузионного взаимодействия полимер – низкомолекулярное вещество [31, 37, 47, 53, 64, 65, 82, 126 – 129].

Все аналитические уравнения, используемые в данной группе методов для обработки опытных данных, получены для постоянного значения коэффициента диффузии [7]. Многократным повторением опыта по всему диапазону изменения концентрации в твердой фазе и сопоставлением вычисленных значений  $K_U$  с величинами  $\bar{U}$  на каждом концентрационном интервале получают зависимость  $K_U = f(\bar{U})_T$ .

Для определения коэффициента диффузии используют зависимость изменения относительной убыли (привеса) массы образца  $\gamma = M_\tau / M_\infty$  от времени  $\tau$ .

Используют также метод моментов [7]. Момент кинетической кривой сорбции определяется как площадь над кривой  $\gamma = f(\tau^n)$ . В зависимости от показателя степени различают первые моменты ( $n = 1$ ), вторые моменты ( $n = 2$ ), третьи моменты ( $n = 3$ ) и т.д. Обработка данных сорбционного эксперимента по методу моментов позволяет построить приближенную зависимость коэффициента диффузии от концентрации.

Основным недостатком сорбционных методов является принципиальная невозможность определения локального коэффициента диффузии, так как происходит его усреднение по толщине образца, что может стать причиной серьезных ошибок, в том числе качественно неверных результатов [25, 27, 61].

Зональный метод [88] относится к группе методов нестационарного режима. Позволяет найти зависимость коэффициента диффузии от концентрации из кривой кинетики  $\bar{U} = f(\tau)$ . Для этого последняя снимается во всем диапазоне изменения концентрации  $\bar{U}$  при условиях, исключающих внешнее диффузионное сопротивление, т.е. при  $V_i \rightarrow \infty$ . Весь интервал изменения концентрации в твердой фазе разбивается на несколько концентрационных зон, в каждой из которых коэффициент  $K_U^i$  принимается постоянным. Данный метод не требует экспериментального определения локальных концентраций в теле, но обладает тем же принципиальным недостатком, что и сорбционный метод.

Отметим также диаграммный метод, основанный на использовании приближенных решений нелинейного дифференциального уравнения массопроводности [130] в предположении о заранее известном виде зависимости  $K_U$  от концентрации:

$$K_U = \frac{K_{U0}}{1 + \alpha U} \quad \text{или} \quad K_U = K_{U0} \exp(\alpha U),$$

где  $\alpha$  – константа, зависящая от структуры материала и температуры;  $K_{U0}$  – формальное значение коэффициента диффузии при  $U \rightarrow 0$ . Приведенные в виде расчетных диаграмм приближенные решения дифференциального уравнения массопроводности позволяют определять расчетом числовые значения  $K_{U0}$  и  $\alpha$  из кривых кинетики, полученных

в условиях, исключающих внешнедиффузионное сопротивление. Использование заранее заданного вида зависимости коэффициента диффузии от концентрации применяется в ряде методов решения обратной нелинейной задачи диффузии (ОНЗД) [1, 7, 11, 131]. Наиболее часто используют полиномиальные, дробно-рациональные и экспоненциальные зависимости [2, 7, 11].

Решение ОНЗД для общего случая зависимости коэффициента диффузии от концентрации без ограничения на ее вид, наиболее часто используемое при исследовании как полимерных, так и других систем, носит название метода Матано–Больцмана [7, 132 – 135]. Его применение предусматривает необходимость контроля пространственного распределения концентрации диффузанта вдоль направления потока массы с помощью специальных средств для локальных измерений, что является сложной технической задачей [24, 136]. Обычно применяют либо метод снятия слоев, либо метод продольного среза [105, 107, 139] с последующим анализом химическими методами [138], методами электронно-зондового рентгеноспектрального анализа с применением сканирующего электронного микроскопа, сканирующей инфракрасной спектроскопии [66, 110, 131, 137]. Эти методы имеют существенные недостатки, главным из которых является необходимость разрушения образца, что делает невозможным проверку воспроизводимости результатов.

Метод Матано–Больцмана успешно используется для исследования оптически прозрачных сред (пленок) при измерении пространственного распределения концентрации диффузанта с помощью методов оптической интерферометрии, в частности так называемого интерференционного микрометода [24]. Используются также методы автордиографического анализа пространственного распределения диффузанта в методике продольного среза [32], ядерного магнитного резонанса [140], гамма-излучений [141], разработаны комплексы программ для обработки результатов диффузионных экспериментов, в том числе по методу Матано–Больцмана [142].

В практике диффузионных измерений в полимерных системах используются также методы определения коэффициентов диффузии по изменению во времени концентрации диффузанта в поверхностных слоях полимеров [24]. Из методов этой группы наибольшее распространение для исследования полимерных систем получили методы нарушенного полного внутреннего отражения ИК-спектроскопии (НПВО) и меченных атомов [24, 143].

Используют также метод определения коэффициентов диффузии по перемещению границы раздела фаз вследствие набухания полимера в активном растворителе [24], а также методы измерения времени запаздывания при выходе на стационарное значение потока продиффундировавшего вещества [7, 24, 144]. Данные методы обладают низкой точностью и сложностью и громоздкостью применяемой измерительной аппаратуры.

Из методов решения нелинейных задач диффузии и теплопроводности отметим методы качественного анализа ряда краевых задач ТМП [25 – 28, 145], позволяющие на основе информации о пространственно-временных распределениях диффузанта в телах простейшей формы получить уточненные зависимости коэффициентов массо- и теплопроводности от концентрации.

В связи с подобием математического описания процессов диффузии и теплопроводности [6, 7, 11, 95] многие методы решения ОНЗД могут быть использованы и для решения нелинейных обратных задач диффузии. Сложность использования разработанных в теории теплопроводности методов в ОНЗД обусловлена, прежде всего, инструментальными затруднениями при контроле локальных значений концентрации диффузанта, а также рядом специфических особенностей задач диффузии [7, 11]. Среди успешно применяемых можно отметить конечно-разностные методы в сочетании с методами теории оптимального управления [131], методы интегральных преобразований [98], вариационные методы [104, 146, 147], методы подстановок [7, 8] и др.

Существуют также расчетные методы определения коэффициентов диффузии, основанные на различных модельных представлениях [5, 29 и др.]. Однако их применение для прогнозирования коэффициентов диффузии в рассматриваемом классе материалов, особенно при диффузии растворителей, крайне затруднительно.

Среди методов определения коэффициента диффузии влаги в листовых капиллярно-пористых материалах следует отметить способ определения влагопроводности бумаги [110], заключающийся в увлажнении плоского образца в виде круга, с целью создания равномерного начального влагосодержания, организации интенсивной убыли влаги по краям, измерении (сканировании) профилей распределения влажности внутри круга от центра к периферии с помощью ИК-сенсора и расчете искомого коэффициента. К недостаткам следует отнести необходимость подготовки образца, т.е. разрушение изделия, предварительной градуировки ИК-сенсора по каждому исследуемому материалу и пригодность для исследования диффузии только влаги.

#### 1.4. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ДИФФУЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ С ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Определение диффузионных характеристик неразрывно связано с необходимостью измерять поля концентрации распределенного в твердой фазе вещества. Специфика исследований в области тепло- и массообмена, особенно при определении коэффициентов диффузии нестационарными методами, предъявляет особые требования к методам и средствам измерения концентраций в твердой фазе:

- а) необходимость определения концентрации в строго локализованных зонах исследуемого образца;
- б) практическая безынерционность датчиков;
- в) малые искажения, вносимые датчиками в поля потенциалов при определении искоемых коэффициентов.

Именно отсутствием или затруднениями в применении надежных методов и средств измерения локальных концентраций объясняется широкое использование методов определения диффузионных характеристик, основанных на измерении не локальных, а интегральных значений концентрации всего образца или его частей [7, 9, 24, 88, 108, 123 – 127]. Наряду с достигнутыми в этом случае позитивными элементами, следует отметить, что отнесение искоемых коэффициентов не к локальному значению концентрации, которому он должен быть поставлен в соответствии, а интегральному приводит к значительным погрешностям, особенно в местах экстремумов функции  $K_U = f(U)_T$ , а также при значительных перепадах концентраций в образце [1, 25, 27, 36].

Как методы определения диффузионных характеристик, так и средства для контроля локальных концентраций при их реализации разрабатывались применительно к различным классам материалов и диффузионных процессов, использующихся при их производстве, переработке и эксплуатации.

Так, диффузионные процессы в капиллярно-пористых и коллоидных капиллярно-пористых материалах, в том числе пищевых, интересовали исследователей прежде всего с точки зрения явлений, связанных с миграцией влаги (сушка, тепловлажностная обработка). Поэтому современные методы и средства измерения локальных концентраций в твердой фазе таких материалов разработаны в основном для измерения влажности. Для измерения концентрации других жидкостей, в частности технологических растворителей органического происхождения, находящих широкое применение в производстве изделий из полимер-

ных материалов, практически не используют других методов, кроме абсолютных (высушивание до постоянного веса, экстракции, химического анализа и т.д.) [151 – 154], которые не могут быть использованы в нестационарных методах определения коэффициентов диффузии растворителей в полимерах.

При исследовании процессов в непористых полимерных материалах, связанных с молекулярной диффузией распределенных веществ, взаимным смешением различных компонентов полимерной системы разрабатывались свои, часто специфические методы измерения локальных концентраций [8, 24, 99].

Ряд методов измерения локальных концентраций представлен в обоих направлениях исследований диффузионных процессов.

Выше было отмечено, что проблема контроля локальных концентраций распределенных веществ в капиллярно-пористых материалах решалась исключительно в отношении измерения влажности.

Техника измерения влагосодержаний материалов располагает в настоящее время значительным количеством способов, позволяющих решить эту проблему для различных условий [155 – 172]. Однако для рассматриваемой специфической задачи измерения локальных влагосодержаний при исследовании нестационарных процессов диффузии пока применяются лишь следующие [154, 173]:

1) измерение локальных влагосодержаний в слоях материалов весовым методом [174]. В различных местах слоя засыпки помещаются образцы такого же материала, которые в процессе опыта периодически извлекаются и взвешиваются. В других случаях обеспечивается возможность отбора проб высушиваемого материала из различных слоев;

2) измерение локальных влагосодержаний с помощью миниатюрных закладных датчиков, которые работают по принципу изменения электрической емкости от влажности окружающей среды (сорбционные с оксидными пленками [175 – 178]), или по принципу изменения величины равновесной температуры миниатюрного элемента во влажной среде (термовлагодатчики) [154, 179, 180];

3) послойное измерение интенсивности поглощения различного рода излучений (радиоволны, рентгеновское излучение и др.) [141, 151, 181 – 183];

4) послойное измерение диэлектрической проницаемости материалов [159, 173, 184, 185];

5) послойное измерение величины электрического сопротивления материала [22, 116, 148, 167];

6) инфракрасная (ИК) сканирующая спектроскопия [110, 158, 186].

Характеризуя остальные способы, можно сказать, что первый прост и надежен, но имеет ограниченную сферу применения. Им можно пользоваться при длительных процессах сушки дисперсных материалов в плотном слое, когда время и условия протекания процесса позволяют произвести достаточное количество взвешиваний специальных образцов материала или отобрать необходимое количество проб. Кроме того, в некоторых случаях при этом изменяется структура слоя.

Миниатюрные датчики в экспресс-методах в силу специфики своей работы не обеспечивают достаточной точности контроля.

Безынерционными и практически применимыми для любых режимов сушки являются третий, четвертый и пятый способы. Однако и они имеют существенные недостатки, например сложность тарировки первичных преобразователей по влажному материалу, влияние на результаты измерения плотности укладки частиц в слое, применение сложной и громоздкой измерительной аппаратуры и др. Все это в известной степени влияет на точность получаемых результатов.

Методы третьей группы нуждаются в применении биологической защиты персонала. Степень локализации определяется толщиной коллимированного пучка излучения, при уменьшении которой должна возрастать мощность излучения [141, 181 – 183] и, как следствие, степень биологической защиты. Данные методы обладают значительными погрешностями при измерении малых значений влагосодержания.

В электрофизических методах (четвертая и пятая группы) существенное влияние на показания первичного измерительного преобразователя вызывает влагосодержание близлежащих к интересующему сечению (в котором расположены электроды датчиков) слоев материала, что вызывает искажения при определении локальных значений концентрации. К основным их недостаткам следует отнести необходимость градуировки датчиков непосредственно в измерительных диффузионных ячейках, так как их статическая характеристика зависит от формы электродов, их размеров и расстояния между ними. Применение специально сконструированных градуировочных кассет в данном случае затруднено вследствие погрешностей из-за трудно учитываемых факторов при переходе от градуировочных номограмм к реальным датчикам, используемым при исследовании нестационарных процессов диффузии.

ИК-сканирующая спектроскопия обеспечивает возможность локального контроля влажности только в поверхностных слоях образца [158, 186].

Изыскание новых методов определения влажности привело к разработке нового класса датчиков генераторного типа [187 – 191], основанного на использовании информационных свойств гальванических пар. Гальванические датчики можно отнести к одной из разновидностей электрохимических преобразователей информации, в которых в качестве электролита выступает контролируемая среда. Однако теоретические и экспериментальные исследования возможности применения данных преобразователей не касались измерения локальных концентраций, а также возможности измерения концентрации других жидкостей кроме воды.

## Глава 2

# **ПРИМЕНЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ**

---

Потенциометрия занимает особое место в электрохимии как средство для определения концентрации различных компонентов растворов, а также термодинамических характеристик различных веществ и химических реакций [194 – 196]. Несмотря на значительные успехи в области потенциометрического контроля, такой объект исследований, как дисперсные среды с распределенными в них растворителями в условиях их физико-химического взаимодействия, остается сравнительно малоизученным. А ведь именно здесь возможности потенциометрического метода могут быть использованы, в частности, для решения задачи контроля концентрации распределенных в анализируемых дисперсных средах различных полярных растворителей [198, 199]. Данная задача, особенно в области контроля локальных распределений растворителей в дисперсных средах, остается практически открытой, необходимость решения которой подчеркивается со времени начала детерминированного описания процессов тепло- и массопереноса [1, 75, 200].

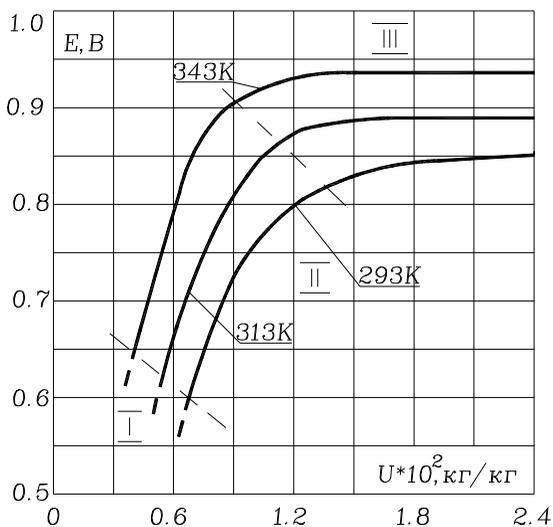
Особенностью рассматриваемых систем дисперсная среда–растворитель является то, что в определенных областях изменения концентрации растворителя его молекулы оказываются связанными с дисперсной средой различными формами связи, характеризующимися определенной энергией связи. За счет этого молекулы растворителя не могут обеспечить полную энергию сольватации ионов металла и электронов, входящую в уравнения для электродных потенциалов. Вследствие этого электродные потенциалы и ЭДС гальванических преобразователей (ГП) при прочих равных условиях определяются энергией связи растворителей с дисперсной средой, т.е. их энергетическим состоянием, что может быть использовано в информативных целях при измерениях концентрации растворителей.

Наиболее изученным с точки зрения форм связи с дисперсной средой является самый распространенный в природе растворитель – вода [21, 43, 55, 201]. В области гигроскопического состояния мате-

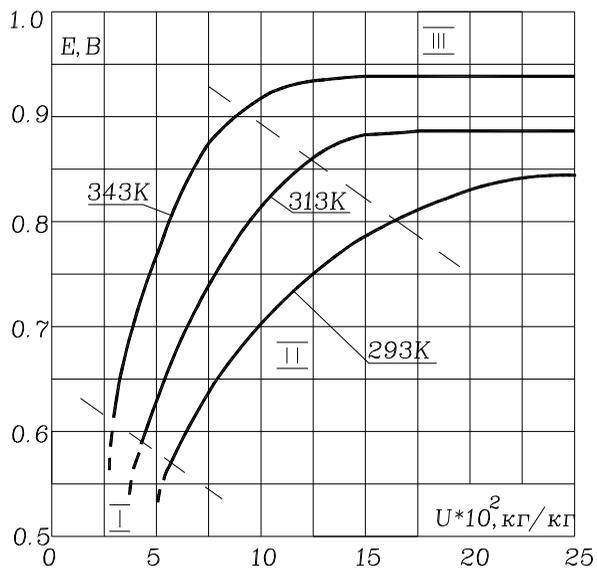
риала по мере удаления влаги увеличивается энергия ее связи с твердым скелетом [21, 22, 42], а значит уменьшается ее сольватирующая способность. Именно для влажных материалов была обнаружена и использована зависимость ЭДС гальванического преобразователя от влажности среды [153]. Однако измерения влажности данным способом отличались неудовлетворительной точностью, обусловленной недостаточным пониманием истинной причины возникновения информативных свойств гальванических преобразователей и методическими погрешностями.

Наиболее глубокое исследование гальванические преобразователи получили при контроле влажности дисперсных сред в угольной промышленности благодаря исследованиям и техническим решениям А. Я. Белкина [187 – 191]. Объяснение наличия информативных свойств потенциометрических преобразователей А. Я. Белкиным трактовались «недостатком жидкой фазы для полного ионного обмена между электролитом (контролируемой средой) и электродами» преобразователя является некорректным, так как в действительности при использовании чистого растворителя концентрации ионов металла в растворителе ничтожны и им вполне должно хватать растворителя для «полного» ионного обмена [192]. Это подтверждается проведенными нами исследованиями выходной характеристики одного и того же ГП для различных классов влажных материалов. Например, при одинаковых прочих условиях измерения одна и та же ЭДС ГП соответствует абсолютным содержаниям влаги в речном песке (рис. 2.1) и гипсе (рис. 2.2), отличающимся больше, чем на порядок. Казалось бы, в гипсе по сравнению с кварцевым песком жидкой фазы гораздо «больше» для «полного ионного обмена», чем в песке, однако ЭДС и в том, и в другом случае одна и та же. Причина информативных свойств ГП кроется в другом: в наличии связи молекул растворителя с дисперсной средой с определенной затраченной на это энергией. Равенство же ЭДС в рассмотренном выше примере объясняется тем, что она соответствует одному и тому же значению относительной влажности воздуха  $\phi$ , при которой равновесные значения влажности у гипса и песка отличаются очень значительно, но энергия связи влаги с дисперсной средой ( $a$ , значит, и химический потенциал влаги [21, 22]) приблизительно одинаковая.

Отсутствие теоретического обоснования информативных свойств ГП не позволили исследователям определить диапазоны влагосодержаний для разных материалов, в которых должны быть работоспособны используемые измерительные преобразователи. А указанные диапазоны у различных материалов даже одного класса капиллярно-пористых отличаются очень существенно (рис. 2.1, 2.2).



**Рис. 2.1. Зависимость ЭДС гальванического преобразователя от влагосодержания речного песка при различной температуре**



**Рис. 2.2. Зависимость ЭДС гальванического преобразователя от влагосодержания гипса при различной температуре**

Проведенные нами исследования показывают, что диапазон работоспособности ГП для конкретного исследуемого материала может быть определен заранее – это область связанного с дисперсной средой состояния растворителя, в которой энергия связи оказывает влияние на сольватирующую способность растворителя. Для такого растворителя, как вода – это область гигроскопического состояния материала, хотя исследования [22, 38, 202] показывают, что и при переходе в область влажного состояния материала наблюдается связь влаги с твердым скелетом с определенной энергией.

Анализируя проведенные исследования в области использования гальванических преобразователей для контроля содержания жидкой фазы в дисперсных средах, можно сделать следующие выводы:

1) теория потенциометрических измерений при наличии связи растворителя с дисперсной средой не создана;

2) гальванические преобразователи были использованы для контроля концентрации только одного из возможных полярных растворителей – воды;

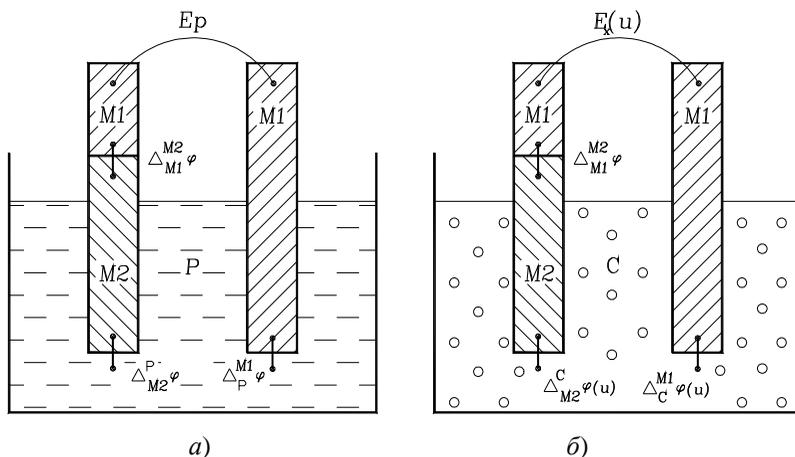
3) не определен диапазон применимости данного электрохимического метода для различных дисперсных сред и растворителей;

4) не рассмотрены вопросы обеспечения локальности контроля распределений растворителей в дисперсных средах в условиях непрерывно протекающих процессов диффузии.

Таким образом, использованные до сих пор методы и средства электрохимического контроля концентрации растворителей (точнее одного из них – воды) теоретически и метрологически не обоснованы. Для интенсификации процессов тепло- и массопереноса при производстве изделий необходимо обеспечить возможность контроля локальных значений концентрации полярных растворителей в дисперсных средах в условиях промышленной переработки материалов рассматриваемого класса, связанной с нестационарной диффузией распределенных веществ.

## **2.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИНФОРМАТИВНЫХ СВОЙСТВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ДИСПЕРСНЫХ СРЕДАХ**

Рассмотрим правильно разомкнутые электрохимические цепи, состоящие из металлов  $M_1$  и  $M_2$ , погруженных в раствор электролита  $P$  (рис. 2.3, *a*) для случая классического электрохимического анализа и контактирующих с анализируемой дисперсной средой  $C$  с равномерным распределением растворителя  $U = \text{const}$  (рис. 2.3, *б*).



**Рис. 2.3. Электрохимические цепи гальванических преобразователей для классического электрохимического анализа (а) и для контроля содержания растворителей в дисперсной среде (б)**

Разность потенциалов на концах этих цепей складываются из трех гальванических потенциалов [192, 193]:

$$E_p = \Delta_{M_1}^{M_2} \varphi + \Delta_{M_2}^P \varphi + \Delta_{M_1}^P \varphi; \quad (2.1)$$

$$E_x(U) = \Delta_{M_1}^{M_2} \varphi(U) + \Delta_{M_2}^C \varphi(U) + \Delta_{M_1}^C \varphi(U). \quad (2.2)$$

При определенных условиях разность потенциалов ячейки (рис. 2.3, б) будет определяться содержанием  $U$  растворителя в дисперсной среде, так как гальванические потенциалы в местах контакта обоих электродов с анализируемой средой будут определяться концентрацией  $U$  растворителя.

Явления переноса в электрохимических системах определяются разностью электрохимических потенциалов [192, 193]. По определению электрохимический потенциал  $\bar{\mu}_i$  заряженных частиц  $i$  представляет собой производную от величины свободной электрохимической энергии Гиббса  $\bar{G}$  по числу молей  $N_i$  данного компонента [192, 193]:

$$\bar{\mu}_i = \left( \frac{\partial \bar{G}}{\partial N_i} \right)_{P, T, N_{j \neq i}}, \quad (2.3)$$

где  $P$  – давление;  $T$  – температура;  $N_{j \neq i}$  – число молей всех других компонентов системы, за исключением компонента  $i$ .

Электрохимический потенциал  $\bar{\mu}_i$  может быть выражен через химический потенциал  $\mu_i$  следующим образом [192, 193, 203]:

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi, \quad (2.4)$$

где  $z_i$  – заряд частицы  $i$  с учетом знака;  $F$  – число Фарадея;  $\phi$  – электрический потенциал в той части системы, где находятся частицы  $i$ .

При контакте электрода  $M$  с электролитом или дисперсной средой, содержащей растворитель, на границе электрод–раствор устанавливается равенство электрохимических потенциалов:

$$\bar{\mu}_M^P z_+ = \bar{\mu}_M^M z_+ \quad \text{или} \quad \bar{\mu}_M^C z_+ = \bar{\mu}_M^M z_+, \quad (2.5)$$

где индексы  $P$ ,  $M$  и  $C$  обозначают соответственно раствор, металл и анализируемую дисперсную среду.

Для случая классического электрохимического анализа (рис. 2.3, *a*) гальванический потенциал, входящий в уравнение (2.1), может быть выражен через активность ионов металла  $\alpha_{Mz_+}$  в растворе по выражению [192]

$$\Delta_P^M \phi = \text{const} + \frac{RT}{z_+ F} \ln \alpha_{Mz_+}, \quad (2.6)$$

известному как частный случай уравнения Нернста для отдельного гальванического потенциала. Невозможность измерения гальванического потенциала приводит к необходимости при электрохимических методах анализа измерять разность потенциалов  $E$  на концах электрохимической цепи [192]:

$$E = E_0 + \left( \frac{RT}{nF} \right) \ln \left( \frac{\prod \alpha_i^{v_i}}{\prod \alpha_f^{v_f}} \right), \quad (2.7)$$

где  $E_0$  – константа, зависящая от природы токообразующей реакции и равная ЭДС при  $\alpha_i = \alpha_f = 1$ ;  $\alpha_i$  и  $v_i$  – активности и стехиометрические числа исходных веществ;  $\alpha_f$  и  $v_f$  – активности и стехиометрические числа продуктов реакции;  $n$  – число электронов, участвующих в химической реакции.

Формула (2.7) является одним из трех фундаментальных уравнений электрохимической термодинамики, связывающей ЭДС электрохимической цепи с составом электролита. Остальные фундаментальные уравнения электрохимической термодинамики:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}; \quad (2.8)$$

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P, \quad (2.9)$$

связывают ЭДС электрохимической цепи с изменением свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  и энтальпии  $\Delta H$  в ходе соответствующей химической реакции.

Приведенные выражения (2.6) – (2.9) используются в классических электрохимических методах анализа для контроля концентрации различных ионов в растворах и термодинамических характеристик химических реакций.

Заметим, однако, что в наших исследованиях задачей контроля является определение не концентрации ионов в растворе, а содержание самого растворителя в анализируемой дисперсной среде. Поэтому необходимо рассмотрение вопроса о равновесном электродном потенциале металла с абсолютно чистым устойчивым растворителем. В этом случае вследствие очень низкой концентрации потенциалопределяющих ионов уравнения Нернста (2.6), (2.7) не работоспособны, так как вычисленные значения электродных потенциалов стремятся к  $\pm\infty$ . Считается, что пределом применимости уравнения Нернста является концентрация потенциалопределяющих веществ  $10^{-5} \dots 10^{-7}$  моль/л [193].

Преодоление указанного противоречия возможно с точки зрения концепции электронного равновесия на границе электрод – раствор [193], развитой школой А. Н. Фрумкина и являющейся более общей, чем концепция ионного равновесия. На границе электрод – раствор (рис. 2.3, *a*) или электрод – дисперсная среда (рис. 2.3, *б*) образуется не только ионное, но и электронное равновесие. В этом случае равны электрохимические потенциалы не только ионов, но и электронов в металле  $\bar{\mu}_e^M$  и растворе  $\bar{\mu}_e^P$  (рис. 2.3, *a*):

$$\bar{\mu}_e^M = \bar{\mu}_e^P \quad (2.10)$$

или в металле и дисперсной среде с распределенным растворителем (рис. 2.3, *б*):

$$\bar{\mu}_e^M = \bar{\mu}_e^C. \quad (2.11)$$

Гальванический потенциал  $\Delta_P^M \phi$  для случая на рис. 2.3, *a* может быть выражен следующим образом [192]:

$$\Delta_P^M \varphi = \frac{(\mu_e^M - \mu_e^P)}{F}, \quad (2.12)$$

где  $\mu_e^M$  и  $\mu_e^P$  – химические потенциалы электрона в металле и растворе вблизи электрода.

В рамках концепции электронного равновесия металл рассматривается как труднорастворимая «соль», состоящая из ионов металла и электронов. В отсутствие других редокс-систем активность сольватированных электронов в устойчивом растворителе определяется произведением растворимости этой соли:  $L_M = \alpha_M z_+ \alpha_e^{v_-}$ , где  $v_- = z_+$ . Именно уменьшение концентрации ионов металла в растворе сопровождается ростом концентрации сольватированных электронов.

Для электрохимической цепи (рис. 2.3, а) электрохимические потенциалы электрона в двух областях одного и того же раствора: вблизи металла  $M_1$  и вблизи металла  $M_2$  – не одинаковы. Следовательно, в растворе между двумя электродами имеется градиент концентрации сольватированных электронов, и он возникает в любом растворе, если не равны электродные потенциалы двух металлов [192]. ЭДС электрохимической цепи в этом случае определяется следующим образом [192]:

$$E_P = \frac{[\bar{\mu}_e^{P(M_1)} - \bar{\mu}_e^{P(M_2)}]}{F}, \quad (2.13)$$

где  $\bar{\mu}_e^{P(M_1)}$  и  $\bar{\mu}_e^{P(M_2)}$  – электрохимические потенциалы электронов в растворе вблизи поверхности металлов  $M_1$  и  $M_2$ .

При переходе к электрохимической цепи, применяемой для контроля концентрации растворителя в дисперсной среде (рис. 2.3, б), ситуация с точки зрения термодинамики принципиально изменяется при наличии взаимодействия растворителя с дисперсной средой, на которое затрачивается определенная энергия.

В общем случае потенциал электрода при контакте его с дисперсной средой определяется условиями перехода заряженных частиц через границу раздела, условиями адсорбционного и дипольного взаимодействия [203].

В области высоких содержаний растворителя энергией связи его молекул с дисперсной средой можно пренебречь и с термодинамической точки зрения электродные потенциалы определяются аналогично вышеизложенному для случая, представленного на рис. 2.3, а, т.е. электродный потенциал определяется химическим потенциалом электрона  $\bar{\mu}_e^{P(M)}$  в растворе вблизи поверхности электрода.

При уменьшении содержания растворителя в дисперсной среде начиная с некоторого порогового значения растворитель перестает быть свободным, так как его молекулы оказываются связанными с дисперсной средой различными формами связи, характеризующимися определенной затраченной на это энергией  $\omega(U)$ , зависящей от концентрации  $U$  растворителя в дисперсной среде [2, 21, 155, 205]. При этом уменьшаются возможности для ионного обмена между электродами и растворителем вследствие снижения его сольватирующей способности в связанном состоянии, уменьшается энергия адсорбционного взаимодействия, снижается величина диэлектрической проницаемости растворителя, поэтому его взаимодействие с электродами ГП происходит с меньшей интенсивностью, что вызывает закономерное снижение ЭДС (рис. 2.1, 2.2).

Растворитель с дисперсной средой может быть связан различными формами связи [2, 21]:

1. Химическая связь – характеризуется наиболее прочной связью и, следовательно, затраченной на это энергией. Разрушение данной связи и удаление растворителя возможно при химическом взаимодействии или высокотемпературной обработке.

2. Физико-химическая связь, которой соответствуют различные формы связи:

а) адсорбционная связь, подразделяющаяся на связь мономолекулярного и полимолекулярного слоев;

б) осмотическая связь, образующаяся при избирательной диффузии растворителя через стенки клеток дисперсной среды или при непосредственном формировании дисперсной среды.

3. Физико-механическая связь, которой соответствуют следующие виды:

а) растворитель, содержащийся в микрокапиллярах размером меньше  $10^{-7}$  м и заполняющий поры как при непосредственном соприкосновении с жидкой фазой, так и путем сорбции из парогазовой среды;

б) растворитель, содержащийся в макрокапиллярах и заполняющий сквозные поры только при непосредственном контакте дисперсной среды с жидким растворителем.

Интенсивность связи молекул растворителя с дисперсной средой убывает от п. 1 к п. 3 и от а) к б) внутри п. 2 и 3. Распределение долей растворителя по формам связи от общего количества растворителя зависит от конкретной ситуации с дисперсной средой, начиная от ее химической природы до гранулометрического состава, порозности, распределения пор по размерам, состояния поверхности и т.д. и заранее предсказано быть не может. Однако общие закономерности связы-

вания растворителя с дисперсной средой характерны для всех материалов: по мере увеличения содержания растворителя происходит последовательное заполнение различных форм связи конкретным количеством растворителя, начиная с самых сильных в энергетическом отношении форм связи по п. 1 и кончая менее сильными в п. 3 до предела насыщения.

Удаление растворителя происходит последовательно в обратном порядке, т.е. от форм с меньшей энергией связи (п. 3) к формам с большей энергией (п. 1).

При увеличении концентрации растворителя, начиная с некоторого порогового значения  $U_{\text{пор}}$ , энергией связи растворителя с дисперсной средой можно пренебречь, и его свойства в дисперсной среде не отличаются от свойств растворителя в жидкой форме, в этом случае будем считать растворитель «свободным» (по аналогии с термином «свободная» влага для воды). Область содержания, в которой заметна с энергетической точки зрения связь растворителя с дисперсной средой, будем называть областью связанного состояния растворителя.

При концентрации растворителя  $U < U_{\text{пор}}$ , т.е. в области связанного состояния, в дисперсной среде растворитель находится в состоянии различных форм связи и, следовательно, уровней энергии, затраченной на эту связь. Определенная доля связанного растворителя находится на уровне минимальных для данного значения концентрации  $U$  затрат энергии  $\omega$  на связь с дисперсной средой. Остальные молекулы обладают меньшим запасом свободной энергии за счет более сильной связи.

Если бы растворитель был свободным, то его молекулы обладали определенным запасом свободной энергии, обеспечивающим сольватацию электронов вблизи соответствующего электрода (рис. 2.3, а) и химический потенциал электрона  $\mu_e^{P(M)}$ . При наличии связи растворителя с дисперсной средой молекулы растворителя обладают свободной энергией за вычетом энергии связи их с дисперсной средой  $\omega$ , что снижает их сольватирующую способность. Поэтому химический потенциал электрона в среде вблизи электрода  $M$  (рис. 2.3, б) меньше  $\mu_e^{P(M)}$  на величину  $\mu_e^{\text{св}(M)}(\omega)$ :

$$\mu_e^{C(M)} = \mu_e^{P(M)} - \mu_e^{\text{св}(M)}(\omega), \quad (2.14)$$

где  $\mu_e^{\text{св}(M)}(\omega)$  – фактор снижения химического потенциала электрона вблизи поверхности электрода  $M$  за счет потери свободной энергии молекул растворителя из-за их связи с дисперсной средой, характеризующейся энергией связи  $\omega$ .

Явление снижения химического потенциала электрона, представляющего собой химическую энергию сольватации, обусловленную электрон-дипольным взаимодействием, объясняется прежде всего уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя по мере увеличения энергии связи его с дисперсной средой. Так, у воды диэлектрическая проницаемость уменьшается с величин порядка 80 в свободном состоянии до единиц в связанном состоянии [201, 205]. Кроме диэлектрической проницаемости существенным образом изменяются и другие свойства растворителей при переходе от свободного к связанному состоянию [19, 55, 201].

Фактор снижения химического потенциала электрона  $\mu_e^{cb(M)}(\omega)$  вблизи поверхности одного из электродов измерить не представляется возможным, так как он изменяется одновременно и у электрода сравнения. Однако можно констатировать, что при снижении концентрации  $U$  растворителя в дисперсной среде и увеличении энергии связи  $\omega$  разность  $[\mu_e^{P(M)} - \mu_e^{cb(M)}(\omega)]$  убывает, уменьшается и химический потенциал электрона в среде вблизи электрода  $M$ :

$$\mu_e^{C(M)} \rightarrow \mu_{\min}^{(M)} \quad \text{при } U \rightarrow 0. \quad (2.15)$$

При увеличении концентрации  $U$  растворителя  $\mu_e^{cb(M)}(\omega)$  уменьшается и при переходе растворителя в область свободного состояния  $\mu_e^{cb(M)} \rightarrow 0$ , т.е.

$$\mu_e^{C(M)} \rightarrow \mu_e^{P(M)} \quad \text{при } U > U_{\text{пор}}. \quad (2.16)$$

В потенциометрических измерениях выходной характеристикой первичных преобразователей является ЭДС электрохимической цепи. Сложность задачи контроля концентрации растворителей в условиях протекания процессов их диффузии в дисперсных средах, а также жесткие требования к обеспечению локальности контроля предопределили необходимость использования в ГП миниатюрных электродов из различных металлов  $M_1$  и  $M_2$  (см. схему на рис. 2.3, б) [195, 197].

При наличии связи растворителя с дисперсной средой ЭДС электрохимической цепи определяется следующим образом:

$$E_x(\omega) = \frac{[\bar{\mu}_e^{C(M_1)} - \bar{\mu}_e^{C(M_2)}]}{F}, \quad (2.17)$$

где  $\bar{\mu}_e^{C(M_1)}$ ,  $\bar{\mu}_e^{C(M_2)}$  – электрохимические потенциалы электрона в среде с распределенным растворителем вблизи поверхности металлов  $M_1$  и  $M_2$ .

Так как электродные потенциалы на каждом электроде в области связанного состояния растворителя определяются при прочих равных условиях его энергией связи  $\omega$  с дисперсной средой, то и ЭДС гальванического преобразователя определяется величиной этой энергии. Однозначная зависимость между энергией связи  $\omega$  и концентрацией растворителя  $U$  обеспечивает возможность контроля концентрации растворителя по величине ЭДС гальванического преобразователя.

При увеличении концентрации растворителя  $E_x \rightarrow E_p$  при  $U > U_{\text{пор}}$  вследствие (2.16). При уменьшении концентрации увеличивается энергия связи электролита с дисперсной средой, следовательно, уменьшается электродный потенциал на каждом электроде вследствие (2.15) и ЭДС гальванического преобразователя стремится к минимальному значению:

$$E_x(U) \rightarrow E_{\text{min}} \text{ при } U \rightarrow 0, \quad (2.18)$$

соответствующему скачкам потенциалов на границе двух электродов с «сухой» дисперсной средой.

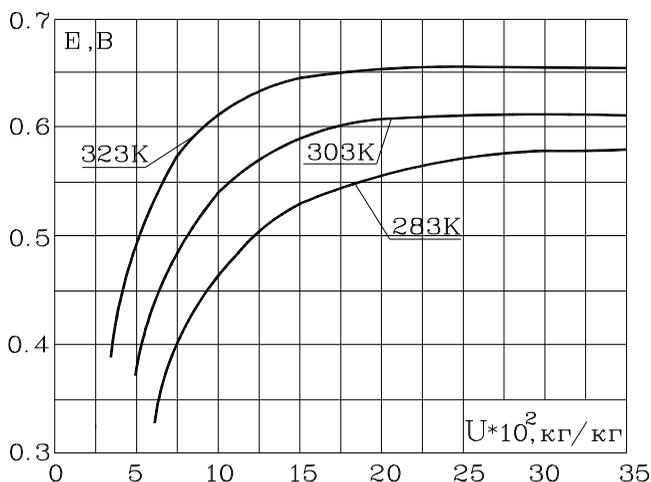
Следует заметить, что измерение ЭДС при  $U \rightarrow 0$  сопряжено со значительными трудностями, так как электрическое сопротивление между электродами достигает значительных величин и становится соизмеримым с входным сопротивлением измерительной аппаратуры.

Таким образом, в области связанного состояния растворителя ЭДС электрохимической цепи (рис. 2.3, б) при прочих равных условиях определяется энергией связи  $\omega$  растворителя с дисперсной средой за счет уменьшения электродного потенциала каждого из электродов на величину собственного фактора снижения химического потенциала электронов, вызванного уменьшением свободной энергии сольватации. В связи с тем, что энергия связи  $\omega$  растворителя с дисперсной средой однозначно связана с концентрацией растворителей в анализируемой среде, данный электрохимический метод может быть использован для контроля не только влажности, но и концентрации распределенных в дисперсных материалах неводных полярных растворителей, что подтверждается, например, рис. 2.4.

В общем случае ЭДС гальванического преобразователя  $E$  является функцией энергии связи  $\omega$  растворителя с дисперсной средой и температуры  $T$ :

$$E = f(\omega, T),$$

причем с увеличением температуры происходит закономерное увеличение ЭДС применяемых ГП и смещение плато насыщения статической характеристики в область низких концентраций, что объясняется уменьшением равновесных значений содержания растворителя в дисперсной среде при заданной относительной упругости пара (рис. 2.1, 2.2, 2.4).



**Рис. 2.4. Зависимость ЭДС гальванического преобразователя на основе пары Zn–Cu от концентрации этанола в КИМ при различной температуре**

## 2.2. МЕТОДИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

Зависимость ЭДС гальванических преобразователей от энергии связи растворителя с дисперсной средой обеспечивает принципиальную возможность контроля содержания растворителя в дисперсной среде по величине ЭДС электрохимического измерительного преобразователя. Область возможного использования гальванических преобразователей для контроля полярных растворителей – диапазон концентрации, в котором жидкая фаза является связанной с твердой фазой различными формами, характеризующимися заметными затратами энергии на эту связь.

Диапазоны наличия информативности ГП о концентрации для различных веществ различаются очень значительно (рис. 2.1, 2.2), однако все они лежат в области связанного состояния растворителя. Потеря информативных свойств у ГП происходит при переходе растворителя в область свободного состояния. Для систем дисперсная среда–вода – это практически область гигроскопического состояния материала, для неводных растворителей верхний предел концентрации растворителя

определяется аналогично – равновесная концентрация растворителя в дисперсной среде с насыщенными парами растворителя при заданной температуре.

Для получения зависимости ЭДС гальванического преобразователя от концентрации растворителя в общем случае необходимо проводить экспериментальные исследования с конкретным видом систем дисперсная среда–растворитель путем изучения изотерм сорбции и десорбции [2, 155].

Рассмотрим общие закономерности использования ГП для контроля концентрации различных полярных растворителей в дисперсных средах.

Проведенные исследования показывают, что зависимости ЭДС от концентрации и температуры принципиально носят один и тот же характер, отличаясь численными значениями ЭДС для разных типов полярных растворителей и значениями концентрации, при которых происходят характерные изменения кривых ЭДС.

Статическая характеристика гальванического преобразователя в области связанного состояния растворителя распадается на три области (см. рис. 2.1, 2.2).

В области I малых концентраций растворитель связан с дисперсной средой сильными химической и физико-химической связями [21, 155], при этом диэлектрическая проницаемость растворителя мала и растворитель обладает низкой сольватирующей способностью из-за потерь значительной доли своей свободной энергии на связь с твердой фазой.

По мере возрастания содержания жидкой фазы ослабевают ее связи с дисперсной средой, высвобождается энергия для сольватации электронов, происходит увеличение диэлектрической проницаемости растворителя [155] и ЭДС гальванического преобразователя (область II).

Дальнейшее увеличение содержания жидкой фазы приводит к замедлению роста ЭДС, которая асимптотически приближается к своему максимальному значению  $E_{\max}(T)$  для данного уровня температуры (область III). При этом растворитель постепенно переходит в свободное (несвязанное) состояние, а ЭДС гальванического преобразователя становится практически равной ЭДС преобразователя для жидкого состояния растворителя [198].

Отметим, что ЭДС гальванического преобразователя в дисперсной среде существенным образом зависит от температуры (см. рис. 2.1, 2.2, 2.4). Причем с увеличением температуры пороговое значение концентрации  $U_{\text{пор}}$ , при котором растворитель переходит в область несвязанного состояния, закономерно смещается в область более низких концентраций растворителя в дисперсной среде.

На изменение зависимости ЭДС ГП от концентрации с ростом температуры определяющее влияние оказывают два явления:

1) изменение химического потенциала электронов в приэлектродной области с ростом температуры за счет слагаемого  $RT\ln\alpha_e$ , где  $\alpha_e$  – активность электронов [192];

2) существенное уменьшение равновесной концентрации растворителя в дисперсной среде с повышением температуры при заданной относительной величине упругости паров растворителя.

В области связанного состояния растворителя эти явления накладываются друг на друга. Превалирующее влияние второго явления вызывает закономерное смещение  $U_{\text{пор}}$  у разных растворителей в область более низких концентраций. В области свободного состояния растворителя определяющее влияние оказывает первое явление, что объясняет рост ЭДС с увеличением температуры.

Заметим, что переход к неводным растворам (рис. 2.4) вызывает неадекватное изменение ЭДС преобразователя в зависимости от значения диэлектрической проницаемости растворителей, что подтверждает сомнение в исключительной роли диэлектрической проницаемости в изменении энергии сольватации и электродных потенциалов [203]. При переходе от одного растворителя к другому изменяется не только величина электродного потенциала, но, в некоторых случаях, даже порядок расположения электродов в электрохимическом ряду [203].

Таким образом, электродные потенциалы, измеренные для разных типов электролитов, нельзя количественно сопоставлять между собой [193, 203], и тем более прогнозировать ЭДС в дисперсных средах, содержащих разные типы растворителей. Единственной надежной информацией об изменениях ЭДС ГП в зависимости от температуры среды и концентрации распределенного в нем растворителя являются опытные данные, т.е. проведение индивидуальной градуировки гальванических преобразователей по каждой системе дисперсная среда–растворитель.

Однако подобные ситуации с контролем содержания растворителей в дисперсных средах не являются исключительными: во влагометрии каждый тип преобразователя подлежит индивидуальной градуировке по каждому новому исследуемому материалу [155]. Применение гальванических преобразователей позволяет расширить область контроля на неводные полярные растворители.

При электрохимическом анализе для получения воспроизводимых результатов необходимо соблюдение идеальной чистоты как поверхностей электродов, так и контролируемых растворов [193, 206]. В условиях проведения исследований дисперсных материалов приходится

иметь дело не с рафинированными веществами, а с реальными, которые используются в промышленном производстве. Поэтому необходима методика контроля, позволяющая идентифицировать состояние контролируемых сред в условиях реальных производств.

В этих случаях на поверхностях электродов гальванического преобразователя возможно установление не только равновесных, но и компромиссных стационарных потенциалов за счет сложности протекания анодных и катодных процессов из-за наличия примесей. В ряде случаев возможно существование неравновесных потенциалов за счет того, что электроды ГП могут быть расположены в разных по концентрации растворителя участках изделия, и между ними возможна концентрационная диффузия растворителя. В последних случаях скорость электрохимических процессов на электродах, как это будет показано ниже, существенно превышает скорость концентрационной диффузии растворителей, поэтому потенциалы на электродах могут рассматриваться как квазистационарные.

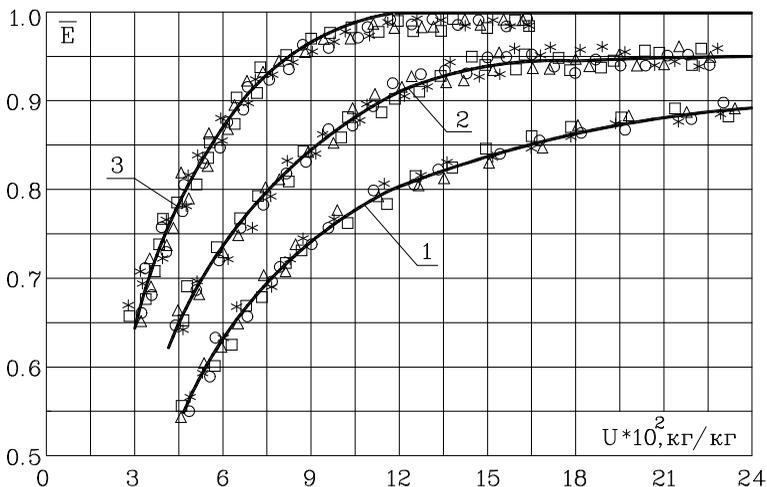
Если бы ставилась задача контроля концентрации различных ионов в связанном растворителе при наличии осложнений, указанных выше, то на современном уровне развития решение получить было бы очень трудно. Задача же контроля содержания самого растворителя в дисперсной среде в данных условиях нам представляется разрешимой.

Предлагаемая ниже методика основана на том, что наличие примесей для конкретной системы дисперсная среда–растворитель пропорционально влияет на уровень ЭДС ГП во всем диапазоне изменения концентрации и проявляется, например, в уровне ЭДС для свободного состояния растворителя при  $U > U_{\text{пор}}$ . Относительное же снижение ЭДС с уменьшением концентрации растворителя определяется только энергией связи растворителя с дисперсной средой. Всю информацию о неидеальности системы контроля несет в себе значение максимальной ЭДС ГП в области свободного состояния растворителя, именно здесь формируются химический потенциал и сольватирующая способность растворителя, которая затем пропорционально убывает из-за потери растворителем своей сольватирующей способности за счет затрат энергии на связь с дисперсной средой.

Таким образом, точкой отсчета выходной характеристики гальванического преобразователя должна стать ЭДС при свободном состоянии растворителя и заданном уровне температуры  $E_{\text{max}}(T)$ . Изменения же ЭДС с концентрацией необходимо представлять в относительном (нормализованном) виде по отношению к  $E_{\text{max}}(T)$ . В этом случае влияние неидеальности системы контроля должно быть в значительной степени компенсировано.

Доказательство работоспособности данной методики подтверждается совмещением статических характеристик потенциометрических преобразователей с различными электродами, построенными для одного и того же материала в координатах  $\bar{E} = E / E_{\max}(T) - f(U)$  на рис. 2.5.

В данном случае появление электрохимически активных примесей моделируется заменой одного или обоих электродов гальванического преобразователя. Несмотря на существенную разницу в абсолютных значениях ЭДС у различных сочетаний электродов, их отношения к максимальному собственному ЭДС в области свободного состояния растворителя при  $T = 333$  К укладываются в единую зависимость для каждого уровня температуры в пределах погрешности метода. Аналогичные результаты получены при изменении содержания в жидкой фазе различных растворенных веществ (в пределах установленных техническими условиями норм при производстве и обработке рассматриваемого класса материалов). Это означает, что относительное изменение ЭДС гальванического преобразователя определяется энергией связи растворителя с дисперсной средой и устойчиво к появлению примесей при контроле концентрации растворителей в реальных условиях производства.



**Рис. 2.5. Сравнение статических характеристик различных гальванических преобразователей в нормализованной форме для системы целлюлоза–вода при температуре: 1 – 293 К; 2 – 313 К; 3 – 333 К;  $\Delta$  – Zn–Cu;  $\circ$  – Zn–Ag;  $\square$  – Zn–Pt;  $*$  – Ag–Pt**

Традиционно методика контроля концентрации полярных растворителей в дисперсных средах включает в себя: проведение градуировки выбранного электрохимического преобразователя по каждому сочетанию дисперсная среда–растворитель для различных уровней температуры. Эта операция связана со значительными затратами времени и может быть выполнена различными методами. Удобнее всего проводить градуировку ГП, совмещая эксперименты со снятием изотерм сорбции или десорбции паров растворителей контролируемой средой. В этом случае затраты времени на градуировку ГП абсолютно аналогичны затратам времени на поиск равновесных концентраций  $C_p$  растворителей при использовании в методах исследования диффузионных характеристик [2], получаемых из кривых кинетики сушки, так как  $C_p$  входит в расчетные соотношения.

1. Перевод градуировочных характеристик ГП в нормализованную форму делением на  $E_{\max}$ , полученную при градуировке.

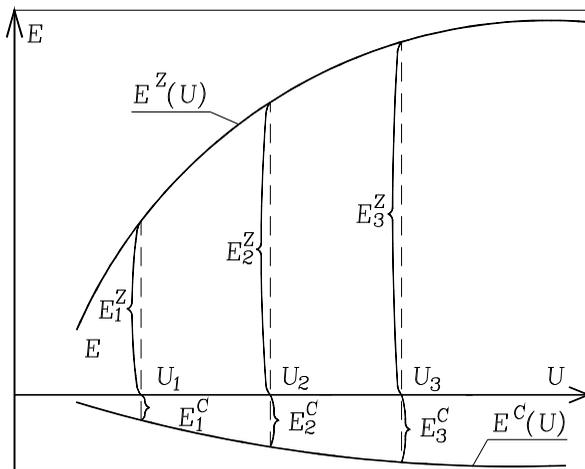
2. Определение значений концентрации растворителей в дисперсной среде, соответствующих относительным значениям ЭДС гальванических преобразователей  $\bar{E}$  и температуры на основании безразмерных градуировочных характеристик.

В разработанном нами методе, представленном в главе 3, предварительную градуировку гальванических преобразователей вообще не надо производить, о чем будет сказано в п. 3.2.

### **2.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫХОДНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ В УСЛОВИЯХ НЕРАВНОМЕРНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Важным дополнением вопроса об обеспечении локальности контроля концентрации является исследование влияния неравномерности распределений концентрации в зоне расположения электродов гальванических преобразователей на их выходную характеристику. Рассмотрение этих вопросов позволяет оценить погрешность измерения локальной концентрации растворителей при контроле коэффициента диффузии растворителей в анализируемых капиллярно-пористых материалах за счет неточности монтажа электродов в расчетных сечениях образцов.

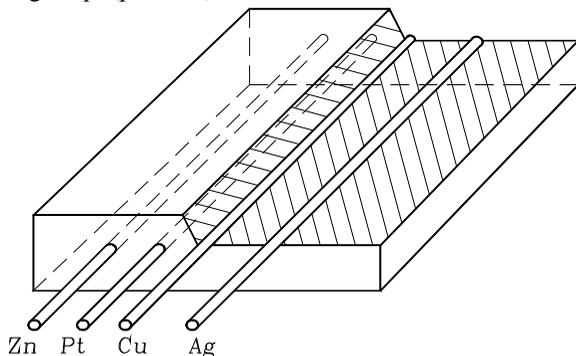
Предположим, что зависимости электродных потенциалов электродов  $Z$  и  $C$  от концентрации  $U$  растворителя в дисперсной среде, измеренные относительно одного и того же электрода сравнения, имеют вид кривых  $E^Z(U)$  и  $E^C(U)$  (рис. 2.6).



**Рис. 2.6.** Зависимость потенциалов электродов  $Z$  и  $C$  от концентрации растворителя в дисперсной среде относительно электрода сравнения

Рассмотрим влияние на выходную характеристику ГП неравномерности распределения концентрации растворителей в дисперсных средах при условии расположения электродов в эквипотенциальных слоях исследуемых образцов, что характерно для диффузионных измерений [22, 173, 184, 185].

Из исследуемых материалов изготавливались образцы в форме пластин с размещенными внутри электродами из различных металлов: Zn, Cu, Pt, Ag и др. (рис. 2.7).



**Рис. 2.7.** Образец исследуемого материала с электродами гальванических преобразователей

Исследуемые образцы помещались в эксикаторы с заданной величиной упругости паров растворителя  $\varphi$  и выдерживались до момента установления равномерного распределения концентрации. Затем образцы исследуемых материалов вида, представленного на рис. 2.7, с различным начальным равномерным распределением растворителя  $U_1, U_2, U_3$  собирались в пакеты. При этом электроды  $Z$  и  $C$  гальванических преобразователей оказывались расположенными в зонах, имеющих различные значения концентрации  $U$  растворителя, что вызывало однонаправленный поток массы  $j$ , ориентированный перпендикулярно осям электродов. В процессе исследования менялось местоположение слоев с различной концентрацией растворителя и измерялись перекрестные ЭДС различных электродов, в том числе и однотипных (из одного и того же металла), расположенных в среде с различной концентрацией растворителя. Длительность контакта образцов друг с другом выбиралась из условия отсутствия изменений концентрации растворителя в приэлектродных областях вследствие концентрационной диффузии растворителя между образцами. Таким образом, в течение всего опыта электроды  $Z$  и  $C$  были расположены в слоях, имеющих разное равномерное распределение растворителя в пределах слоя для каждого электрода.

В данном случае электроды контактируют с растворителем, связанным с дисперсной средой различной по затратам энергии связью. Сольватирующая способность растворителя у поверхностей разных электродов различная. Электродный потенциал каждого электрода определяется состоянием растворителя вблизи его собственной поверхности и не должен зависеть от электродного потенциала другого электрода. Именно электродный потенциал каждого электрода соответствует концентрации растворителя вблизи его поверхности (рис. 2.6).

Предполагается, что ЭДС гальванического преобразователя будет определяться электродными потенциалами каждого из электродов, соответствующими концентрации растворителя вблизи их поверхности, с возможным наложением диффузионного потенциала из-за концентрационной диффузии растворителя. Сложность подтверждения данного факта обусловлена неопределенностью измерения как отдельного электродного потенциала, так и диффузионного потенциала [192, 193].

В результате измерений ЭДС между разными электродами (расположенными в среде при одной концентрации, перекрестными – в разных образцах, однотипными – в разных образцах) было установлено, что диффузионным потенциалом можно пренебречь, а ЭДС ГП определяется электродными потенциалами, соответствующими концентрации растворителя в области их расположения.

На рисунке 2.8 показана иллюстрация проведенных экспериментальных исследований гальванических преобразователей при скачкообразном изменении концентрации растворителя в зоне расположения его электродов.

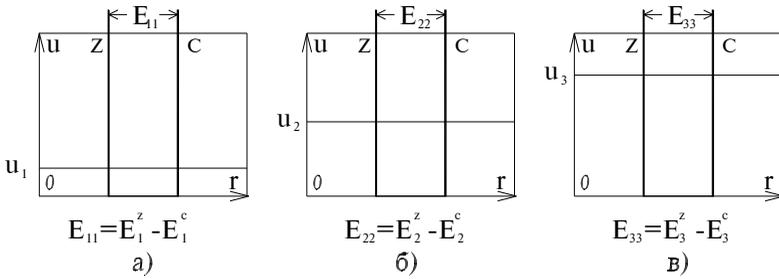
Случаи *a – в* (рис. 2.8) соответствуют равномерному распределению растворителя по оси  $O_r$  (ось абсцисс) в зонах расположения обоих электродов с концентрацией соответственно  $U_1$ ,  $U_2$  и  $U_3$ , отложенной по оси ординат. В этих случаях собственные потенциалы электродов равны для электрода  $Z$ :  $E_1^Z$ ,  $E_2^Z$  и  $E_3^Z$ , а для электрода  $C$ :  $E_1^C$ ,  $E_2^C$  и  $E_3^C$  (см. рис. 2.6). В дальнейшем сохраним эти обозначения: верхний символ означает тип электрода, нижний – концентрация, которой соответствует электродный потенциал.

На рисунке 2.8, *г – е* изображены случаи контакта двух образцов толщиной  $r$ , имеющих различную концентрацию. ЭДС, записанная сверху схем, соответствует перепадам концентрации, изображенным сплошной линией. Например, при контакте образцов, в которых электрод  $Z$  был расположен в среде с концентрацией  $U_1$ , а электрод  $C$  – в среде с концентрацией  $U_2$  (рис. 2.8, *г*), измеренная ЭДС соответствовала  $E_1^Z - E_2^C = E_{12}$  (верх схемы). При обратной ситуации, когда электрод  $Z$  контактировал со средой, имеющей концентрацию  $U_2$ , а электрод  $C$  – концентрацию  $U_1$  (перепад концентраций изображен пунктирной линией), измеренная ЭДС соответствовала  $E_2^Z - E_1^C = E_{21}$  (низ схемы на рис. 2.8, *г*).

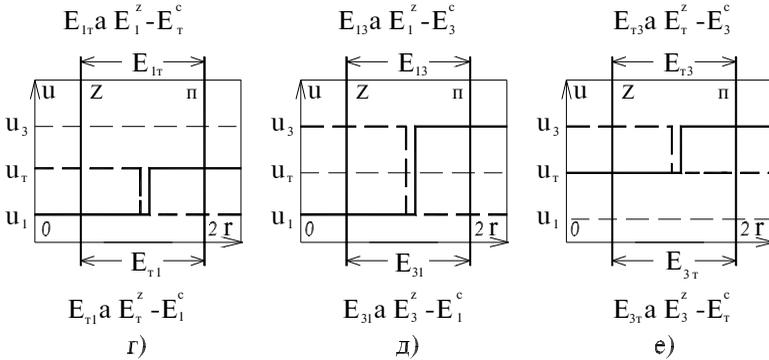
Схемы *ж – и* (рис. 2.8) соответствуют измерениям по схемам *г – е*, осложненным включением между электродами «третьей» среды с отличной от мест расположения электродов  $Z$  и  $C$  концентрацией растворителя. Так, схема *ж* соответствует включению между образцами схемы *г* слоя, имеющего равномерно распределенную концентрацию  $U_3$ . Измерения показали, что ЭДС при включении «третьей» среды не изменяется, т.е. она по-прежнему определяется потенциалами электродов, соответствующими концентрации растворителя в приэлектродных областях.

Следует заметить, что скачкообразное изменение концентрации в схемах *г – и* (рис. 2.8) наблюдалось лишь в начальный момент контакта образцов. Затем начинался процесс концентрационной диффузии растворителя из слоя в слой. Однако до момента достижения фронта изменения концентрации растворителей приэлектродных областей ЭДС ГП после установления стационарного значения не изменялась.

### Равномерное распределение



### Перепад концентрации



### Включение «третьей» среды

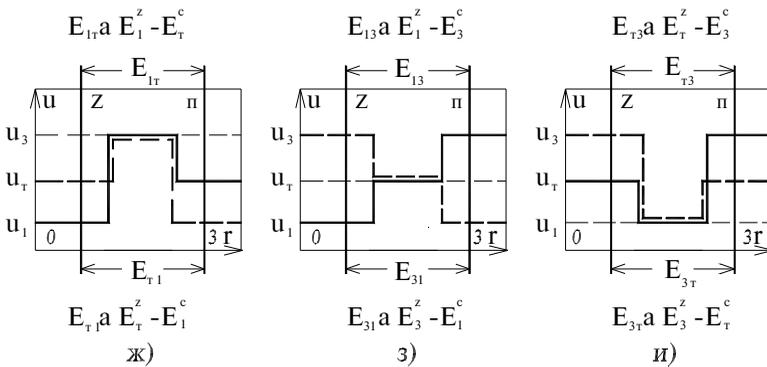


Рис. 2.8. Зависимость ЭДС гальванического преобразователя от потенциалов электродов  $Z$  и  $C$  при их расположении в среде с различной концентрацией растворителя

Отсутствие заметных вкладов диффузионных потенциалов в ЭДС гальванических преобразователей в области связанного состояния растворителя объясняется тем, что, во-первых, при контакте образцов не образуется полупроницаемых мембран для различных ионов; во-вторых, степень диссоциации чистого растворителя достаточно мала [201], а при наличии связи его с дисперсной средой она резко убывает [155], кроме того, в условиях связи растворителя с дисперсной средой различие в подвижностях отдельных ионов нивелируется, так что суммарная их диффузия, по всей видимости, эквивалентна массопереносу в виде молекул [18, 19, 55].

Таким образом, можно сделать вывод: ЭДС гальванического преобразователя в области связанного состояния растворителя в дисперсной среде определяется потенциалами его электродов, соответствующими концентрации растворителей вблизи их поверхностей:

$$E_x = E^Z(U_Z) - E^C(U_C). \quad (2.19)$$

#### **2.4. ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЛОКАЛЬНОСТИ КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ**

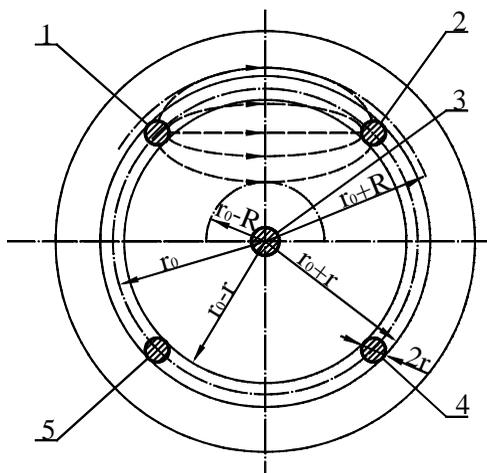
Для определения искомой характеристики необходимо располагать средствами для измерения локальных концентраций распределенных в твердой фазе веществ в условиях непрерывно протекающих процессов диффузии. Если вопрос измерения локальной температуры решается достаточно просто, то измерение локальной концентрации растворителей в твердой фазе анализируемых веществ связано со значительными трудностями.

Выше было отмечено, что задача определения локальных значений концентрации растворителей в реальных изделиях из капиллярно-пористых материалов рассмотрена практически в отношении измерения лишь локальной влажности. Причем степень локальности преобразователей либо не определена, либо не удовлетворяет условиям исследования массопроводных свойств нестационарными методами [8, 24, 27, 149].

Из известных типов преобразователей для локальных измерений содержания жидкой фазы при исследованиях массопереносных свойств дисперсных материалов наиболее часто используют диэлектрометрические и кондуктометрические датчики с цилиндрическими или игольчатыми электродами, расположенными на эквипотенциальных поверхностях внутри исследуемых тел [151 – 154, 159, 173, 185].

При реализации импульсного метода определения коэффициента диффузии необходимо в тонколистовых капиллярно-пористых материалах контролировать изменение концентрации растворителя в исследуемом теле на заданном расстоянии  $r_0$  от точечного источника массы 3 (рис. 2.9). При этом электроды в целях уменьшения погрешности необходимо располагать таким образом, чтобы их контактирующие с анализируемой средой части располагались между окружностями  $r_0 - r$  и  $r_0 + r$  (рис. 2.9).

При использовании известных измерительных преобразователей, даже при расположении электродов таким образом выходная характеристика определяется влажностью материала не только на заданном расстоянии  $r_0$ , но и в близлежащих к нему слоях исследуемого материала. Например, в случае использования в качестве 1 и 2 (рис. 2.9) электродов распространенных емкостных или индуктивных датчиков силовые линии захватывают близлежащие участки исследуемого материала, т.е. выходная характеристика определяется распределением влаги в слое материала, заключенного между сечениями  $r_0 - R$  и  $r_0 + R$ . При этом толщина информативного слоя  $2R$  достигает нескольких миллиметров и намного превышает толщину слоя  $2r$ , непосредственно контактирующего с поверхностями электродов. Аналогичная картина наблюдается при использовании кондуктометрических преобразовате-



**Рис. 2.9. Оценка работоспособности первичных измерительных преобразователей для измерения локальных концентраций распределяемых в твердой фазе растворителей в устройствах для определения коэффициента диффузии:**

1 – термопара; 2, 3 – электроды преобразователей

лей [22, 116, 148, 167]. В этом случае распространение носителей заряда от одного электрода к другому при измерении активного сопротивления среды происходит также не только в слое между окружностями  $r_0 - r$  и  $r_0 + r$  (рис. 2.9), но и близлежащих к электродам слоях исследуемой среды. В частности, стремление электрического тока по пути наименьшего сопротивления приводит к тому, что его траектория распространения имеет искривления в сторону слоев с большей влажностью.

Практика показывает, что расстояние от источника массы растворителя до расчетного сечения составляет несколько миллиметров. Это означает, что при использовании в качестве ПИП известных электрофизических преобразователей толщина информативного слоя  $2R$  соизмерима с величиной  $r_0$ , т.е. погрешность установки преобразователя

$$\Delta = \frac{\pm R}{r_0} \quad [149],$$

вносящая искажение в результат определения массопереносных свойств, может достигать нескольких десятков процентов. Кроме того, существенным недостатком используемых преобразователей является то, что их выходная характеристика существенно зависит от расстояния, размеров и взаимного расположения измерительных электродов. Это приводит к снижению точности из-за погрешности, возникающей при монтаже электродов в устройствах для исследования массопереносных свойств, а также усложняет эксплуатацию и градуировку преобразователей [151 – 153].

Предлагаемый гальванический преобразователь имеет принципиальные преимущества перед рассмотренными выше датчиками, так как:

1) предназначен для измерения концентрации не только воды, но и других полярных растворителей;

2) толщина информативного слоя при его использовании снижается до величины диаметра его электродов  $2r$ , что обеспечивает резкое уменьшение погрешности установки преобразователей до величины

$$\Delta_1 = \frac{\pm r}{r_0} \quad [149];$$

3) выходная характеристика ГП не зависит от формы электродов, их размеров, расстояния и взаимного расположения электродов, что существенно упрощает использование данных преобразователей в устройствах для определения диффузионных характеристик;

4) особенности статической характеристики ГП позволяют создать на его основе методы определения коэффициента диффузии без предварительной градуировки по каждой системе дисперсная среда-растворитель, что существенно повышает производительность измерительной аппаратуры.

По аналогии с известными электрофизическими методами определения локальных концентраций в твердой фазе электроды ГП 4, 5 (рис. 2.9) использовались в виде отрезков проволоки диаметром  $2r$  из разнородных металлов, торцы которых контактировали с эквипотенциальными участками исследуемого тела, заключенными между окружностями  $r_0 - r$  и  $r_0 + r$ .

Как было показано выше (п. 2.3), выходная характеристика ГП в условиях неравномерности распределения концентрации при расположении электродов в эквипотенциальных слоях определяется концентрацией и температурой тех участков дисперсной среды, которые непосредственно контактируют с его электродами. При определении коэффициента диффузии с электродами преобразователя контактирует участок поверхности площадью  $2r$ , где  $2r$  – диаметр электродов ГП. Это означает, что выходная характеристика ГП определяется концентрацией растворителя на поверхности изделия толщиной  $2r$  и не зависит от концентрации и температуры близлежащих слоев исследуемого образца. В действительности толщина информативного слоя еще меньше, так как в пределах рассматриваемого слоя концентрация распределена неравномерно и изменяется в направлении распространения массы вещества. На электродах гальванического преобразователя возникают при этом так называемые компромиссные потенциалы [192, 193, 203, 204, 207], занимающие промежуточное положение между максимально и минимально возможными (для наблюдаемых в пределах слоя величин концентрации) значениями. При этом выходная характеристика ГП фактически соответствует концентрации некоторого «внутреннего» слоя с усредненными значениями потенциала массопереноса, находящегося внутри слоя толщиной  $2r$ . Так как определение данного внутреннего слоя затруднено, а его местонахождение зависит от многих факторов, в качестве толщины информативного слоя при использовании ГП в ситуациях, аналогичных рис. 2.9, принимается оценка сверху, т.е. диаметр электродов  $2r$ . Заметим, что подобное утверждение справедливо лишь для случая, представленного на рис. 2.9. При случайном неравномерном распределении растворителя между электродами выходная характеристика ГП представляет сложную функцию.

Немаловажным преимуществом гальванических преобразователей является то, что их выходная характеристика не зависит от формы и размеров электродов, а также расстояния между ними, так как скачок потенциала на электродах определяется разностью электрохимических потенциалов носителей зарядов в области контакта электродов с контролируемой средой, которые от этих факторов не зависят [192 – 194, 203, 204, 206 – 209].

В качестве вторичного прибора в комплекте с гальваническим преобразователем должен быть использован прибор с большим входным сопротивлением во избежание поляризации электродов и уменьшения тока, потребляемого от датчика. В противном случае ГП имеют нестабильные характеристики [187]. Нами использовались промышленные преобразователи, работающие в комплекте с потенциометрическими концентромерами для жидких сред, а также электронные преобразователи с аналогичными характеристиками по входному сопротивлению, что позволило практически полностью исключить явление поляризации электродов.

## Глава 3

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ТОНКИХ ИЗДЕЛИЯХ

---

В данной главе рассмотрены теоретические основы нового экспресс-метода неразрушающего контроля коэффициента диффузии растворителей в тонких плоских изделиях из капиллярно-пористых материалов. Данный метод позволяет, не нарушая целостность изделия, на основании полученной информации об изменении во времени ЭДС гальванических датчиков, без предварительного нахождения реальных изменений содержания растворителя в твердой фазе определить искомую характеристику.

Такой подход обеспечивает существенное снижение затрат времени на исследование свойств материалов и изделий из них.

### 3.1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ЛИСТОВЫХ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

Предположим, что в эксперименте выполняются следующие условия:

1) исследуемое тело по отношению к внешнему воздействию представляет собой неограниченную пластину толщиной  $h$ :

$$-\infty < x < +\infty; \quad -\infty < y < +\infty; \quad -h/2 < z < +h/2; \quad \tau \geq 0;$$

2) в начальный момент времени  $\tau = 0$  концентрация распределенного растворителя в теле постоянна и равна  $U_0 - \text{const}$ ;

3) исследуемое тело изотропно;

4) поверхности пластины изолированы в отношении обмена растворителем с окружающей средой;

5) в момент времени  $\tau = 0$  на поверхности пластины в точке  $z = h/2$  осуществляется импульсное воздействие от точечного источника массой  $Q$ .

При сделанных предположениях процесс распространения растворителя в исследуемом теле описывается решением следующей краевой задачи ТМП [6, 57]:

$$\frac{\partial U}{\partial \tau} = D \left( \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} \right) + Q \delta(x, y, \tau);$$

$$-\infty < x < +\infty; \quad -\infty < y < +\infty; \quad \tau \geq 0,$$

где  $U$  – концентрация распределенного в твердой фазе вещества;  $Q$  – количество жидкой фазы, наносимое в течение импульса;  $x, y$  – пространственные координаты;  $D$  – коэффициент диффузии;  $\tau$  – время;  $\delta(x, y, \tau)$  – дельта-функция Дирака.

При начальных и граничных условиях:

$$U(x, y, 0) = U_0 - \text{const};$$

$$\frac{\partial U(x, 0, \tau)}{\partial y} = 0; \quad \frac{\partial U(0, y, \tau)}{\partial x} = 0;$$

$$U \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad |x|, |y| \rightarrow \infty,$$

аналогичной распространению массы в неограниченной среде при нанесении импульсного воздействия от линейного источника массы.

Физическая модель метода представлена на рис. 3.1. На поверхности изделия фиксируется выносной зонд с точечным импульсным источником массы  $Q$  и электродами гальванических датчиков, расположенными на различных расстояниях  $r$ :  $r_1, r_2, \dots, r_n$  (рис. 3.1) от точки импульсного воздействия. После подачи импульса массы (мгновенного «увлажнения» точки поверхности образца) фиксируют изменение ЭДС гальванических преобразователей во времени.

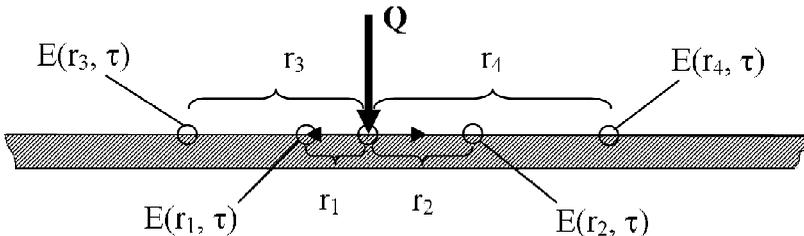


Рис. 3.1. Физическая модель метода

В этом случае изменение концентрации растворителя в зоне действия источника описывается функцией

$$U(r, \tau) - U_0 = Q / \left( 4\pi\tau \exp \left[ r^2 / 4D\tau \right] \right). \quad (3.1)$$

Расчетная формула для определения коэффициента диффузии (при условии  $r_0 > 10h$ , где  $h$  – толщина исследуемого листового материала) имеет вид

$$D = r_0^2 / (4\tau_{\max}), \quad (3.2)$$

где  $\tau_{\max}$  – время, соответствующее максимуму на кривой  $U(r_0, \tau)$  изменения концентрации на расстоянии  $r_0$  от источника;  $r$  – радиальная координата, отсчитываемая от оси источника.

### 3.2. О КОРРЕКТНОСТИ ПОЛУЧЕННОГО РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ МАССОПЕРЕНОСА

Обратные задачи массо- и теплопроводности часто являются некорректными по Адамару [103].

Для решения некорректных задач в общем множестве решений выделяют множество  $M$  корректности, такое, что:

- 1) априори известно существование решения и принадлежность его множеству  $M$ ;
- 2) это решение единственно;
- 3) бесконечно малым вариациям входных параметров, не выводящих решение из множества  $M$ , соответствуют бесконечно малые вариации решения.

Если такое множество удастся выделить, то задачу называют корректной по Тихонову.

При исследовании корректности по Тихонову задач математической физики существование решения и его принадлежность множеству корректности  $M$  постулируется в самой постановке задачи, т.е. множество  $M$  выбирается так, чтобы заранее из физических соображений было ясно, что решение принадлежит  $M$ . Единственность решения также следует из физических соображений. Таким образом, для того чтобы задача была корректна по Тихонову, достаточно, чтобы множество  $M$  было компактно, так как в этом случае будет выполняться условие 3) в силу теоремы Тихонова [103].

В рассматриваемых задачах концентрация  $U$  является ограниченной функцией  $U(r, \tau) \in [U_0, U_{\max}]$ . Кроме того, эта функция внутри тела не изменяется скачкообразно, поэтому ее производная является также ограниченной функцией. А множество  $M$  равномерно ограниченных

функций и имеющих равномерно ограниченные производные в силу теоремы Арцела [210] компактно в пространстве непрерывных функций. Отмеченные условия гарантируют принадлежность решения обратной задачи массопереноса компактному множеству корректности, следовательно, рассматриваемые задачи корректны по Тихонову.

### **3.3. ОБЕСПЕЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ГРАДУИРОВКИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ПО КАЖДОМУ ИССЛЕДУЕМОМУ МАТЕРИАЛУ**

В предлагаемом методе для фиксирования  $\tau_{\max}$  необходимо непрерывно контролировать изменение  $U(r_0, \tau)$ , причем измерения должны проводиться строго на расстоянии  $r_0$  от источника массы, что крайне затруднительно при использовании известных преобразователей влажности. Сложность контроля локальной концентрации увеличивается при переходе от воды к другим полярным растворителям.

В предлагаемом техническом решении для фиксирования максимума концентрации на расстоянии  $r_0$  от источника применялись миниатюрные электроды ГП, которые располагались по окружности радиусом  $r_0$ . ЭДС такого преобразователя определяется энергией связи растворителя с материалом, контактирующим с поверхностями его электродов, которая в конечном итоге однозначно связана с содержанием растворителя в материале именно на концентрической окружности радиусом  $r_0$  с центром в точке «увлажнения» материала. Так как статические характеристики ГП монотонны (рис. 2.1, 2.2, 2.5 – 2.7), то в момент достижения концентрацией  $U(r_0, \tau)$  своего максимального значения ЭДС ГП также достигает своего максимума. Поэтому необходимость в предварительной градуировке ГП по каждой системе капиллярно-пористый материал–растворитель отпадает, так как можно фиксировать время достижения максимума на кривой изменения ЭДС гальванического преобразователя и по его значению рассчитывать искомый коэффициент диффузии растворителя.

### **3.4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ РАЗРАБОТАННОГО МЕТОДА**

При реализации разработанного метода возникают особенности изменения ЭДС гальванических преобразователей на различных расстояниях от импульсного источника массы исследуемого растворителя.

На рисунке 3.2 приведен пример изменения ЭДС гальванических преобразователей при различных значениях  $r_0 = r_1, r_2, \dots, r_5$  в процессе исследования влагопроводности фильтровальной бумаги.

Таким образом, при использовании гальванических преобразователей в качестве датчиков концентрации растворителей необходимо учитывать специфику их работоспособности: в области свободного (несвязанного с дисперсной средой) состояния растворителя применяемый датчик теряет свои информативные свойства. Это проявляется в том, что на близкорасположенных к импульсному источнику массы растворителя электродах ЭДС может достигать максимального для заданного уровня температуры значения  $E_{\max}$  (рис. 3.2, кривые  $E(r_1, \tau)$ ,  $E(r_2, \tau)$ ), так как статическая характеристика выходит на плато «насыщения» (рис. 2.1, 2.2, 2.5 – 2.7): при этом невозможно определить значение ЭДС, соответствующее максимуму на кривой  $U(r_0, \tau)$  изменения концентрации на расстоянии  $r_0$  от источника. Последнее обстоятельство необходимо учитывать при проектировании измерительных устройств и формировании основных измерительных операций при реализации метода определения искомого коэффициента диффузии растворителей в тонких капиллярно-пористых материалах.

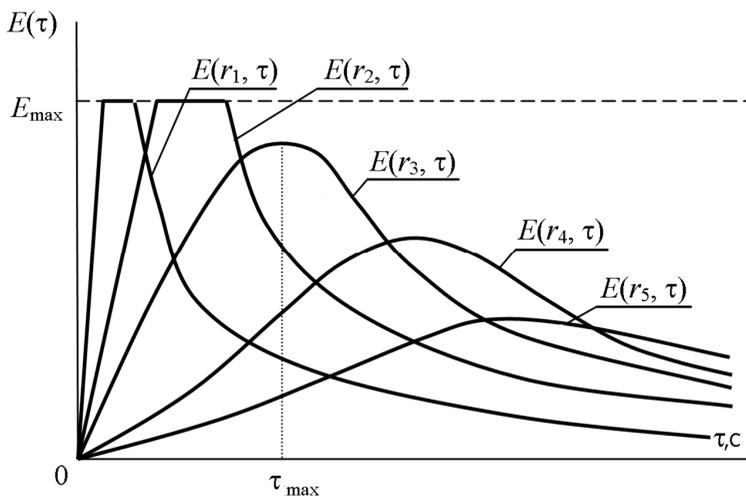


Рис. 3.2. Изменение во времени ЭДС гальванических преобразователей в различных значениях  $r_0 = r_1, r_2, \dots, r_5$

## Глава 4

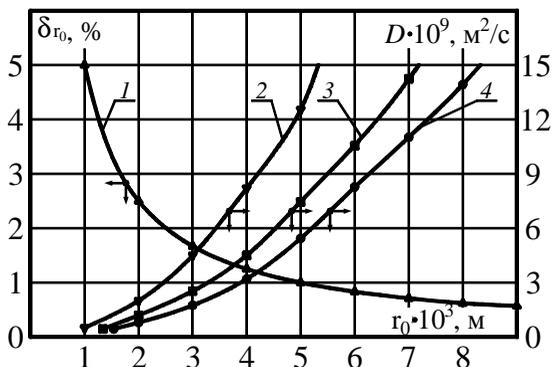
# ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЕКТНО-КОНСТРУКТОРСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ТОНКИХ ИЗДЕЛИЯХ

---

Ниже рассмотрены вопросы выбора рациональных значений конструктивных и режимных параметров измерительного устройства применительно к заданным диапазонам измерений, обеспечивающих наивысшую точность и производительность метода и разработанного устройства. Наибольший интерес разработанный метод вызвал у предприятий, занимающихся производством, переработкой и использованием различных сортов бумаги и ряда тканей для резиновой промышленности. Поэтому диапазон изменения искомого коэффициента диффузии растворителей был определен в пределах  $(0,5 \dots 15,0) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ .

### 4.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И КООРДИНАТЫ РАСПОЛОЖЕНИЯ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НА ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

В процессе исследования чувствительности предлагаемого способа определения коэффициента диффузии растворителей в тонких изделиях из капиллярно-пористых материалов методами имитационного моделирования, а также в результате натурных испытаний различных материалов было установлено, что для уменьшения длительности единичного экспериментального исследования, с целью обеспечения экспрессности контроля, необходимо датчик концентрации располагать по возможности как можно ближе к импульсному источнику исследуемой жидкости. При этом, однако, возрастает величина относительной погрешности определения координаты расположения датчика. На рисунке 4.1 представлены кривые изменения относительной погрешности определения координаты расчетного сечения  $\delta_{r_0}$  и обеспечения различной длительности достижения концентрацией  $U(r_0, \tau)$



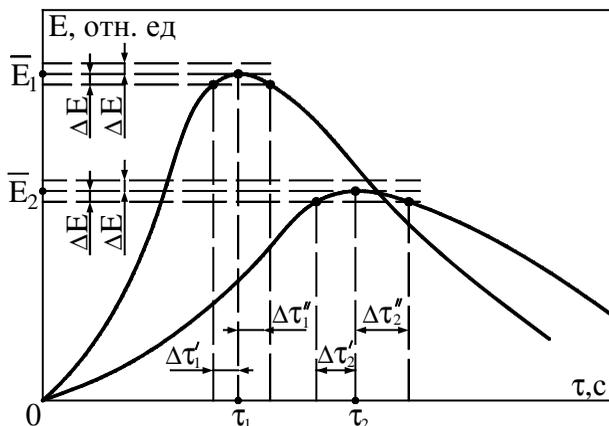
**Рис. 4.1. Зависимость относительной погрешности  $\delta_{r_0}$  и необходимой длительности эксперимента от координаты расчетного сечения при различных значениях искомого коэффициента  $D$ :**

$$1 - \delta_{r_0}; 2 - \tau_{\text{max}} = 500 \text{ с};$$

$$3 - \tau_{\text{max}} = 900 \text{ с}; 4 - \tau_{\text{max}} = 1200 \text{ с}$$

своего максимального значения при различных значениях искомого коэффициента диффузии в зависимости от координаты расположения датчика концентрации растворителя от импульсного источника массы.

В процессе исследований было установлено, что при заданной величине абсолютной погрешности измерения ЭДС гальванического преобразователя  $\Delta E$  и зафиксированном значении искомого коэффициента диффузии чем дальше от источника массы растворителя находится гальванический преобразователь, тем меньшее значение достигает максимум на кривой изменения его ЭДС и тем выше относительная погрешность определения ЭДС ГП. При этом возрастает длительность проведения эксперимента и абсолютная погрешность определения момента времени, соответствующего максимуму на кривой изменения ЭДС ГП (рис 4.2). На рисунке 4.2. представлена иллюстрация абсолютных значений погрешностей определения моментов времени достижения максимальных значений  $\bar{E}_1$  и  $\bar{E}_2$  в сечениях  $r = r_1$  и  $r = r_2$  на восходящих  $\Delta\tau'_1, \Delta\tau'_2$  и на нисходящих  $\Delta\tau''_1, \Delta\tau''_2$  ветвях кривых изменения во времени нормированных значений ЭДС гальванических преобразователей. Поэтому датчик концентрации должен располагаться как можно ближе к источнику массы. Особенно это характерно для нижнего предела измерения искомого коэффициента. Вместе с тем приближение датчика к источнику массы вызывает увеличение погрешности измерения координаты расчетного сечения (рис. 4.1).



**Рис. 4.2.** Иллюстрация абсолютных значений погрешностей определения моментов времени достижения максимальных значений  $\bar{E}_1$  и  $\bar{E}_2$  в сечениях  $r = r_1$  и  $r = r_2$  на восходящих  $\Delta\tau_1'$ ,  $\Delta\tau_2'$  и на нисходящих  $\Delta\tau_1''$ ,  $\Delta\tau_2''$  ветвях кривых изменения во времени нормированных значений ЭДС гальванических преобразователей

С другой стороны, при высоких значениях искомого коэффициента на близкорасположенных к источнику массы датчиках концентрации невозможно определить максимум на кривой изменения ЭДС, так как гальванический преобразователь теряет свои информативные свойства вследствие того, что максимум на кривой изменения концентрации находится в области свободного (не связанного с дисперсной средой) состояния растворителя (кривые  $E(r_1, \tau)$ ,  $E(r_2, \tau)$  на рис. 3.2).

Из анализа суммарного значения относительной погрешности определения коэффициента диффузии, приведенного в пятой главе, следует, что для обеспечения измерений искомой характеристики в области нижнего предела диапазона предлагаемого метода и устройства расстояние от датчика концентрации до источника массы должно быть порядка 1,5 мм, при этом теоретическое значение среднеквадратической оценки относительной погрешности определения коэффициента диффузии составляет величину порядка 13,4%. В области верхнего предела рассматриваемого диапазона изменения искомой характеристики расстояние от датчика до источника массы не должно превышать 5 мм, при этом теоретическое значение среднеквадратической оценки относительной погрешности определения коэффициента диффузии составляет величину порядка 11,8%.

## 4.2. ИЗМЕРИТЕЛЬНОЕ УСТРОЙСТВО И ОСНОВНЫЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ОПЕРАЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ТОНКИХ ПОРИСТЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Исходя из результатов анализа математической модели массопереноса, реализуемого в измерительном устройстве, и метрологического анализа были выбраны минимальные размеры плоского участка изделий из листовых капиллярно-пористых материалов и их максимальная толщина: на нижнем пределе измерения коэффициента диффузии – соответственно диаметр не менее 30 мм и толщина не более 0,15 мм; на верхнем пределе – соответственно 100 и 0,5 мм.

Для обеспечения заданного начального содержания растворителя  $U_0$  в контролируемых изделиях из листовых капиллярно-пористых материалов их необходимо выдерживать при требуемой упругости паров растворителя в течение определенного времени  $\tau^*$ . Учитывая, что коэффициенты диффузии паров воды и других растворителей, на три и более порядков превышающие аналогичные коэффициенты для твердой фазы рассматриваемого класса веществ, массообменные критерии Био значительно превышают критические значения [2, 5, 10], поэтому задача массопередачи является чисто внутренней. Поэтому можно считать, что согласно [2, 4 – 6, 84, 95, 96, 212, 213] нестационарные переходные процессы в телах с характерным размером  $h$  завершаются в течение времени  $\tau^*$ , определяемого из соотношения

$$Fo_m = \frac{D\tau^*}{h^2} \geq (0,5...3,0).$$

Из этого соотношения следует, что минимальное время выдержки  $\tau^*$  переходного процесса массопереноса в тонком листовом капиллярно-пористом материале толщиной  $h$  с коэффициентом диффузии растворителя  $D$  можно рассчитать следующим образом:

$$\tau^* = \frac{(0,5...3,0)h^2}{D}.$$

Для нижнего предела изменения коэффициента диффузии  $0,5 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с при максимальной толщине материала 0,15 мм минимальное время выдержки  $\tau^*$  составляет

$$\tau^* = 3 \frac{(0,15 \cdot 10^{-3})^2}{0,5 \cdot 10^{-9}} = 135 \text{ с.}$$

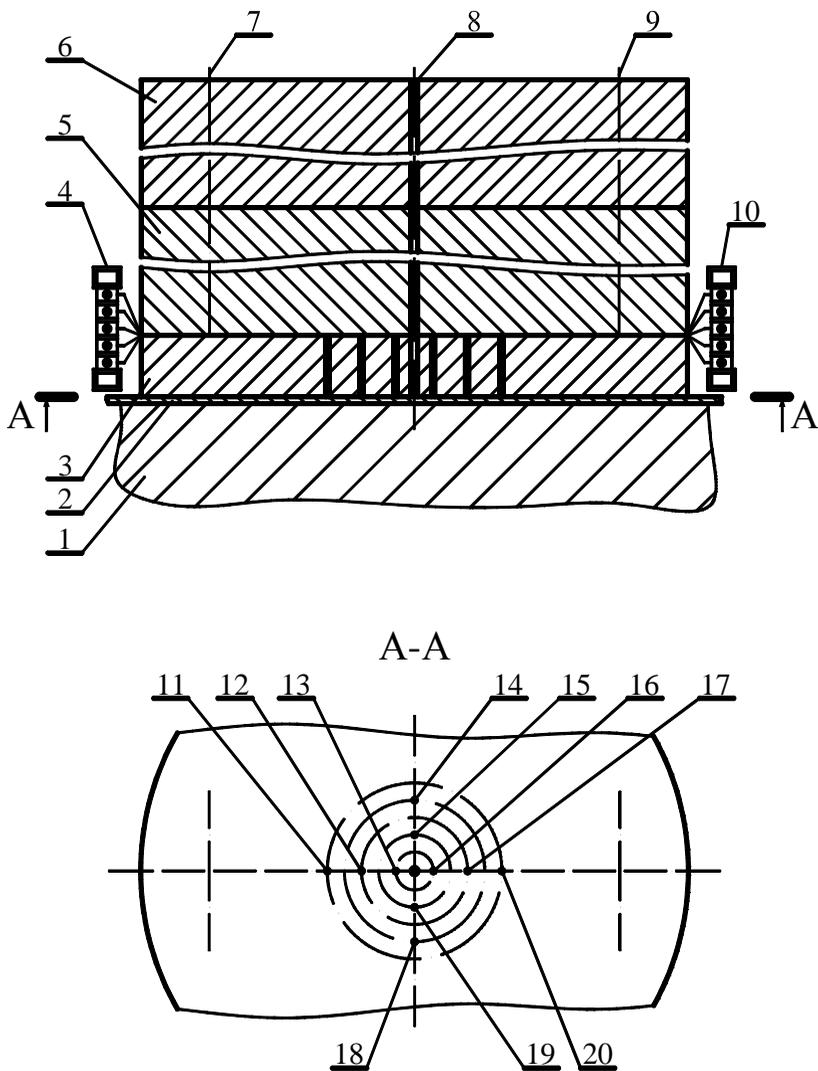
Для верхнего предела изменения коэффициента диффузии  $15 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  при допустимой толщине материала 0,5 мм минимальное время выдержки составляет

$$\tau^* = 3 \frac{(0,5 \cdot 10^{-3})^2}{15 \cdot 10^{-9}} = 50 \text{ с.}$$

Таким образом, затраты на предварительное создание начальной концентрации растворителей в исследуемых материалах сравнительно не велики.

На основании изложенного было спроектировано измерительное устройство (рис. 4.3) в виде зонда, состоящего из трех пластин 3, 5, 6, скрепленных между собой.

В процессе эксперимента исследуемый материал 2 с заданным начальным распределением растворителя располагался на подложке 1, выполненной из фторопласта. Зонд имеет сквозное отверстие 8, в котором размещается трубопровод подачи импульса массы растворителя в виде иглы шприца. Нижняя пластина зонда 3 выполнена из листового полиметилметакрилата толщиной 3 мм и диаметром 100 мм. Она имеет десять сквозных отверстий 11 – 20, размещенных на окружностях радиусом 1,5; 2; 3; 4 и 5 мм относительно центра отверстия 8, предназначенного для подачи импульса массы растворителя к исследуемому листовому капиллярно-пористому материалу. Отверстия 11 – 20 предназначены для размещения в них электродов гальванических преобразователей. В качестве гальванических преобразователей использовались медная и цинковая проволоки диаметром 0,05 мм, образующие гальваническую пару и развивающие ЭДС до величин порядка 1 В. Электроды гальванических преобразователей продевались сквозь отверстия 11 – 20, натягивались с помощью специальной оправки и фиксировались в отверстиях с помощью клевого соединения. С обращенной к исследуемому материалу поверхности пластины 3 (нижняя плоскость пластины 3 на рис. 4.3) излишки проводов электродов гальванических преобразователей обрезались и зашлифовывались заподлицо с примыкающей к исследуемому материалу поверхностью зонда. С обратной стороны пластины 3 электроды гальванических преобразователей по специально выполненным в пластине пазам выводились к коннекторам 4, 10. На пластину 3 клеевым соединением фиксировалась пластина 5 из листового полиметилметакрилата толщиной 10 мм и диаметром 100 мм. К пластине 5 резьбовыми соединениями 7, 9 крепилась стальная пластина 6 толщиной 10 мм для обеспечения необходимого усилия прижатия зонда к исследуемому материалу.



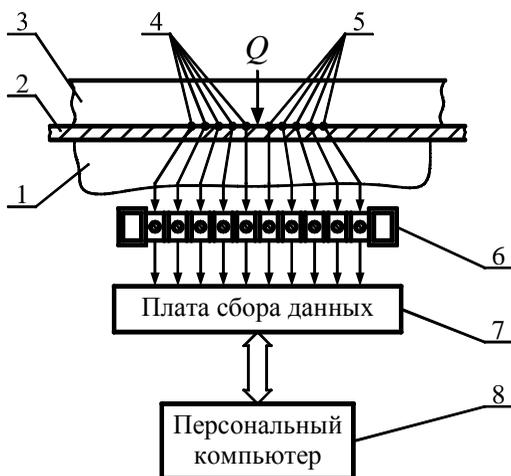
**Рис. 4.3. Конструкция измерительного устройства:**

- 1 – подложка; 2 – исследуемый капиллярно-пористый материал;  
 3, 5, 6 – нижняя, средняя и верхняя пластины измерительного зонда;  
 4, 10 – коннекторы; 7, 9 – винтовые крепления средней и верхней пластин  
 измерительного зонда; 8 – канал для импульсного источника массы;  
 11 – 20 – электроды гальванических преобразователей концентрации  
 растворителей в исследуемом материале

### 4.3. СОСТАВ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ЛИСТОВЫХ КАПИЛЛЯРНО- ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

В целях повышения оперативности и эффективности исследований коэффициента диффузии растворителей в анализируемых листовых капиллярно-пористых материалах была разработана и изготовлена автоматизированная система неразрушающего контроля (АСНК), которая обеспечивает автоматизированное проведение эксперимента, измерение и регистрацию в режиме реального времени необходимой экспериментальной информации и расчет по разработанным алгоритмам искомой характеристики. АСНК, схема которой изображена на рис. 4.4, включает в свой состав:

– измерительный зонд 3, укомплектованный источником массы растворителя  $Q$  и электродами 4, 5 гальванических преобразователей локальной концентрации растворителей в исследуемом листовом капиллярно-пористом материале;



**Рис. 4.4. Структурная схема автоматизированной системы неразрушающего контроля коэффициентов диффузии растворителей в тонких листовых капиллярно-пористых материалах:**

- 1 – подложка; 2 – исследуемый листовый капиллярно-пористый материал;  
3 – измерительный зонд; 4, 5 – электроды датчиков концентрации растворителей в исследуемом материале; 6 – коннектор;  
7 – плата сбора данных типа PCI-1202H; 8 – персональный компьютер

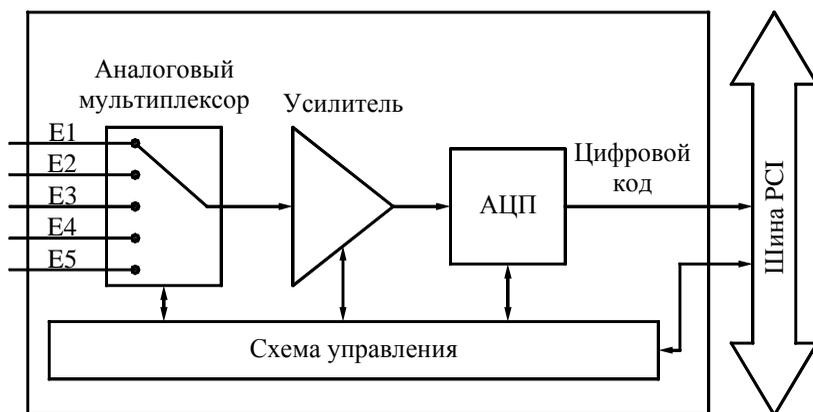
- коннектор 6, к которому подключены электроды гальванических преобразователей 4, 5, расположенный на средней пластине измерительного зонда 3;
- многофункциональная плата 7 сбора данных PCI-1202H фирмы ISP DAS (Тайвань);
- персональный компьютер 8.

Многофункциональная плата сбора данных PCI-1202H размещается в слоте PCI персонального компьютера. Она имеет в своем составе АЦП, ЦАП и дискретный выход DO для формирования управляющего сигнала (рис. 4.5).

В разработанной АСНК аналоговый мультиплексор (рис. 4.5) подключает к усилителю платы PCI-1202H поочередно один из пяти гальванических датчиков измерительного зонда с частотой 44 кГц. С помощью АЦП получают цифровые эквиваленты входных сигналов, которые сглаживаются, фильтруются и подвергаются обработке в соответствии с разработанным алгоритмом.

Предлагаемый метод сравнительно просто организуется экспериментально. При этом используются следующие измерительные операции:

1) исследуемый листовый материал 2 (рис. 4.4) с равномерным начальным распределением растворителя (наиболее просто использовать нулевое распределение, т.е. «сухой» материал) помещается на плоскую подложку 1 из не смачиваемого растворителем материала – фторопласта;



**Рис. 4.5. Структурная схема канала измерений аналоговых входных сигналов в плате сбора данных**

2) к поверхности образца прижимается зонд  $Z$  с импульсным точечным источником массы и расположенными на концентрических окружностях от источника электродами гальванических преобразователей;

3) осуществляется импульсное точечное «увлажнение» поверхности исследуемого материала растворителем из дозатора;

4) после задания импульса массы измерительное устройство последовательно опрашивает гальванические датчики, расположенные на различных расстояниях от центра импульса, фиксируя генерируемую ими ЭДС:  $E(r_1, \tau)$ ,  $E(r_2, \tau)$ , ...,  $E(r_n, \tau)$ . Измерительное устройство автоматически игнорирует показания датчиков, ЭДС которых достигает критического значения ( $E_{\max}$ ), соответствующего переходу растворителя в область свободного (несвязанного) состояния (см. рис. 3.2, кривые  $E(r_1, \tau)$ ,  $E(r_2, \tau)$ );

5) определяется время  $\tau_{\max}$  достижения максимума на кривой изменения ЭДС ближайшего к импульсному источнику из оставшихся гальванических преобразователей (рис. 3.2, кривая  $E(r_3, \tau)$ );

6) рассчитывается значение коэффициента диффузии растворителя по формуле (3.2).

На рисунке 4.6 представлен вид панели управления экспериментом с результатами опыта.

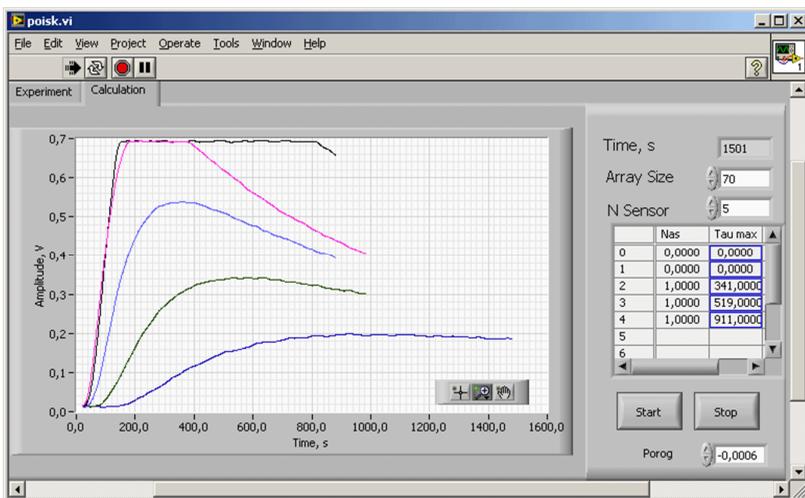
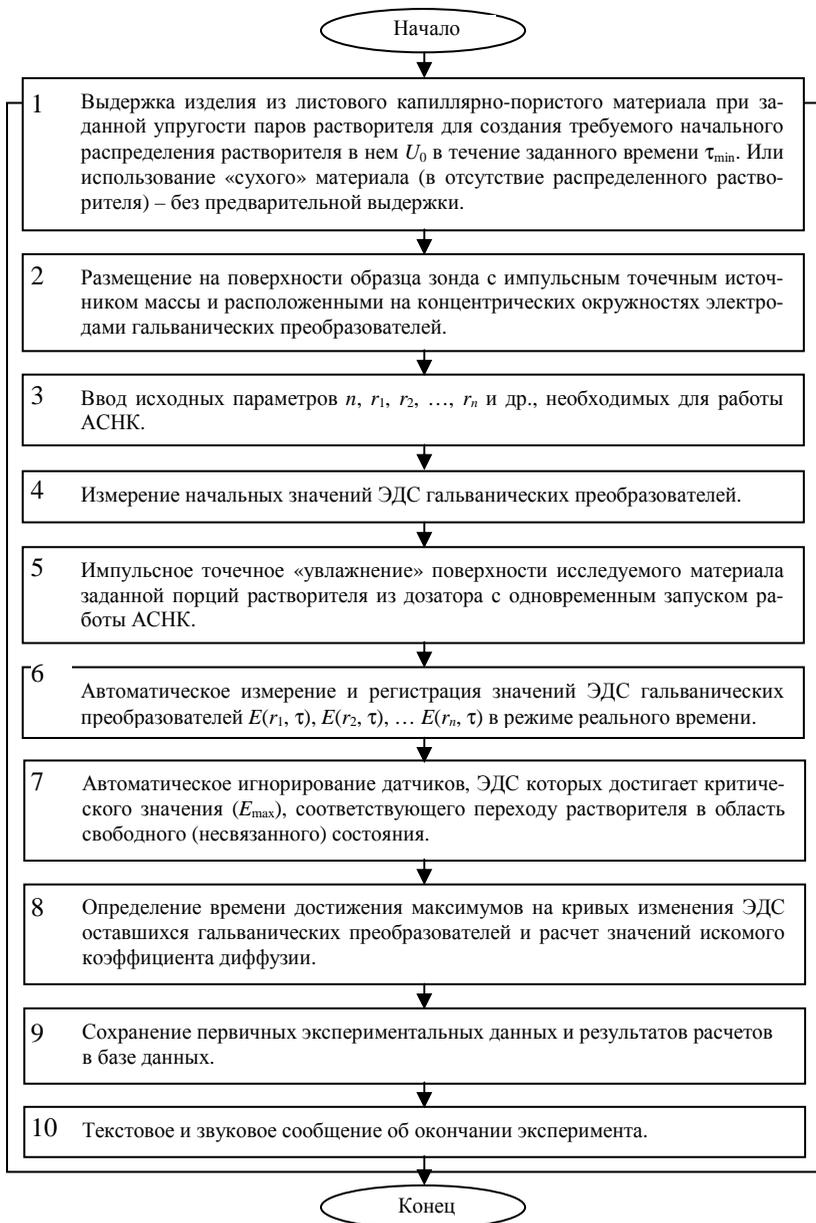


Рис. 4.6. Вид панели управления экспериментом с результатами опыта



**Рис. 4.7. Поточная диаграмма осуществления измерительных операций разработанного метода**

На рисунке 4.7 представлена поточная диаграмма осуществления измерительных операций разработанного метода неразрушающего контроля коэффициента диффузии растворителей в тонких капиллярно-пористых материалах.

Таким образом, для определения коэффициента диффузии не требуется измерение реальных изменений содержания растворителя  $U(r_1, \tau)$ ,  $U(r_2, \tau)$ , ...,  $U(r_n, \tau)$ , что связано с проведением длительных и трудоемких работ по градуировке датчиков концентрации для каждого исследуемого материала.

#### **4.4. АПРОБАЦИЯ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДА И УСТРОЙСТВ. ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ ПОЛУЧАЕМЫХ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ**

Разработанные методы и измерительные устройства были апробированы при исследовании коэффициентов диффузии ряда листовых капиллярно-пористых материалов при диффузии в них различных полярных растворителей.

В таблицах 4.1 – 4.6 в качестве примера представлены результаты определения коэффициента диффузии различных растворителей в фильтровальной бумаге и хлопковой ткани.

Таким образом, предложенный экспресс-метод неразрушающего контроля коэффициента диффузии полярных растворителей и измерительное устройство для его реализации упрощает исследование диффузии растворителей в изделиях из пористых материалов. Использование описанной системы контроля позволяет осуществить измерение коэффициентов диффузии растворителей в различных материалах без дополнительной градуировки измерительных приборов, что существенно повышает оперативность исследований.

Созданная система для определения коэффициента диффузии полярных растворителей в изделиях из пористых материалов позволяет не только повысить точность измерений требуемых параметров, но и уменьшить продолжительность эксперимента. В частности, при измерении коэффициента диффузии влаги в хлопковых тканях и целлюлозных фильтрах погрешность результатов измерений не превышает 9,5% при доверительной вероятности 0,95, длительность эксперимента – не более 20 мин (см. табл. 4.1 – 4.6).

**4.1. Результаты экспериментальных исследований  
коэффициента диффузии влаги в фильтровальной бумаге  
( $r_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ , м)**

№ опыта	Время достижения максимума кривой $E(r, \tau)$ , с	Коэффициент диффузии $D_i \cdot 10^8$ , м <sup>2</sup> /с	Математическое ожидание $D \cdot 10^8$ , м <sup>2</sup> /с	Абсолютная погрешность измерения $\Delta D = (D_i - D) \cdot 10^8$ , м <sup>2</sup> /с	$\Delta D_i^2 \cdot 10^{16}$ , м <sup>4</sup> /с <sup>2</sup>	Относительная погрешность измерения, %
1	2	3	4	5	6	7
1	332,4	1,88		+0,294	0,0864	
2	393,1	1,59		+0,004	0,00002	
3	428,1	1,46		-0,126	0,0159	
4	322,2	1,94		+0,354	0,1253	
5	353,1	1,77		+0,184	0,0339	
6	466,4	1,34		-0,246	0,0605	
7	516,5	1,21		-0,376	0,1414	
8	484,5	1,29		-0,296	0,0876	
9	443,2	1,41		-0,176	0,0310	
10	361,3	1,73	1,59	+0,144	0,0207	7,3
11	337,8	1,85		+0,264	0,0697	
12	496,0	1,26		-0,326	0,1063	
13	449,6	1,39		-0,196	0,0384	
14	477,1	1,31		-0,276	0,0762	

1	2	3	4	5	6	7
15	339,7	1,84		+0,254	0,0645	
16	353,1	1,77		+0,184	0,0339	
17	349,2	1,79		+0,204	0,0416	
18	383,4	1,63		+0,044	0,0019	
19	334,2	1,87		+0,284	0,0807	
20	449,6	1,39		-0,196	0,0384	

**4.2. Результаты экспериментальных исследований  
коэффициента диффузии этанола в фильтровальной бумаге  
( $r_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ , м)**

№ опыта	Время достижения максимума кривой $E(r, \tau)$ , с	Коэффициент диффузии $D_i \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	Математическое ожидание $D \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	Абсолютная погрешность измерения $\Delta D = (D_i - D) \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	$\Delta D_i^2 \cdot 10^{18},$ $\text{ м}^4/\text{с}^2$	Относительная погрешность измерения, %
1	563,3	7,076		+1,316	1,7319	
2	616,9	6,484		+0,724	0,5242	
3	736,4	5,432		-0,328	0,1076	
4	787,6	5,079		-0,681	0,4638	
5	825,8	4,844		-0,916	0,8391	
6	722,3	5,538		-0,222	0,0493	
7	862,1	4,640		-1,120	1,2544	

Продолжение табл. 4.2

№ опыта	Время достижения максимума кривой $E(\tau, \tau)$ , с	Коэффициент диффузии $D_i \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	Математическое ожидание $D \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	Абсолютная погрешность измерения $\Delta D = (D_i - D) \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	$\Delta D_i^2 \cdot 10^{18}, \text{ м}^4/\text{с}^2$	Относительная погрешность измерения, %
8	594,9	6,724		+0,964	0,9293	
9	631,7	6,332		+0,572	0,3272	
10	886,1	4,514	5,76	-1,246	1,5525	7,1
11	854,0	4,684		-1,076	1,1578	
12	709,1	5,641		-0,119	0,0142	
13	566,1	7,066		+1,306	1,7056	
14	653,2	6,124		+0,364	0,1325	
15	627,5	6,374		+0,614	0,3770	
16	805,5	4,966		-0,794	0,6304	
17	582,3	6,869		+1,109	1,2299	
18	618,4	6,468		+0,708	0,5013	
19	763,9	5,236		-0,524	0,2746	
20	782,9	5,109		-0,651	0,4238	

**4.3. Результаты экспериментальных исследований коэффициента  
диффузии ацетона в фильтровальной бумаге  
( $r_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ , м)**

№ опыта	Время достижения максимума кривой $E(r, \tau)$ , с	Коэффициент диффузии $D_i \cdot 10^9$ , м <sup>2</sup> /с	Математическое ожидание $D \cdot 10^9$ , м <sup>2</sup> /с	Абсолютная погрешность измерения $\Delta D = (D_i - D) \cdot 10^9$ , м <sup>2</sup> /с	$\Delta D_i^2 \cdot 10^{18}$ , м <sup>4</sup> /с <sup>2</sup>	Относительная погрешность измерения, %
1	466,8	4,82		+0,42	0,1739	
2	618,1	3,64		-0,76	0,5822	
3	700,9	3,21		-1,19	1,4232	
4	458,2	4,91		+0,51	0,2570	
5	633,8	3,55		-0,85	0,7276	
6	572,5	3,93		-0,47	0,2095	
7	667,7	3,37		-1,03	1,0670	
8	453,6	4,96		+0,56	0,3102	
9	431,0	5,22		+0,82	0,6675	
10	579,9	3,88	4,40	-0,52	0,2735	7,9
11	433,5	5,19		+0,79	0,6194	
12	451,8	4,98		+0,58	0,3329	
13	431,0	5,22		+0,82	0,6675	
14	444,7	5,06		+0,66	0,4316	
15	546,1	4,12		-0,28	0,0800	
16	671,6	3,35		-1,06	1,1088	

Продолжение табл. 4.3

№ опыта	Время достижения максимума кривой $E(r, \tau)$ , с	Коэффициент диффузии $D_i \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	Математическое ожидание $D \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	Абсолютная погрешность измерения $\Delta D = (D_i - D) \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	$\Delta D_i^2 \cdot 10^{18}, \text{ м}^4/\text{с}^2$	Относительная погрешность измерения, %
17	460,1	4,89		+0,48	0,2372	
18	454,5	4,95		+0,55	0,2992	
19	436,9	5,15		+0,77	0,5580	
20	614,8	3,66		-0,74	0,5520	

**4.4. Результаты экспериментальных исследований коэффициента диффузии влаги в хлопковой ткани**  
( $r_0 = 2 \cdot 10^{-3}, \text{ м}$ )

№ опыта	Время достижения максимума кривой $E(r, \tau)$ , с	Коэффициент диффузии $D_i \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	Математическое ожидание $D \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	Абсолютная погрешность измерения $\Delta D = (D_i - D) \cdot 10^9, \text{ м}^2/\text{с}$	$\Delta D_i^2 \cdot 10^{18}, \text{ м}^4/\text{с}^2$	Относительная погрешность измерения, %
1	2	3	4	5	6	7
1	724,6	1,38		-0,45	0,2025	
2	632,9	1,58		-0,25	0,0625	

Продолжение табл. 4.4

1	2	3	4	5	6	7
3	465,1	2,15		+0,32	0,1024	
4	775,2	1,29		-0,54	0,2916	
5	497,5	2,01		+0,18	0,0324	
6	452,5	2,21		+0,38	0,1444	
7	483,1	2,07		+0,24	0,0576	
8	438,6	2,28		+0,45	0,2025	
9	571,4	1,75		-0,08	0,0064	
10	709,2	1,41	1,83	-0,42	0,1764	9,4
11	636,9	1,57		-0,26	0,0676	
12	440,5	2,27		+0,44	0,1936	
13	456,6	2,19		+0,36	0,1296	
14	598,8	1,67		-0,16	0,0256	
15	781,3	1,28		-0,55	0,3025	
16	584,8	1,71		-0,12	0,0144	
17	649,4	1,54		-0,29	0,0841	
18	591,7	1,69		-0,14	0,0196	
19	408,2	2,45		+0,62	0,3844	
20	476,2	2,10		+0,27	0,0729	

**4.5. Результаты экспериментальных исследований коэффициента  
диффузии этанола в хлопковой ткани  
( $r_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ , м)**

№ опыта	Время достижения максимума кривой $E(r, \tau)$ , с	Коэффициент диффузии $D_i \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	Математическое ожидание $D \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	Абсолютная погрешность измерения $\Delta D = (D_i - D) \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	$\Delta D_i^2 \cdot 10^{20}$ , м <sup>4</sup> /с <sup>2</sup>	Относительная погрешность измерения, %
1	2	3	4	5	6	7
1	857,5	6,56		-1,86	3,4596	
2	571,6	9,84		+1,42	2,0164	
3	584,7	9,62		+1,20	1,4400	
4	755,0	7,45		-0,97	0,9409	
5	742,1	7,58		-0,84	0,7056	
6	760,1	7,40		-1,02	1,0404	
7	796,7	7,06		-1,36	1,8496	
8	708,4	7,94		-0,48	0,2304	
9	539,3	10,43		+2,01	4,0401	
10	554,7	10,14	8,42	+1,72	2,9584	7,3
11	558,0	10,08		+1,66	2,7556	
12	627,1	8,97		+0,55	0,3025	
13	598,4	9,40		+0,98	0,9604	

Продолжение табл. 4.5

1	2	3	4	5	6	7
14	805,9	6,98		-1,44	2,0736	
15	821,2	6,85		-1,57	2,4649	
16	781,3	7,20		-1,22	1,4884	
17	574,0	9,80		+1,38	1,9044	
18	788,9	7,13		-1,29	1,6641	
19	638,5	8,81		+0,39	0,1521	
20	614,1	9,16		+0,74	0,5476	

**4.6. Результаты экспериментальных исследований коэффициента диффузии ацетона в хлопковой ткани**  
( $r_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ , м)

№ опыта	Время достижения максимума кривой $E(r, \tau)$ , с	Коэффициент диффузии $D_i \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	Математическое ожидание $D \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	Абсолютная погрешность измерения $\Delta D = (D_i - D) \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	$\Delta D_i^2 \cdot 10^{20}$ , м <sup>4</sup> /с <sup>2</sup>	Относительная погрешность измерения, %
1	781,2	7,20		+0,96	0,9216	
2	829,6	6,78		+0,54	0,2916	
3	764,3	7,36		+1,12	1,2544	
4	1049,4	5,36		-0,88	0,7744	
5	1081,7	5,20		-1,04	1,0816	

Продолжение табл. 4.6

№ опыта	Время достижения максимума кривой $E(r, \tau)$ , с	Коэффициент диффузии $D_i \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	Математическое ожидание $D \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	Абсолютная погрешность измерения $\Delta D = (D_i - D) \cdot 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	$\Delta D_i^2 \cdot 10^{20}$ , м <sup>4</sup> /с <sup>2</sup>	Относительная погрешность измерения, %
6	870,7	6,46		+0,22	0,0484	
7	1012,7	5,56		-0,68	0,4624	
8	1152,7	4,88		-1,36	1,8496	
9	868,1	6,48		+0,24	0,0576	
10	768,4	7,32	6,24	+1,08	1,1664	6,5
11	817,6	6,88		+0,64	0,4096	
12	884,4	6,36		+0,12	0,0144	
13	1136,4	4,95		-1,29	1,6641	
14	992,1	5,67		-0,57	0,3249	
15	770,5	7,30		+1,06	1,1236	
16	877,5	6,41		+0,17	0,0289	
17	1057,3	5,32		-0,92	0,8464	
18	774,5	7,08		-0,84	0,7056	
19	802,4	7,01		+0,77	0,5929	
20	815,2	6,90		+0,66	0,4356	

Отсутствие до настоящего времени эталонных материалов для исследования коэффициентов диффузии, а также существенные различия в численных значениях искомых характеристик, полученных рядом авторов при исследовании одних и тех же материалов разными методами [2, 36, 58], обуславливают необходимость оценки достоверности получаемых опытных данных в результате исследования адекватности математической модели метода реальному физическому эксперименту и устойчивости методов, которые будут рассмотрены ниже.

Одна из самых актуальных проблем эксперимента по определению коэффициентов диффузии растворителей в исследуемых материалах – проблема адекватности процесса диффузии выбранной математической модели [61].

Проверку адекватности математической модели реальному процессу массопереноса, реализованному в измерительном устройстве, проводили следующим образом.

1. Экспериментально определялся коэффициент диффузии растворителя в анализируемом тонком листовом капиллярно-пористом материале на основании зависимостей ЭДС гальванических преобразователей в различных расчетных сечениях.

2. Данные по коэффициенту диффузии, полученному на основании моментов времени достижения максимумов на кривых изменения ЭДС в различных сечениях, сравнивались между собой.

3. Расхождение данных, полученных в различных расчетных сечениях, не превышало теоретически полученных оценок погрешностей определения коэффициента диффузии растворителей, поэтому математическая модель была признана адекватной физическому процессу, реализованному в эксперименте.

Для экспериментальных исследований очень важна устойчивость метода. Напомним, что метод считается неустойчивым, если незначительному (в пределах погрешности измерительной аппаратуры) отклонению входных (опытных) данных соответствуют значительные отклонения выходных (определяемых) параметров. Устойчивость метода очень удачно проверять на контрольных задачах. Вначале по заданным значениям коэффициента диффузии решается прямая задача диффузии, а затем результаты прямой задачи используются как экспериментальные данные для решения обратной задачи. Искусственно воспроизводя различные законы изменения ошибок опыта, можно изучить их влияние на точность расчета определяемых параметров. Исследовать устойчивость можно и на основе возмущения непосредственно экспериментальных данных.

Устойчивость разработанного метода проверялась нами путем искусственного наложения случайного «шума» с помощью специальных процедур на экспериментальные поля концентрации, а также на поля потенциала массопереноса в контрольных численных экспериментах.

Приведенные исследования показали устойчивость разработанного метода определения коэффициента диффузии тонких капиллярно-пористых материалов при условии предварительного использования стандартных сглаживающих процедур экспериментальных данных. Так, наложение случайного «шума» с максимальной амплитудой в 2,5% (погрешность измерения локальной концентрации растворителей) вызывало максимальное отклонение искомого коэффициента до 6...8%, что не выходит за пределы погрешности метода.

## Глава 5

# ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ТОНКИХ ПОРИСТЫХ ИЗДЕЛИЯХ РАЗРАБОТАННЫМ МЕТОДОМ

---

В данной главе приведен метрологический анализ измерительного устройства в целях обеспечения наивысшей точности определения искомой характеристики при применении конкретных измерительных средств.

### 5.1. АНАЛИЗ ПРИЧИН И ИСТОЧНИКОВ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПОГРЕШНОСТЕЙ

В соответствии с классической теорией погрешностей теплофизических измерений [149, 214] источники погрешностей измерения коэффициента диффузии растворителей в тонких изделиях из капиллярно-пористых материалов можно разделить на две группы:

1) источники погрешностей измерений, обусловленные неточностями определения физических величин, входящих в расчетные формулы и непосредственно измеряемых в процессе экспериментальных исследований;

2) источники погрешностей измерений, вызванные неполным соответствием используемой математической модели массопереноса физическим процессам, реализованным в измерительном устройстве.

Непосредственно измеряемыми величинами в данном методе являются:

–  $r$  – расстояние от начала координат ( $r = 0$ ) до расчетного сечения, в котором осуществляется измерение ЭДС гальванического преобразователя  $E(r, \tau)$ ;

– максимальное значение ЭДС на ближайшем к источнику массы гальваническом преобразователе (см. рис. 3.2, кривая  $E(r_3, \tau)$ );

– значение времени  $\tau_{\max}$  достижения максимума на кривой изменения ЭДС ближайшего к импульсному источнику гальванического преобразователя.

К погрешностям измерений, вызванным неполным соответствием используемой математической модели массопереноса физическим

процессам, реализованным в измерительном устройстве, могут быть отнесены:

- конечная длительность  $\tau_n$  импульса массы вещества по сравнению с  $\delta$ -функцией Дирака;
- конечность радиуса «пятна»  $r$ , в пределах которого обеспечивается подача капли растворителя на поверхность исследуемого материала из дозатора;
- конечная толщина тонколистового исследуемого материала  $h$ ;
- другие неучтенные факторы.

## **5.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ РАЗРАБОТАННЫМ МЕТОДОМ**

На основании традиционных подходов теории погрешностей измерений к основной зависимости (3.2), лежащей в основе предлагаемого метода неразрушающего контроля, и с учетом соотношений, позволяющих учитывать конечную длительность  $\tau_n$  импульса массы, получены выражения для определения предельных  $\delta D_{пр}$  и среднеквадратических  $\delta D_{ск}$  оценок относительной погрешности определения искомого значения коэффициента диффузии [213, 214]:

$$\delta D_{пр} = 2\delta r_0 + \delta\tau_n + \delta_m + \frac{1}{\varphi_D(\omega)} \frac{d\varphi_D(\omega)}{d\omega} \omega (\delta\tau_n + \delta\tau_{max}); \quad (5.1)$$

$$\delta D_{ск} = \sqrt{4(\delta r_0)^2 + (\delta\tau_n)^2 + (\delta_m)^2 + \left[ \frac{1}{\varphi_D(\omega)} + \frac{d\varphi_D(\omega)}{d\omega} \omega \right]^2 [(\delta\tau_n)^2 + (\delta\tau_{max})^2]}, \quad (5.2)$$

где  $\delta r_0$  – относительная погрешность определения координаты расчетного сечения, т.е. расстояния от начала координат (места ввода импульса массы растворителя из дозатора), и гальваническим преобразователем содержания жидкой фазы в исследуемом капиллярно-пористом материале;  $\delta\tau_{max}$  – относительная погрешность определения времени достижения максимума кривой изменения ЭДС гальванического преобразователя концентрации растворителей в анализируемых средах;  $\delta\tau_n$  – относительная погрешность измерения длительности импульса массы растворителя;  $\varphi_D(\omega)$ ,  $\omega = \tau_n/\tau_{max}$  – поправочная функция, учитывающая конечность длительности импульса массы  $\tau_n$  по сравнению с  $\delta$ -функцией Дирака;  $\delta_m$  – суммарное значение методической погрешности, обусловленной неполным соответствием используемой

математической модели реальным физическим процессам, происходящим в измерительном устройстве в ходе эксперимента.

Проведенный анализ выражений (5.1), (5.2) показал, что при практическом использовании метода мгновенного источника массы наибольший вклад в результирующие погрешности  $\delta D_{\text{пр}}$  и  $\delta D_{\text{ск}}$  вносят:

1) относительная погрешность  $\delta \tau_{\text{max}} = \Delta \tau_{\text{max}} / \tau_{\text{max}}$  измерения момента времени  $\tau_{\text{max}}$ ;

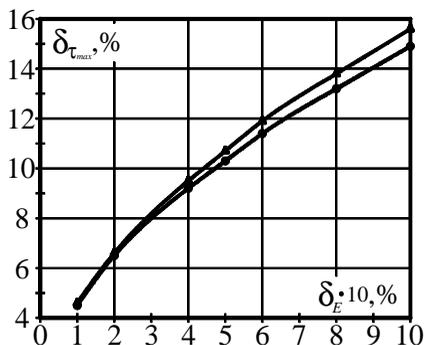
2) относительная погрешность  $\delta r_0 = \Delta r_0 / r_0$  измерения расстояния от точки контроля ЭДС преобразователя до источника массы.

По результатам исследований, представленных в гл. 4, установлено, что при заданной величине абсолютной погрешности измерения ЭДС гальванического преобразователя  $\Delta E$  и зафиксированном значении искомого коэффициента диффузии чем дальше от источника массы растворителя находится гальванический преобразователь, тем меньшее значение достигает максимум на кривой изменения его ЭДС и тем выше относительная погрешность определения ЭДС ГП. При этом возрастает длительность проведения эксперимента и абсолютная погрешность определения момента времени, соответствующего максимуму на кривой изменения ЭДС ГП (см. рис. 4.2). Поэтому датчик концентрации должен располагаться как можно ближе к источнику массы. Иллюстрация абсолютных значений погрешностей определения моментов времени достижения максимальных значений  $\bar{E}_1$  и  $\bar{E}_2$  в сечениях  $r = r_1$  и  $r = r_2$  на восходящих  $\Delta \tau_1'$ ,  $\Delta \tau_2'$  и на нисходящих  $\Delta \tau_1''$ ,  $\Delta \tau_2''$  ветвях кривых изменения во времени нормированных значений ЭДС гальванических преобразователей представлена на рис. 4.2.

На рисунке 5.1 представлены полученные в результате численных экспериментов зависимости относительной погрешности определения  $\tau_{\text{max}}$  от погрешности измерения ЭДС гальванического преобразователя на восходящей и нисходящей ветвях кривой изменения ЭДС гальванического преобразователя в расчетном сечении.

Численные эксперименты показали, что при легко достижимой относительной погрешности измерителя ЭДС гальванического преобразователя в 0,5% относительная погрешность  $\delta \tau_{\text{max}}$  не превышает 10,8%.

Представленные в гл. 4 кривые изменения относительной погрешности определения координаты расчетного сечения  $\delta r_0$  и обеспечения различной длительности достижения концентрацией  $U(r_0, \tau)$  своего максимального значения при различных значениях искомого коэффициента диффузии в зависимости от координаты расположения



**Рис. 5.1. Зависимость относительной погрешности определения  $\tau_{\max}$  от погрешности измерения ЭДС гальванического преобразователя:**  
 ● и ▲ – соответственно на восходящей и нисходящей ветвях кривой изменения ЭДС гальванического преобразователя в расчетном сечении

датчика концентрации растворителя от импульсного источника массы (рис. 4.1) свидетельствуют о том, что приближение датчика к источнику массы, с целью увеличения амплитуд максимумов на кривых изменения ЭДС гальванических преобразователей (и, следовательно, уменьшения относительной погрешности их определения) и уменьшения длительности опыта, вызывает увеличение погрешности измерения координаты расчетного сечения (см. рис. 4.1). Особенно это характерно для нижнего предела измерения искомого коэффициента.

Относительная погрешность определения расчетного сечения  $\delta r_0$  при использовании электродов диаметром до 0,05 мм и расстояниях до линейного источника массы от 1 до 5 мм составляет величину от 1 до 5%.

Анализ погрешностей измерений, вызванных неполным соответствием используемой математической модели массопереноса физическим процессам, реализованным в измерительном устройстве, показал, что погрешностью измерения длительности импульса массы  $\delta \tau_n$  можно пренебречь ввиду ее малости по сравнению с перечисленными выше компонентами суммарной погрешности, если величина  $\tau_n$  не будет превышать (0,05...0,10) от времени  $\tau_{\max}$  [213].

Аналогично, для того чтобы можно было пренебречь погрешностью из-за конечных размеров радиуса «пятна»  $r_n$ , в пределах которого обеспечивается подача капля растворителя на поверхность исследуемого материала из дозатора, в измерительном устройстве обеспечивалось условие [212, 213]

$$r < 0,1r_0,$$

где  $r_0$  – расстояние от источника массы до гальванического преобразователя.

Чтобы исключить из рассмотрения погрешности, вызванные конечной толщиной листового материала  $h$ , в измерительном устройстве обеспечивалось условие [212, 213]:  $h < 0,1r_0$ , из которого были найдены ограничения на максимальную толщину контролируемого листового капиллярно-пористого материала: на нижнем пределе измерения коэффициента диффузии не более 0,15 мм; на верхнем пределе – 0,5 мм.

Аналогичным образом были получены ограничения на минимальные размеры диаметра  $d$  плоского участка контролируемых изделий из листовых капиллярно-пористых материалов и измерительного зонда [212, 213]:  $d > 20r_0$ , т.е. на нижнем пределе измерения коэффициента диффузии – диаметр не менее 30 мм, на верхнем пределе – 100 мм, что позволило исключить из рассмотрения соответствующую компоненту погрешности определения коэффициента диффузии.

Все вышеизложенное позволило для суммарной методической погрешности  $\delta_m$  принять оценку сверху в 5%.

На рисунке 5.2 представлена зависимость суммарной величины относительной погрешности определения коэффициента диффузии от величины искомой характеристики.

Таким образом, в результате анализа получены следующие результаты: при уменьшении контролируемого коэффициента диффузии от значений порядка  $15 \cdot 10^{-9}$  до  $0,5 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с расстояние до расчетного сечения уменьшается с 5,0 до 1,5 мм, что приводит к увеличению расчетных значений погрешности определения искомой характеристики с 11,8 до 13,4%.

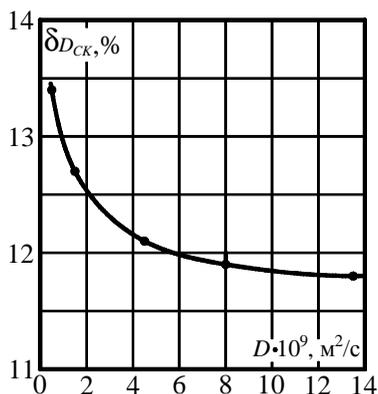


Рис. 5.2. Зависимость суммарной величины относительной погрешности определения коэффициента диффузии от величины искомой характеристики

### 5.3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ОЦЕНКИ ПОГРЕШНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ТОНКИХ ПОРИСТЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Отсутствие материалов, аттестованных в качестве эталонов характеристик изотермической диффузии, существенно усложняет вопрос оценки систематических погрешностей и статистической оценки случайных погрешностей определения коэффициента диффузии растворителей в эталонных материалах разработанными методами при использовании утвержденных методик.

Оценку систематической погрешности проводили следующим образом. Задавались «эталонными» значениями коэффициента диффузии  $D^{\text{эт}}$  и с использованием уравнения (3.1) рассчитывали поля концентрации в образце. Изменения концентрации в расчетных сечениях принимались в качестве «экспериментально измеренных». На основе полученной информации по расчетным выражениям (3.2) определяли значение  $D$ . Относительную систематическую погрешность определения коэффициента диффузии рассчитывали следующим образом:

$$\delta_D(U, T) = \frac{D(U, T) - D^{\text{эт}}(U, T)}{D^{\text{эт}}(U, T)} 100\%.$$

Полученные оценки систематических погрешностей определения коэффициента диффузии оказались по уровню гораздо ниже предварительной оценки погрешностей определения данной характеристики: максимальное отклонение расчетного значения от заданного в качестве эталонного не превышало 1,5%. Это объясняется тем, что расчетные формулы представляют собой аналитически точные выражения, полученные без упрощений исходной математической модели.

Будем считать, что случайная величина распределена по нормальному закону при большом числе измерений и по закону распределения Стьюдента – при малом [149]. При принятых допущениях погрешность результата измерения равна половине доверительного интервала и определяется следующим образом [149]:

$$\bar{\delta} = \frac{t_{\alpha, n} S_n}{\bar{X} \sqrt{n}}, \quad (5.3)$$

где  $\bar{X}$  – математическое ожидание случайной величины;

$$S_n = \sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 / (n-1)} \quad \text{– среднеквадратическая погрешность от}$$

дельного измерения;  $t_{\alpha, n}$  – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности  $\alpha$  и количестве измерений  $n$ .

Проведенные экспериментальные исследования ряда материалов: фильтров, различных видов ткани (см. гл. 4, табл. 4.1 – 4.6) показали, что случайная погрешность результатов определения коэффициента диффузии различных растворителей при двадцатикратных испытаниях ( $t_{\alpha, n} = 2,1$  при  $\alpha = 0,95$  [211]) не превышает 8...10%. Длительность эксперимента не превышает 20 мин.

Таким образом, можно сделать вывод, что величина случайной погрешности определения коэффициента диффузии растворителей в тонких капиллярно-пористых материалах не превышает значений оценок, полученных теоретически на основе математических моделей (5.1), (5.2). Следовательно, величина теоретических оценок погрешностей определения коэффициента диффузии при учете незначительности вклада систематических погрешностей может быть принята в качестве показателя точности разработанных методов и устройств [211].

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

---

Монография посвящена вопросам обеспечения неразрушающего контроля коэффициента диффузии растворителей в листовых изделиях из капиллярно-пористых материалов. Актуальность данных исследований объясняется существенными затратами времени и средств для получения информации о коэффициенте диффузии при использовании традиционных методов, измерительных устройств и установок.

В монографии проведен анализ современного состояния в области контроля и математического описания процессов тепло- и массопереноса в дисперсных материалах с пористой структурой, проведено исследование гальванического преобразователя, предлагаемого для использования в качестве измерителя локальной концентрации растворителей при реализации разрабатываемого метода неразрушающего контроля. Рассмотрена математическая модель импульсного метода определения коэффициента диффузии растворителей в листовых капиллярно-пористых материалах и корректность рассматриваемой задачи массопереноса по Тихонову. Проанализированы особенности изменения ЭДС гальванических преобразователей при реализации разработанного метода неразрушающего контроля и предложена методика определения коэффициента диффузии растворителей без предварительной градуировки применяемого преобразователя по каждому исследуемому материалу. Рассмотрена оптимизация проектно-конструкторских и технологических решений при разработке измерительного устройства для определения коэффициента диффузии растворителей в тонких изделиях с точки зрения обеспечения наивысшей точности. Предложен состав автоматизированной системы контроля для определения коэффициента диффузии растворителей в листовых капиллярно-пористых материалах. Представлены результаты апробации разработанного метода и устройств. Проведена оценка точности определения коэффициента диффузии растворителей в тонких пористых изделиях разработанным методом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

---

1. Рудобашта, С. П. Диффузия в химико-технологических процессах / С. П. Рудобашта, Э. М. Карташов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Колосс, 2010. – 478 с.
2. Рудобашта, С. П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С. П. Рудобашта. – М. : Химия, 1980. – 248 с.
3. Кафаров, В. В. Основы автоматизированного проектирования химических производств / В. В. Кафаров, В. Н. Ветохин. – М. : Наука, 1987. – 624 с.
4. Лыков, А. В. Теория сушки / А. В. Лыков. – 2-е изд. – М. : Энергия, 1968. – 471 с.
5. Лыков, А. В. Тепломассообмен : справочник / А. В. Лыков. – М. : Энергия, 1978. – 480 с.
6. Лыков, А. В. Теория тепло- и массопереноса / А. В. Лыков, Ю. А. Михайлов. – М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1963. – 536 с.
7. Crank, J. The Mathematics of Diffusion / J. Crank. – Oxford : Clarendon Press, 1975. – 414 p.
8. Чалых, А. Е. Диффузия в полимерных системах / А. Е. Чалых. – М. : Химия, 1987. – 312 с.
9. Crank, J. Diffusion in Polymers / J. Crank, G. S. Park. – London ; New York : Acad. Press, 1968. – 452 p.
10. Рудобашта, С. П. Диффузия в химико-технологических процессах / С. П. Рудобашта, Э. М. Карташов. – М. : Химия, 1993. – 208 с.
11. Райченко, А. И. Математическая теория диффузии в приложениях / А. И. Райченко. – Киев : Наукова думка, 1981. – 396 с.
12. Химическая гидродинамика : справочное пособие / А. М. Кутепов, А. Д. Полянин, З. Д. Запрянов и др. – М. : Бюро Квантум, 1996. – 336 с.
13. Коновалов, В. И. Пропиточно-сушильное и клеепромазочное оборудование / В. И. Коновалов, А. М. Коваль. – М. : Химия, 1989. – 224 с.
14. Папков, С. П. Теоретические основы производства химических волокон / С. П. Папков. – М. : Химия, 1990. – 272 с.
15. Аскадский, А. А. Химическое строение и физические свойства полимеров / А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев. – М. : Химия, 1983. – 248 с.
16. Тарчевский, И. А. Биосинтез и структура целлюлозы / И. А. Тарчевский, Г. Н. Марченко. – М. : Наука, 1985. – 208 с.

17. Роговин, З. А. Химические превращения и модификации целлюлозы / З. А. Роговин, Л. С. Гальбрайт. – М. : Химия, 1979. – 206 с.

18. Неводные растворы в технике и технологии / Г. А. Крестов, А. Я. Фридман, В. В. Мясоедова и др. – М. : Наука, 1991. – 232 с.

19. Мясоедова, В. В. Физическая химия неводных растворов целлюлозы и ее производных / В. В. Мясоедова, Г. Н. Марченко, Г. А. Крестов. – М. : Наука, 1991. – 225 с.

20. Целлюлоза и ее производные / под ред. Н. Байклза, Л. Сега-ла ; пер. с англ. – М. : Мир, 1974. – Т. 1. – 500 с.

21. Никитина, Л. М. Термодинамические параметры и коэффициенты массопереноса во влажных материалах / Л. М. Никитина. – М. : Энергия, 1968. – 500 с.

22. Гинзбург, А. С. Массовлагообменные характеристики пищевых продуктов / А. С. Гинзбург, И. М. Савина. – М. : Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 280 с.

23. Роджерс, К. Растворимость и диффузия / К. Роджерс ; пер. с англ. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. – М. : Мир, 1968. – С. 229 – 328.

24. Малкин, А. Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А. Я. Малкин, А. Е. Чалых. – М. : Химия, 1979. – 303 с.

25. Алексащенко, А. А. Определение коэффициента внутренней диффузии в пористых сорбентах при нелинейной изотерме адсорбции / А. А. Алексащенко // Теоретические основы химической технологии. – 1977. – Т. 11, № 6. – С. 924 – 927.

26. Алексащенко, А. А. Общий подход к определению физических характеристик переноса / А. А. Алексащенко // Теоретические основы химической технологии. – 1979. – Т. 13, № 5. – С. 657 – 662.

27. Алексащенко, А. А. Аналитические методы решения некоторых обратных задач тепло- и массопереноса / А. А. Алексащенко // Теоретические основы химической технологии. – 1984. – Т. 18, № 2. – С. 177 – 185.

28. Алексащенко, А. А. Применимость расчетных формул при решении обратных задач тепломассопереноса / А. А. Алексащенко // Теоретические основы химической технологии. – 1989. – Т. 23, № 3. – С. 291 – 299.

29. Тепляков, Ю. А. Обобщенная зависимость для расчета эффективного коэффициента молекулярной диффузии в полимерных материалах / Ю. А. Тепляков, С. П. Рудобашта, А. Н. Плановский // Теоретические основы химической технологии. – 1985. – Т. 19, № 2. – С. 248 – 250.

30. Гамаюнов, Н. И. Моделирование диффузии в бикомпонентных волокнах типа ядро-оболочка / Н. И. Гамаюнов, А. Л. Калабин, В. А. Свистунов // Теоретические основы химической технологии. – 1994. – Т. 28, № 3. – С. 285 – 287.

31. Гребенников, С. Ф. Гигроскопические свойства химических волокон / С. Ф. Гребенников, К. Е. Перепелкин, А. Т. Кынин : обзор. инф. – М. : НИИТЭХИМ, 1989. – 84 с. – (Сер.: Промышл. хим. волокн).

32. Бекман, И. Н. Современное состояние аппаратурного, методического, математического обеспечения диффузионного эксперимента / И. Н. Бекман // Диффузионные явления в полимерах. – Черноголовка, 1985. – С. 36 – 39.

33. Маклаков, А. И. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров / А. И. Маклаков, В. Н. Скирда, Н. Ф. Фаткулллин. – Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1987. – 224 с.

34. Кузуб, Л. И. Кинетика массопереноса в полимерных телах со сложной надмолекулярной структурой / Л. И. Кузуб, В. И. Иржак // Высокмолекулярные соединения. – 1995. – Т. А37, № 5. – С. 842 – 849.

35. Бекман, И. Н. Феноменологическая теория диффузии в гетерогенных средах и ее применение для описания процессов мембранного разделения / И. Н. Бекман, И. П. Романовский // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, вып. 6. – С. 944 – 958.

36. Коновалов, В. И. Базовые кинетические характеристики массообменных процессов / В. И. Коновалов // Журнал прикладной химии. – 1986. – Т. 59, № 9. – С. 2096 – 2107.

37. Чалых, А. Е. Качественная модель сорбционно-диффузионного поведения нитрата целлюлозы / А. Е. Чалых, Е. Д. Попова // Высокмолекулярные соединения. – 1986. – Т. А28, № 4. – С. 727 – 733.

38. Цимерманис, Л. Б. Термодинамические и переносные свойства капиллярно-пористых тел / Л. Б. Цимерманис. – Челябинск : Южно-Уральское книжное изд-во, 1970. – 202 с.

39. Красников, В. В. Массообменные характеристики и структурно-механические свойства пищевых продуктов / В. В. Красников, А. В. Горбатов. – М. : ЦИНТИПИЩПРОМ. – 40 с.

40. Роговин, З. А. Химия целлюлозы и ее спутников / З. А. Роговин, Н. Н. Шоритина. – М. : Л. : Госхимиздат, 1953. – 678 с.

41. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин. – М. : Химия, 1972. – 520 с.

42. Папков, С. П. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой / С. П. Папков, Э. З. Файнберг. – М. : Химия, 1976. – 232 с.

43. Вода в полимерах / под ред. С. Роуланда ; пер. с англ. – М. : Мир, 1984. – 555 с.
44. Папков, С. П. Равновесие фаз в системе полимер–растворитель / С. П. Папков. – М. : Химия, 1981. – 272 с.
45. Дринберг, С. А. Растворители для лакокрасочных материалов : справочное пособие / С. А. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – 2-е изд. – Л. : Химия, 1986. – 208 с.
46. Тагер, А. А. Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – 3-е изд. – М. : Химия, 1978. – 544 с.
47. Сорбционно-диффузионные свойства целлюлозы и нитрата целлюлозы по отношению к воде / М. В. Цилипоткина, А. А. Тагер, Л. К. Колмакова и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1989. – Т. А31, № 9. – С. 2000 – 2005.
48. Гребенников, С. Ф. Сорбционные свойства химических волокон и полимеров / С. Ф. Гребенников, А. Т. Кынин // Журнал прикладной химии. – 1982. – Т. 55, № 10. – С. 2299 – 2303.
49. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М. : Мир, 1984. – 306 с.
50. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров / С. Брунауэр ; под ред. М. М. Дубинина ; пер. с англ. – М. : Издательство литературы, 1948. – 781 с.
51. Пористая структура и адсорбционные свойства активированных углеродных волокнистых материалов / С. Ф. Гребенников, Ю. И. Пахомов, Л. В. Новинюк и др. // Химические волокна. – 1982. – № 1. – С. 38–39.
52. Рейтлингер, С. А. Проницаемость полимерных материалов / С. А. Рейтлингер. – М. : Химия, 1974. – 272 с.
53. Иоелович, М. Я. Влияние структурного модифицирования целлюлозных волокон на их сорбционные свойства / М. Я. Иоелович // Химические волокна. – 1992. – № 6. – С. 46 – 48.
54. Ван Кревелен, Д. В. Свойства и химическое строение полимеров / Д. В. Ван Кревелен ; под ред. А. Я. Малкина ; пер. с англ. – М. : Химия, 1976. – 414 с.
55. Вода в дисперсных системах / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, Ф. Д. Овчаренко и др. – М. : Химия, 1989. – 288 с.
56. Чураев, Н. В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах / Н. В. Чураев. – М. : Химия, 1990. – 272 с.
57. Лыков, А. В. О системах дифференциальных уравнений тепломассопереноса в капиллярно-пористых телах / А. В. Лыков // Инженерно-физический журнал. – 1974. – Т. 26, № 1. – С. 18 – 25.
58. Шубин, Г. С. Сушка и тепловая обработка древесины / Г. С. Шубин. – М. : Лесная промышленность, 1990. – 336 с.

59. Кафаров, В. В. Оптимизация теплообменных процессов и систем / В. В. Кафаров, В. П. Мешалкин, Л. В. Гурьева. – М. : Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.
60. Бояринов, А. И. Методы оптимизации в химической технологии / А. И. Бояринова, В. В. Кафаров. – М. : Химия, 1975. – 576 с.
61. Егоров, А. И. Оптимальное управление тепловыми и диффузионными процессами / А. И. Егоров. – М. : Наука, 1978. – 464 с.
62. Островский, Г. М. Оптимизация химико-технологических процессов. Теория и практика / Г. М. Островский, Т. А. Бережинский. – М. : Химия, 1984. – 240 с.
63. Климов, А. М. Исследование кинетических закономерностей при сушке материалов от активных по отношению к ним растворителей / А. М. Климов, С. П. Рудобашта, А. Н. Плановский // Теоретические основы химической технологии. – 1985. – Т. 19, № 6. – С. 735 – 741.
64. Температурная зависимость диффузии водяного пара в гидратцеллюлозные волокна / С. Ф. Гребенников, Н. В. Мясникова, Г. С. Негодяева и др. // Химические волокна. – 1990. – № 6. – С. 31–32.
65. Абсорбция паров воды сшитой карбоксиметилцеллюлозой / С. Ф. Гребенников, Г. А. Петропавловский, А. Т. Кынин и др. // Журнал прикладной химии. – 1990. – Т. 63, № 1. – С. 237 – 240.
66. Неоднородность молекулярной структуры нитратов целлюлозы и распределение в них дибутилфталата по данным ИК-спектроскопии / В. И. Коваленко, А. А. Кузьмин, В. А. Мазитова, Л. Н. Маклакова // Высокомолекулярные соединения. – 1995. – Т. Б37, № 5. – С. 855 – 858.
67. Балакирев, В. С. Оптимальное управление процессами химической технологии / В. С. Балакирев, В. М. Володин, А. М. Цирлин. – М. : Химия, 1978. – 384 с.
68. Овчинников, А. А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов / А. А. Овчинников, С. Ф. Тимашев, А. А. Белый. – М. : Химия, 1986. – 287 с.
69. Чандрасекар, С. Стохастические проблемы в физике и астрономии / С. Чандрасекар ; под ред. Н. Н. Боголюбова ; пер. с англ. – М. : Мир, 1967. – 168 с.
70. Гроот, А. Неравновесная термодинамика / А. Гроот, П. де Мазур ; пер. с англ. – М. : Мир, 1967. – 467 с.
71. Хаазе, Р. Термодинамика необратимых процессов / Р. Хаазе ; пер. с нем. – М. : Мир, 1967. – 408 с.
72. Гухман, А. А. Об основаниях термодинамики / А. А. Гухман. – М. : Энергоатомиздат, 1986. – 383 с.

73. Лыков, А. В. Применение термодинамики необратимых процессов к исследованию тепло- и массообмена / А. В. Лыков // Инженерно-физический журнал. – 1965. – Т. 9, № 3. – С. 287 – 304.
74. Михайлов, Ю. А. Сушка перегретым паром / Ю. А. Михайлов. – М. : Энергия, 1967. – 199 с.
75. Лыков, А. В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах / А. В. Лыков. – М. : ГИТТЛ, 1954. – 296 с.
76. Плановский, А. Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологии / А. Н. Плановский, П. И. Николаев. – М. : Химия, 1987. – 496 с.
77. Чураев, Н. В. Смачивающие пленки / Н. В. Чураев, Б. В. Дерягин. – М. : Наука, 1984. – 159 с.
78. Теория разделительных систем. Системно-информационный подход : сб. науч. ст. / под ред. В. П. Майкова. – М. : МИХМ, 1975. – Вып. 66. – 128 с.
79. Шервуд, Т. Массопередача / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки ; под ред. В. А. Малюсова ; пер. с англ. – М. : Химия, 1982. – 695 с.
80. Чалых, А. Е. Современные представления о диффузии в полимерных системах / А. Е. Чалых, В. Б. Злобин // Успехи химии. – 1988. – Т. 57, вып. 6. – С. 903 – 928.
81. Чернова, И. В. Исследование диффузии спиртов в полиамиде / И. В. Чернова, Р. М. Васенин // Высокомолекулярные соединения. – 1964. – Т. 6, № 9. – С. 1704 – 1707.
82. Сорбция воды модифицированными полиамидными пленками, содержащими замещенные аминогруппы / Н. Ю. Мосина, Л. П. Разумовский, А. С. Александрыйский и др. // Химические волокна. – 1993. – № 2. – С. 35–36.
83. Ильина, Э. Г. Влияние пористости на диффузию растворов электролитов через защитные покрытия из термопластов / Э. Г. Ильина // Диффузионные явления в полимерах. – Черногоровка, 1985. – С. 95.
84. Лыков, А. В. Теоретические основы строительной теплофизики / А. В. Лыков. – Минск : Наука и техника, 1961. – 519 с.
85. Кришер, О. Научные основы техники сушки / О. Кришер ; под ред. А. С. Гинзбурга ; пер. с нем. – М. : Иностранная литература, 1961. – 536 с.
86. Рудобашта, С. П. Зональный метод расчета кинетики процесса сушки / С. П. Рудобашта, Э. Н. Очнев, А. Н. Плановский // Теоретические основы химической технологии. – 1975. – Т. 9, № 2. – С. 185 – 192.

87. Рудобашта, С. П. Зональный расчет кинетики сушки гранулированного материала в плотном продуваемом слое на основе решений уравнений массо- и теплопереноса / С. П. Рудобашта, А. Н. Плановский, В. Н. Долгунин // Теоретические основы химической технологии. – 1978. – Т. 12, № 12. – С. 173 – 183.

88. Зональный метод определения зависимости коэффициента массопроводности от концентрации / Э. Н. Очнев, С. П. Рудобашта, А. Н. Плановский, В. М. Дмитриев // Теоретические основы химической технологии. – 1975. – Т. 9, № 4. – С. 491 – 495.

89. Климов, А. М. Исследование кинетики сушки некоторых полимерных материалов / А. М. Климов, С. П. Рудобашта, В. М. Дмитриев // Процессы и аппараты производства полимеров, методы и оборудование для переработки их в изделия : тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. – М., 1977. – С. 22.

90. Плановский, А. Н. Массообмен в системах с твердой фазой / А. Н. Плановский // Теоретические основы химической технологии. – 1972. – Т. 6, № 6. – С. 832 – 841.

91. Коновалов, В. И. Тепломассообмен в системах газ–дисперсная твердая фаза / В. И. Коновалов // Тепломассообмен–VII : проблемные докл. VII Всесоюз. конф. по тепломассообмену. – Минск, 1985. – Ч. 2. – С. 128 – 147.

92. Коновалов, В. И. Тепломассообмен в химико-технологических устройствах для обработки волокнистых материалов / В. И. Коновалов // Тепломассообмен–ММФ. Тепломассообмен в энергетических и химико-технологических устройствах : проблемные докл. – Минск, 1988. – Секции 10, 11. – С. 155 – 169.

93. Приближенное описание полей влагосодержания и температуры материала в процессе конвективной сушки / В. И. Коновалов, А. Н. Плановский, П. Г. Романков и др. // Теоретические основы химической технологии. – 1975. – Т. 9, № 6. – С. 834 – 843.

94. Коновалов, В. И. Описание кинетических кривых сушки и нагрева тонких материалов / В. И. Коновалов, П. Г. Романков, В. Н. Соколов // Теоретические основы химической технологии. – 1975. – Т. 9, № 2. – С. 203 – 209.

95. Лыков, А. В. Теория теплопроводности / А. В. Лыков. – М. : Высшая школа, 1967. – 599 с.

96. Теплофизические измерения и приборы / Е. С. Платунов, С. Е. Буравой, В. В. Курепин, Г. С. Петров ; под ред. Е. С. Платунова. – Л. : Машиностроение, 1986. – 256 с.

97. Температурные измерения : справочник / О. А. Геращенко, А. Н. Гордов, А. К. Еремина и др. ; отв. ред. О. А. Геращенко. – Киев : Наукова думка, 1989. – 704 с.

98. Власов, В. В. Интегральные характеристики в определении коэффициентов параболических систем и уравнений / В. В. Власов, В. Г. Серегина, Ю. С. Шаталов // Инженерно-физический журнал. – 1977. – Т. 32, № 4. – С. 712 – 718.

99. Крылов, В. И. Справочная книга по численному интегрированию / В. И. Крылов, Л. Т. Шульгина. – М. : Наука, 1966. – 372 с.

100. Методы и устройства неразрушающего контроля теплофизических свойств материалов массивных тел / В. В. Власов, Ю. С. Шаталов, А. А. Чуриков и др. // Измерительная техника. – 1980. – № 6. – С. 42 – 45.

101. А.с. 678332 СССР, МКИ G 01 K 3/02. Устройство для измерения среднеинтегрального значения температуры среды / В. В. Власов, Ю. С. Шаталов, С. В. Пономарев и др. // Бюллетень изобретений. – 1979. – № 29. – 3 с.

102. Луцик, П. П. Определение коэффициентов диффузии тепла и влаги пористого тела по кривым кинетики сушки / П. П. Луцик, Е. А. Страшкевич, М. Ф. Казанский // Инженерно-физический журнал. – 1972. – Т. 22, № 4. – С. 535 – 639.

103. Тихонов, А. Н. Методы решения некорректных задач / А. Н. Тихонов, В. Л. Арсенин. – М. : Наука, 1974. – 223 с.

104. Михайлов, Ю. А. Вариационные методы в теории нелинейного тепло- и массопереноса / Ю. А. Михайлов, Ю. Т. Глазунов. – Рига : Зинатне, 1985. – 190 с.

105. Зайт, В. Диффузия в металлах: Процессы обмена мест / В. Зайт. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1958. – 381 с.

106. Adda, G. La diffusion dans les solides / G. Adda, J. Philibert. – Saclay; Paris : Press. univ. Fr., 1966. – Т. 1. – 665 p.; Т. 2. – P. 667 – 1268.

107. Jost, W. Diffusion in solids, liquids, gases / W. Jost. – New York : Acad. Press, 1952. – 558 p.

108. Журавлева, В. Т. Массотеплоперенос при термообработке и сушке капиллярно-пористых строительных материалов / В. Т. Журавлева. – Минск : Наука и техника, 1972. – 190 с.

109. Zogzas, N. P. Moisture Diffusivity Data Compilation in Foodstuffs / N. P. Zogzas, Z. B. Maroulis, D. Marinou-Kouris // Drying Technology. – 1996. – V. 14, № 10. – P. 2225 – 2253.

110. In-plane Diffusivity of Moisture in Paper / S. J. Hashemi, V. G. Gomes, R. H. Crotogino, W. J. M. Douglas // Drying Technology. – 1997. – V. 15, № 2. – P. 265 – 294.

111. А.с. 535492 СССР, МКИ G 01 N 25/00. Лабораторная установка для определения коэффициентов теплопереноса / В. И. Атаназевич, В. И. Жидков, М. В. Рошак, В. И. Пешкова, И. Г. Ревера // Бюллетень изобретений. – 1976. – № 42. – 2 с.

112. Дубницкий, В. И. Методика определения влагокоэффициентов / В. И. Дубницкий // Теплоэнергетика. – 1954. – № 12. – С. 40 – 42.
113. Кормильцин, Г. С. Сравнение коэффициентов массопроводности при сушке в стационарных и нестационарных условиях / Г. С. Кормильцин, А. Н. Плановский, С. П. Рудобашта // Теоретические основы химической технологии. – 1971. – Т. 5, № 4. – С. 593 – 595.
114. Куадбеков, М. К. Внутренний тепло- и массоперенос в процессе термической десорбции / М. К. Куадбеков, П. Г. Романков, В. Ф. Фролов // Теоретические основы химической технологии. – 1973. – Т. 7, № 3. – С. 429 – 433.
115. Sommer, E. Beitrag zur Frage der kapillaren Flüssigkeitsbewegung in porigen Stoffen bei Be- und Entfeuchtung svorgangen / E. Sommer. – Darmstadt, 1971. – 191 p.
116. Волков, М. А. Коэффициенты массопереноса сахара-песка / М. А. Волков, В. Д. Михайлов // Сахарная промышленность. – 1973. – № 11. – С. 29 – 31.
117. А.с. 338827 СССР, МКИ G 01 N 13/00. Способ определения коэффициента потенциалопроводности массопереноса в капиллярно-пористых телах / Е. Л. Высочанский, Н. П. Злобина, Л. Б. Цимерманис // Бюллетень изобретений. – 1972. – № 16. – 2 с.
118. Бабьев, Н. Н. Совместное определение коэффициентов тепла и влаги во влажных материалах / Н. Н. Бабьев // Тепло- и массообмен в пищевых продуктах : тр. Моск. технолог. ин-та пищевой промышленности. – 1956. – Вып. 6. – С. 48 – 56.
119. К вопросу определения концентрационной зависимости коэффициента диффузии в полимерах / О. Ф. Беляев, В. С. Воеводский, Л. М. Безрукавникова, Б. А. Майзелис // Высокмолекулярные соединения. – 1976. – Т. А18, № 6. – С. 1345 – 1348.
120. Kast, W. Trocknung von Polyamid / W. Kast, S. P. Rudobashta, A. N. Planovski // Chem. Jng. Techn. – 1976. – J. 48, N. 7. – P. 657 – 661.
121. Кузнецов, С. П. Применение теории нестационарных полей температуры и влажности к определению коэффициентов термо- и влагопроводности / С. П. Кузнецов // Известия Томского политехнического института. – 1957. – Т. 89. – С. 19 – 26.
122. А.с. 174005 СССР, МКИ G 01 K. Способ определения коэффициентов массопроводности и потенциалопроводности массопереноса материалов / Л. Б. Цимерманис, Г. И. Кузнецов, Н. П. Злобина, Е. И. Федоров // Бюллетень изобретений. – 1965. – № 16. – 1 с.
123. Ермоленко, В. Д. Новый метод определения коэффициента диффузии влаги во влажных материалах / В. Д. Ермоленко // Инженерно-физический журнал. – 1962. – Т. 5, № 10. – С. 70 – 72.

124. Журавлева, В. Т. Исследование диффузии влаги в капиллярно-пористых телах / В. Т. Журавлева // Тепло- и массообмен в капиллярно-пористых телах. – Минск, 1965. – С. 63 – 73.

125. Селезнев, Н. В. Метод определения некоторых коэффициентов переноса влаги из кривых кинетики сушки / Н. В. Селезнев // Инженерно-физический журнал. – 1964. – Т. 7, № 5. – С. 23 – 27.

126. Kast, W. Überlegungen zum Verlauf von Sorptionsisothermen und zur Sorptionskinetik an porösen Feststoffen / W. Kast, F. Jokisch // Chem. Ing.-Techn. – 1972. – Bd. 44. – P. 556 – 563.

127. Meier, E. Einfluss konzentrations- und temperaturabhängiger Diffusionskoeffizienten auf die Trocknung hygroskopischer Kunststoffe / E. Meier // Chem. Ing. Techn. – 1969. – Bd. 41. – P. 472 – 478.

128. Roussis, P. P. Diffusion of Water Vapor in Cellulose Acetate: 2. Permeation and Integral Sorption Kinetics / P. P. Roussis // Polymer. – 1981. – N 22. – P. 1058 – 1063.

129. Влияние влагосодержания на релаксационные переходы в вязкозных и поливинилспиртовых волокнах / С. Ф. Гребенников, А. Т. Кынин, В. Г. Тиранов, Л. Л. Хазан // Химические волокна. – 1985. – № 3. – С. 49 – 51.

130. Рудобашта, С. П. Об одном решении нелинейного уравнения массопроводности / С. П. Рудобашта, Э. Н. Очнев, А. Н. Плановский // Теоретические основы химической технологии. – 1976. – Т. 10, № 6. – С. 828 – 833.

131. Дворецкий, С. И. Исследование диффузии пластификатора в многослойной полимерной системе методом математического моделирования / С. И. Дворецкий // Диффузионные явления в полимерах. – Черногловка, 1985. – С. 21 – 23.

132. Karathanos, V. T. Comparison of Two Methods of Estimation of the Effective Moisture Diffusivity from Drying Data / V. T. Karathanos, G. Villalobos, G. D. Saravacos // J. Food Sci. – 1990. – V. 55, № 1. – P. 218 – 233.

133. Naesens, W. A Method for the Determination of Diffusion Coefficients of Food Component in Low and Intermediate moisture systems / W. Naesens, G. Bresseleers, P. Tobback // J. Food Sci. – 1981. – V. 46. – P. 1446 – 1451.

134. Diffusion of Glucose in Carrageenan Gels / M. Hendrickx, C. Van den Abeele, C. Engels, P. Tobback // J. Food Sci. – 1986. – V. 51, № 6. – P. 1551 – 1554.

135. Gros, J. B. Determination of Apparent Diffusion Coefficient of Sodium Chloride in Model Foods and Cheese / J. B., Gros, M. Ruegg // Physical Properties of Foods – 2 / R. Jowitt et al (eds). – London : Elsevier, 1987. – P. 71 – 108.

136. Zogzas, N. P. Moisture Diffusivity Methods of Experimental Determination a Review / N. P. Zogzas, Z. B. Maroulis, D. Marinou-Kouris // *Drying Technology*. – 1994. – V. 12, № 3. – P. 483 – 515.

137. Друзь, Н. И. Экспресс-метод изучения проникновения защитных средств в целлюлозные материалы / Н. И. Друзь, А. Э. Крейтус // *Методы исследования целлюлозы : тез. докл. науч. семинара*. – Рига, 1988. – С. 161 – 163.

138. Richman, D. Measurement of Concentration Gradients for Diffusion of Vapors in Polymers / D. Richman, F. A. Long // *J. of the American Chem. Society*. – Washington. – 1960. – V. 82, № 3. – P. 509 – 513.

139. Желтоножко, А. А. Исследование диффузии труднолетучего пластификатора в нитратах целлюлозы / А. А. Желтоножко, В. С. Соловьев, Л. Н. Попова // *Диффузионные явления в полимерах*. – Черноголовка, 1985. – С. 55–56.

140. Eccles, C. D. Measurement of the Self-Diffusion Coefficient of Water as a Function of Position in Wheat Grain using Nuclear Magnetic Resonance Imaging / C. D. Eccles, P. T. Callaghan, C. F. Jenner // *Biophys J.* – 1988. – V. 53. – P. 77 – 84.

141. Chiang, W. C. Experimental Measurement of Temperature and Moisture Profiles during Apple Drying / W. C. Chiang, J. N. Petersen // *Drying Technology*. – 1987. – V. 5, № 1. – P. 25 – 49.

142. Швыряев, А. А. Комплекс программ для обработки результатов диффузионных экспериментов / А. А. Швыряев, И. Н. Бекман // *Диффузионные явления в полимерах*. – Черноголовка, 1985. – С. 44–45.

143. Попов, В. Я. О некоторых закономерностях диффузии полярных жидкостей в неполярные эластомеры / В. Я. Попов, В. В. Лаврентьев // *Диффузионные явления в полимерах*. – Черноголовка, 1985. – С. 14–15.

144. Определение сорбционно-диффузионных свойств синтетических волокон методом макроскопической кинетики / А. Н. Ермолин, В. И. Герко, В. А. Тарасенко, А. Н. Пономарев // *Высокомолекулярные соединения*. – 1989. – Т. А31, № 4. – С. 870 – 875.

145. Алексашенко, А. А. Расчеты процессов тепломассопереноса в капиллярно-пористых средах с учетом сил гравитации / А. А. Алексашенко // *Теоретические основы химической технологии*. – 1992. – Т. 26, № 4. – С. 478 – 485.

146. Исследование массопроводности полимерных материалов вариационным методом / С. В. Мищенко, В. Е. Подольский, П. С. Беляев, А. А. Шлыков // *Вестник Тамбовского государственного университета*. – 1996. – Т. 2, № 1–2. – С. 36 – 40.

147. Marinos-Kouris, D. Thermophysical Properties for the Drying of Solids / D. Marinos-Kouris, Z. B. Maroulis // Handbook of Industrial Drying / A. Mujumdar ed. – New York : Marcel Dekker, 1995. – P. 113 – 159.

148. Сизякова, Е. И. Исследование кинетики термовлагопроводности в капиллярно-пористых телах / Е. И. Сизякова // Тепло- и массообмен в пищевых продуктах : тр. Моск. технолог. ин-та пищевой промышленности. – 1956. – Вып. 6. – С. 48 – 56.

149. Сергеев, О. А. Метрологические основы теплофизических измерений / О. А. Сергеев. – М. : Изд-во стандартов, 1972. – 156 с.

150. Хейфец, Л. И. Многофазные процессы в пористых средах / Л. И. Хейфец, А. В. Неймарк. – М. : Химия, 1982. – 320 с.

151. Берлинер, М. А. Измерение влажности / М. А. Берлинер. – М. : Энергия, 1973. – 400 с.

152. Берлинер, М. А. Состояние и направление развития средств измерения и автоматического регулирования влажности за рубежом / М. А. Берлинер. – М. : ЦНИИТЭНефтехим, 1967. – 67 с.

153. Берлинер, М. А. Электрические измерения, автоматический контроль и регулирование влажности / М. А. Берлинер. – М. ; Л. : Энергия, 1965. – 488 с.

154. Ушаков, Я. Н. Методы измерения влажности капиллярнопористых тел / Я. Н. Ушаков // Термоаэродинамика. – Минск : Изд-во АН БССР, 1970. – С. 83 – 134.

155. Секанов, Ю. П. Влагометрия сельскохозяйственных материалов / Ю. П. Секанов. – М. : Агропромиздат, 1985. – 160 с.

156. Кричевский, Е. С. Контроль влажности твердых и сыпучих материалов / Е. С. Кричевский, А. Г. Волченко, С. С. Галушкин ; под ред. Е. С. Кричевского. – М. : Энергоатомиздат, 1987. – 136 с.

157. Корсунский, М. Д. Влагомеры для древесной стружки / М. Д. Корсунский, А. К. Векслер. – М. : Лесная промышленность, 1987. – 88 с.

158. Мухитдинов, М. Оптические методы и устройства контроля влажности / М. Мухитдинов, Э. С. Мусаев. – М. : Энергоатомиздат, 1986. – 96 с.

159. Бугров, А. В. Высокочастотные емкостные преобразователи и приборы контроля качества / А. В. Бугров. – М. : Машиностроение, 1982. – 94 с.

160. Романов, В. Г. Поверка влагомеров твердых веществ / В. Г. Романов. – М. : Изд-во стандартов, 1983. – 86 с.

161. Романов, В. Г. Состояние и проблемы метрологического обеспечения влагомеров твердых веществ / В. Г. Романов, В. И. Саулькин // Измерительная техника. – 1986. – № 1. – С. 42 – 44.

162. Романов, В. Г. Разработка влагомеров твердых веществ и средств их метрологического обеспечения / В. Г. Романов // Измерительная техника. – 1980. – № 3. – С. 49 – 51.

163. Ройфе, В. С. Состояние влагометрии в промышленности строительных материалов / В. С. Ройфе // Измерительная техника. – 1980. – № 3. – С. 53–54.

164. Долгирев, М. Е. Метрологическое обеспечение анализаторов качества сельскохозяйственных и пищевых продуктов / М. Е. Долгирев, В. Г. Романов // Измерительная техника. – 1984. – № 7. – С. 60–61.

165. Коряков, В. И. Стандартные образцы влажности в системе агропромышленного комплекса / В. И. Коряков, А. С. Запорожец, В. И. Черноухова // Измерительная техника. – 1989. – № 2. – С. 53–54.

166. Лахов, В. М. Разработка стандартных образцов для поверки ЯМР-анализаторов влажности и масличности / В. М. Лахов, М. Е. Долгирев, Л. И. Сорокина // Измерительная техника. – 1980. – № 3. – С. 59–60.

167. Зязев, Ю. А. Унификация градуировочных характеристик первичных преобразователей резистивных влагомеров / Ю. А. Зязев // Метрология. – 1977. – № 6. – С. 60 – 63.

168. Секанов, Ю. П. Некоторые тенденции развития влагометрии сельскохозяйственных материалов за рубежом / Ю. П. Секанов // Измерительная техника. – 1990. – № 6. – С. 58 – 61.

169. Исмагуллаев, П. Р. Теоретическое и экспериментальное исследование СВЧ-методов измерения влажности материалов / П. Р. Исмагуллаев, А. Б. Гринвальд. – Ташкент : Фан, 1982. – 84 с.

170. Исмагуллаев, П. Р. Влагометрия хлопка и хлопковых материалов / П. Р. Исмагуллаев. – Ташкент : Фан, 1985. – 96 с.

171. Бензарь, В. К. Техника СВЧ-влагометрии / В. К. Бензарь. – Минск : Высшая школа, 1974. – 349 с.

172. Иванов, В. П. О воспроизведении единицы влажности твердых веществ / В. П. Иванов, С. В. Медведевский // Измерительная техника. – 1990. – № 5. – С. 59–60.

173. Шейман, В. А. Измерение локальных влагосодержаний в слое дисперсного материала / В. А. Шейман, В. А. Тихонович // Процессы переноса тепла и массы при сушке различных материалов. – Минск, 1974. – С. 20 – 27.

174. Тоэи, Р. Тепло- и массообмен слоя зернистого и порошкообразного материала при сушке / Р. Тоэи, Ш. Хаяши // Теплообмен. – М. ; Л. : Энергия, 1976. – Т. 5. – С. 371 – 392.

175. А.с. 161569 СССР, МКИ G 01 N. Датчик для измерения влажности материала / М. И. Фримштейн // Бюллетень изобретений. – 1964. – № 7. – 2 с.

176. А.с. 216321 СССР, МКИ G 01 К. Закладной датчик для многократных локальных измерений влажности конструкции без их разрушения / В. С. Ройфе, М. И. Фримштейн // Бюллетень изобретений. – 1968. – № 14. – 3 с.

177. Фримштейн, М. И. Локальное определение влажности при теплофизических испытаниях ограждающих конструкций : дис. ... канд. техн. наук / М. И. Фримштейн. – М., 1968. – 140 с.

178. Фримштейн, М. И. Методы измерения влажности строительных материалов и конструкций / М. И. Фримштейн // Приборы и устройства для автоматизации строительной индустрии : сб. науч. тр. – Киев, 1965. – Вып. 2. – С. 55 – 59.

179. Вос, Б. Х. Определение влажности в сооружениях по измерению теплопроводности нестационарным методом / Б. Х. Вос // Влажность. Измерение и регулирование в научных исследованиях и технике. – Л., 1968. – Т. 4. – С. 71 – 86.

180. Vos, B. H. Measuring moisture content and distribution in constructions / V. H. Vos // Build Internat. – 1970. – № 3. – P. 96 – 101.

181. Кравчук, Е. М. О чувствительности и точности рентгеноскопического метода определения влагосодержания в пористом теле / Е. М. Кравчук, Е. А. Страшкевич // Инженерно-физический журнал. – 1973. – Т. 25, № 5. – С. 859 – 863.

182. Лохмачев, В. Ф. Применение рентгеноскопии для определения локальных влагосодержаний капиллярно-пористых тел : автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. Ф. Лохмачев. – Киев, 1971. – 16 с.

183. Олейников, В. Н. Применение метода гаммаскопии для исследования кинетики движения влаги в капиллярно-пористом теле / В. Н. Олейников, М. Ф. Казанский // Инженерно-физический журнал. – 1958. – Т. 1, № 2. – С. 38 – 44.

184. Тоэи, Р. Механизм сушки капиллярнопористых тел / Р. Тоэи, М. Озаки // Инженерно-физический журнал. – 1970. – Т. 19, № 3. – С. 464 – 475.

185. Галушкин, С. С. Игольчатые первичные измерительные преобразователи для приборов автоконтроля состава материалов / С. С. Галушкин, В. Д. Дейч // Измерительная техника. – 1991. – № 4. – С. 51–52.

186. Spiro, I. J. Infrared Technology Fundamentals / I. J. Spiro, M. Schlessinger. – New York : Marcel Dekker, 1989. – 224 p.

187. Белкин, А. Я. Создание и исследование искробезопасных датчиков гальвано-э.д.с. для автоматических систем контроля в угольной промышленности : дис. ... канд. техн. наук / А. Я. Белкин. – М., 1973. – 146 с.

188. Белкин, А. Я. Автомат отбора и обработки информации / А. Я. Белкин // Лучшие конструкции 25-й выставки творчества радиолюбителей. – М., 1975. – С. 174 – 183.
189. А.с. 173991 СССР, МКИ G 01 K. Устройство для измерения влажности сыпучих материалов / А. Я. Белкин // Бюллетень изобретений. – 1965. – № 16. – 2 с.
190. А.с. 195409 СССР, МКИ E 21 f. Устройство для определения степени увлажнения угольного пласта / А. Я. Белкин // Бюллетень изобретений. – 1967. – № 10. – 2 с.
191. А.с. 271841 СССР, МКИ G 01 K 17/00. Устройство для измерения влажности сыпучих материалов / А. Я. Белкин // Бюллетень изобретений. – 1970. – № 18. – 2 с.
192. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М. : Высшая школа, 1987. – 295 с.
193. Багоцкий, В. С. Основы электрохимии / В. С. Багоцкий. – М. : Химия, 1988. – 400 с.
194. Плэмбек, Дж. Электрохимические методы анализа / Дж. Плэмбек ; пер. с англ. – М. : Мир, 1985. – 496 с.
195. Илюшенко, М. А. Основы общей теории потенциометрических датчиков / М. А. Илюшенко, В. А. Миркин // Журнал аналитической химии. – 1990. – Т. 45, вып. 8. – С. 1515 – 1520.
196. Салихджанова, Р. М.-Ф. Общая характеристика электрохимических методов анализа и состояние выпуска электрохимической аппаратуры / Р. М.-Ф. Салихджанова, А. И. Горобец, Н. Я. Петрова // Новейшие достижения в области электрохимических методов анализа : тез. докл. Рос. электрохим. шк. – Тамбов, 1995. – С. 4 – 7.
197. Ханина, Р. М. Электроды в инверсионной электроаналитической химии (обзор) / Р. М. Ханина, В. П. Татауров, Х. З. Брайнина // Заводская лаборатория. – 1988. – Т. 54, № 2. – С. 1 – 13.
198. Мищенко, С. В. Определение локальных значений содержания жидкой фазы в дисперсных материалах / С. В. Мищенко, П. С. Беляев, А. П. Фролов // Метрология. – 1988. – № 8. – С. 55 – 61.
199. Беляев, М. П. Неразрушающий экспресс-контроль коэффициента диффузии полярных растворителей в тонких изделиях / М. П. Беляев, В. П. Беляев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – Тамбов, 2008. – Т. 14, № 1. – С. 41 – 47.
200. Лыков, А. В. Тепло- и массообмен в процессах сушки / А. В. Лыков. – М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1956. – 464 с.
201. Митчелл, Дж. Акватметрия / Дж. Митчелл, Д. Смит. – М. : Химия, 1980. – 600 с.

202. Казанский, В. М. Удельная теплота испарения и потенциал переноса влаги в капиллярно-пористых телах / В. М. Казанский // Инженерно-физический журнал. – 1963. – Т. 6, № 12. – С. 44 – 51.
203. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М. : Высшая школа, 1984. – 519 с.
204. Дамаскин, Б. Б. Основы теоретической электрохимии / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М. : Высшая школа, 1978. – 239 с.
205. Вода в пищевых продуктах / под ред. Р. Б. Даукорта. – М. : Пищевая промышленность, 1980. – 396 с.
206. Практикум по электрохимии : учебное пособие / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Б. И. Подловченко и др. ; под ред. Б. Б. Дамаскина. – М. : Высшая школа, 1991. – 288 с.
207. Колотыркин, Я. М. Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин. – М. : Metallurgia, 1985. – 88 с.
208. Электрохимия металлов в неводных растворах / под ред. Я. М. Колотыркина ; пер. с англ. – М. : Мир, 1974. – 440 с.
209. Справочник по электрохимии / под ред. А. М. Сухотина. – Л. : Химия, 1981. – 488 с.
210. Колмогоров, А. Н. Элементы теории функций и функционального анализа / А. Н. Колмогоров, С. В. Фомин. – М. : Наука, 1989. – 623 с.
211. Зайдель, А. Н. Ошибки измерения физических величин / А. Н. Зайдель. – Л. : Наука, 1974. – 108 с.
212. Осипова, В. А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена / В. А. Осипова. – М. : Энергия, 1979. – 320 с.
213. Методы определения теплопроводности и температуропроводности / А. Г. Шашков, Г. М. Волохов, Т. Н. Абраменко, В. П. Козлов. – М. : Энергия, 1973. – 336 с.
214. Теоретические и практические основы теплофизических измерений / под ред. С. В. Пономарева. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 408 с.



### **Беляев Максим Павлович**

Кандидат технических наук, начальник лаборатории ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина» (г. Воронеж). Сфера научных интересов: радиотехнические средства, информационные системы, автоматизация измерений, приборы контроля физико-химических свойств материалов.



### **Беляев Вадим Павлович**

Аспирант кафедры «Мехатроника и технологические измерения» Тамбовского государственного технического университета. Сфера научных интересов: тепло- и массоперенос, теплофизические измерения, приборы контроля физико-химических свойств материалов, автоматизация измерений, информационные системы, математическое моделирование.



### **Мищенко Сергей Владимирович**

Доктор технических наук, заслуженный деятель науки и техники РФ, профессор, почетный ректор Тамбовского государственного технического университета. Сфера научных интересов: тепло- и массоперенос, теплофизические измерения, приборы контроля физико-химических свойств материалов, автоматизация измерений, информационные системы, математическое моделирование, наноматериалы, полимерные композиционные материалы, твердофазные технологии.



### **Беляев Павел Серафимович**

Доктор технических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования РФ, заведующий кафедрой «Переработка полимеров и упаковочное производство» Тамбовского государственного технического университета. Сфера научных интересов: технология и переработка полимеров и композитов, модификация нефтяных битумов, тепло- и массоперенос, теплофизические измерения, приборы контроля физико-химических свойств материалов, автоматизация измерений, информационные системы, математическое моделирование.