

UDK 66.047.791.1

Drugi odsek sušenja solnih raztopin v razpršilnem sušilniku

UROŠ MIKOŠ IN MIRKO OPARA

UVOD

Razpršilni sušilniki so procesne naprave, v katerih pridobivamo z razprševanjem raztopin v tok vročega sušilnega zraka prašnate ali granulirane produkte. S pnevmatičnimi ali rotacijskimi razpršilniki razbijamo v sušilnik dotekajočo raztopino v množico kapljic, ki padajo in se sušijo v toku vročega zraka. Proces sušenja se začne s prvim odsekom, ko kapljevina prosto hlapi s površine padajočih kapljic. Če v topilu raztopljena snov nima občutnega vpliva na ravnotežni parni tlak topila, lahko sušenje kapljic takšnih raztopin v prvem odseku enačimo s sušenjem enako velikih kapljic čistega topila. Hlapienje topila s površine poteka v stanju toplotnega ravnotežja med kapljevino in sušilnim zrakom, ko se vsa, kapljicam konvektivno dovedena toplota porablja za uparjanje topila in je njihova temperatura enaka temperaturi mokrega termometra za topilo. Med sušenjem je koncentracija raztopine največja na površini kapljic, kjer hlapi topilo. Ko koncentracija doseže mejo topljivosti in njeno nadaljnje večanje ni več mogoče, se na površini kapljic izločijo prvi kristali. Trenutek nastanka prvih kristalov je odvisen od snovskih lastnosti raztopine, tesno pa je povezan tudi s potekom transportnih procesov prenosa impulsa, toplote in snovi v kapljicah in na fazni površini. Pojavljajoči se kristali počasi prekrivajo površino kapljic in se na koncu združijo v skorjo. Prvi odsek sušenja se konča, ko začno nastajajoči kristali ovirati toplotno in snovno izmenjavo med kapljicami in sušilnim zrakom. Kritične razmere, pri katerih se pojavlja prehod iz prvega v drugi odsek sušenja, so povzročene z nastajajočimi kristali in definirane s spremembo transportnih procesov na fazni površini. Prehod v drugi odsek sušenja imenujemo »prelomno točko«.

Za razliko od prvega odseka sušenja, ko je glavina odpora proti toplotni in snovni izmenjavi na strani sušilnega plina, pomeni kristalna struktura na površini delčkov s kapljevito notranjostjo v drugem odseku glavno oviro za transportne procese. Nadaljnji potek sušenja je zato v največji meri odvisen od načina, kako je nastala kristalna struktura na površini kapljic in od njenih lastnosti. Temperatura delčkov se začne ob prehodu v drugi odsek poviševati in se približa temperaturi sušilnega zraka, saj je hitrost sušenja manjša kakor v prvem odseku.

Pri dimenzioniranju razpršilnih sušilnikov pomenita osnovni problem določitev časa sušenja padajočih kapljic in s tem povezana določitev potrebne višine razpršilnega sušilnika. Upoštevajoč znane kriterijske enačbe konvektivnega prenosa toplote in snovi na kapljicah lahko izvedemo preračun razpršilnega sušenja, vendar pri tem potrebujemo tudi osnovne podatke o trenutku prehoda sušenja iz prvega v drugi odsek in o poteku sušenja v drugem odseku. S sušenjem kapljic štirih različnih vodnih raztopin smo želeli določati pogoje prehoda sušenja v drugi odsek ter sušenje v drugem odseku in rezultate prikazati v obliki, primerni za preračun razpršilnega sušilnika.

PREIZKUSI

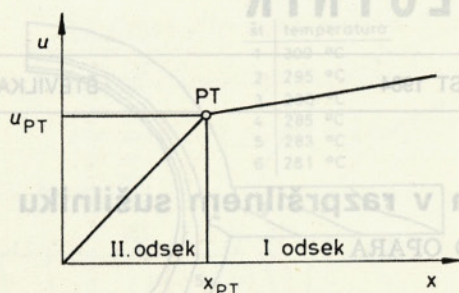
Preizkuse smo izvedli na preizkusni napravi, ki smo jo postavili za meritve prenosa toplote in snovi pri sušenju kapljic v prvem odseku [1]. Med sušenjem smo s fotografsko metodo registrirali spreminjanje mase in velikosti na tankem steklenem vlaknu obešenih kapljic raztopine. Kapljice začetnih velikosti 1,4 do 1,5 mm in koncentracije 20 % smo sušili v zračnem toku hitrosti 1,1 m/s, temperature 140 °C in pri temperaturi mokrega termometra 41 °C. Ker se razpršilno sušijo največkrat različne vodne raztopine, smo za izvedbo preizkusov izbrali vodne raztopine natrijevega klorida NaCl, natrijevega karbonata Na₂CO₃ in natrijevega sulfata Na₂SO₄ ter amonijevega sulfata (NH₄)₂SO₄. Izbrane preizkusne snovi imajo majhen vpliv na ravnotežni tlak vodne pare nad raztopino, tako da je bila temperatura kapljic med meritvami do prelomnih točk praktično enaka temperaturi mokrega termometra in je zato nismo merili.

Hitrost sušenja u definiramo kot gostoto masnega toka vode, ki hlapi s površine kapljice

$$u = - \frac{1}{A} \frac{dm_k}{dt} \quad (1)$$

Spreminjanje hitrosti sušenja med procesom je prikazano na sliki 1 v odvisnosti od zmanjševanja vlažnosti x , ki je definirano kot razmerje med maso vode in maso raztopljene snovi

$$x = \frac{m_v}{m_s} \quad (2)$$



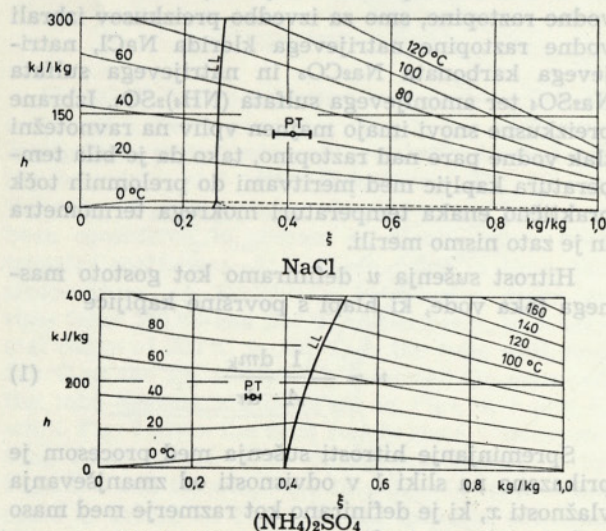
Sl. 1. Zmanjševanje hitrosti sušenja u v odvisnosti od zmanjševanja vlažnosti x
PT — prelomna točka

Zaradi majhnega vpliva na zmanjšanje ravnotežnega parnega tlaka vode nad raztopino upada hitrost sušenja v prvem odseku samo zaradi zmanjševanja velikosti kapljice in s tem Reynoldsovega in Sherwoodovega števila. Kritične razmere se pojavijo, ko začno nastali kristali ovirati prenos snovi in se začne hitrost sušenja manjšati. Prelomna točka je mejnik med odseki. Hitrost sušenja se v drugem odseku zmanjšuje do konca sušenja, ko je dosežena sušilnemu zraku ravnotežna vlažnost.

S preizkusi določene in po enačbi (1) ovrednotene hitrosti sušenja smo vrisali v diagrame ter določili prelomne točke kot presečišča aproksimacijskih premic hitrosti v prvem odseku in na začetku drugega odseka. V nadaljevanju so prikazane ovrednotene prelomne točke ter rezultati meritve hitrosti sušenja v drugem odseku.

PREHOD IZ PRVEGA V DRUGI ODSEK SUŠENJA

Na sliki 2 so z odstopki ene standardne deviacije v diagrame odvisnosti entalpije od koncentracije vrisane izmerjene in po opisani metodologiji



Sl. 2. Diagrami odvisnosti specifičnih entalpij preizkusnih raztopin od koncentracije z vrisanimi povprečnimi vrednostmi entalpije in koncentracije z enim standardnim odstopanjem v trenutkih prehoda sušenja v drugi odsek

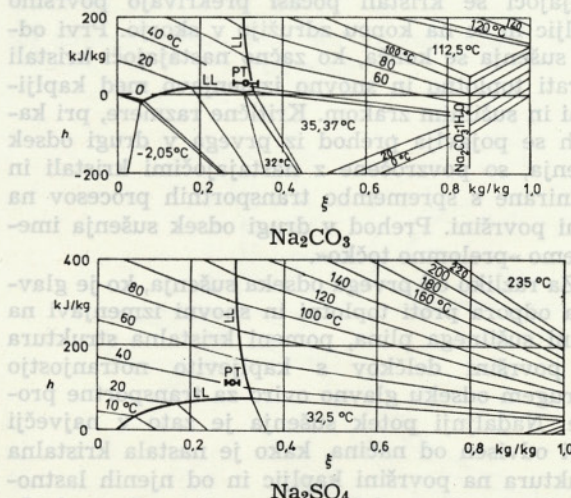
PT — prelomna točka, LL — linija meje topljivosti

določene prelomne točke, ki pomenijo povprečno koncentracijo soli v heterogeni kapljici v trenutku prehoda sušenja v drugi odsek. Koncentracija soli je v kapljicini največja na površini kapljice, kjer nastajajo in rastejo kristali, ter dosega stanje rahle prenasatosti, kar je pogoj za spontan nastanek kristalov, medtem ko je v notranjosti kapljice koncentracija manjša.

Meritve sušenja kapljic raztopine natrijevega klorida so pokazale, da na površini nastajajoča kristalna struktura še dopušča dostop kapljicini na površino in vzdrževanje v stanju omočenosti, kar se kaže v nezmanjšani hitrosti sušenja vse dokler kristalna struktura povsem ne zapre površino kapljice in povzroči prehod v drugi odsek. Ker se pojavlja prehod pri stanju velike heterogenosti zmesi v kapljici, ležijo prelomne točke v dvofaznem področju trdne in tekoče faze.

Meritve sušenja kapljic drugih raztopin so dale na prvi pogled presenetljive rezultate, saj so se prelomne točke pojavile pri povprečni koncentraciji kapljicini, ki še ni dosegla stanja nasičenosti, in so zato v diagramu pred linijo meje topljivosti (LL). To je mogoče samo, če se v kapljici sami pojavijo velike koncentracijske razlike med stanjem kapljicini v notranjosti in nasičeno kapljicino na površini, kjer se tvorijo kristali. Meritve, ki smo jih izvedli z raztopino natrijevega hidroksida [1], so potrdile takšne razlike, kakršne povzroča slabotnost transportnih procesov v notranjosti kapljic v primerjavi z velikimi hitrostmi sušenja in masnim tokom vode, ki hlapi s površine v prvem odseku.

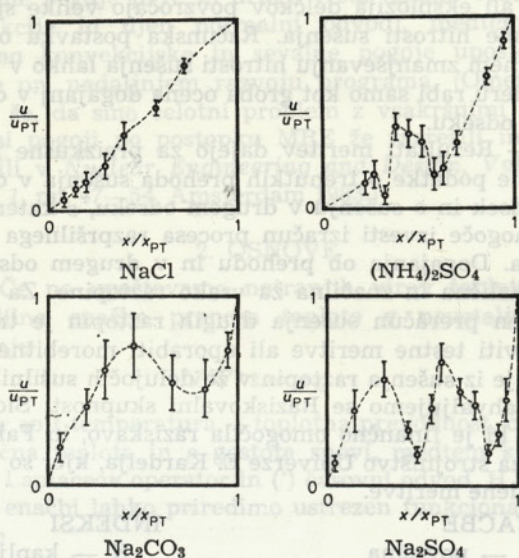
Poleg spreminjanja koncentracijskega polja v notranjosti kapljice imajo pomemben vpliv na trenutek prehoda v drugi odsek tudi lastnosti na



površini nastajajočih kristalov. Zaradi kompleksnosti razmer ob prehodu, na katere vplivajo tako procesni parametri, transportne lastnosti raztopin in njihova odvisnost od koncentracije kakor tudi razmere ob nastajanju kristalov, način kristalizacije, lokalno prenasajenje, hitrost rasti kristalov in drugi parametri, je pri današnjih možnostih merilne tehnike nemogoče podrobno pojasniti vzrok za razlike med rezultati.

HITROST SUŠENJA V DRUGEM ODSEKU

V sklopu vrednotenja prelomnih točk smo dooločali tudi hitrosti sušenja v drugem odseku, ki so v obliki razmerja med izmerjenimi vrednostmi in enim standardnim odstopanjem nasproti hitrosti sušenja in vlažnosti delčka v prelomni točki prikazani na sliki 3.



Sl. 3. Povprečne izmerjene vrednosti hitrosti sušenja v drugem odseku z enim standardnim odstopanjem, prikazane relativno glede na vlažnost in hitrost sušenja v prelomni točki (PT)

Sušenje delčkov natrijevega klorida je potekalo ob približno linearnem zmanjševanju hitrosti sušenja glede na vlažnost delčka oziroma vzporedno z naraščanjem debeline skorje. Enake rezultate so pokazale tudi testne meritve, opravljene pri temperaturi sušilnega zraka pod vreliščem raztopine. Sklepamo, da so lastnosti kristalne strukture takšne, da dopuščajo prehod kapljevine in vodne pare iz notranjosti na površino delčka. Po prehodu v drugi odsek se velikost delčka ni več povečevala.

Poteki sušenja drugih preizkusnih raztopin odstopajo od postavke o linearnem zmanjševanju hitrosti sušenja v drugem odseku. Značilen je hiter padec hitrosti sušenja po prehodu v drugi odsek, ko kristali zapre površino in se začne temperatura delčka od temperature mokrega termometra dvigati in približevati temperaturi sušilnega zraka. Ta učinek je pri kristalizaciji natrijevega karbonata

še pospešen s sproščanjem velike kristalizacijske toplote. Ko temperatura delčka prekorači temperaturo vrenja, kapljevine v notranjosti zavre, notranji tlak pa povzroča napihnenje ali celo prelom delčka, dostop kapljevine iz notranjosti na površino in s tem povečanje sušilne hitrosti. V nadaljevanju lahko pride do ponovitve ciklusa padca hitrosti in ponovnega napihnenja, kakor npr. pri sušenju kapljic raztopine natrijevega sulfata ter v manjši meri raztopine amonijevega sulfata. Kot posledica napihnenja so bili delčki ob koncu sušenja za 10 do 15 % večji kakor v prelomni točki. Iz diagrama $h - \xi$ je razvidno, da pri sušenju raztopine natrijevega karbonata v prvi fazi nastajajo kristali monohidrata, ob koncu sušenja pa prekristalizirajo v brezvodno sol in sprostijo kristalno vezano vodo.

Pri izračunu časa sušenja v procesnih napravah navadno postavimo, da se hitrost sušenja v drugem odseku zmanjšuje linearno z zmanjševanjem vlažnosti blaga, ki ga sušimo. Uporaba te postavke je za procese sušenja v klasičnih sušilnicah konvektivnega tipa upravičena, postane pa vprašljiva pri razpršilnem sušenju, saj so meritve pokazale, da so mogoča precejšnja odstopanja. Hitrosti sušenja kapljic amonijevega sulfata so bile v povprečju za 32 % in natrijevega sulfata za 20 % manjše v primerjavi z računsko hitrostjo sušenja po postavki linearnega zmanjševanja. Takšna odstopanja podaljšujejo čas sušenja v drugem odseku in terjajo s tem ustrezno večjo višino razpršilnega sušilnika. Spreminjanje hitrosti sušenja je v drugem odseku specifično za vsako raztopino in je poleg procesnih parametrov odvisno predvsem od lastnosti kristalne skorje, ki nastaja na površini. Če kristalna skorja dopušča difuzijo vodne pare iz notranjosti delčka, lahko pričakujemo vzporedno zmanjševanje vlažnosti oz. debelitev skorje in zmanjševanje hitrosti sušenja, kakor npr. pri kapljicah raztopine natrijevega klorida. Če kristalna struktura po prehodu sušenja v drugi odsek zapre površino in onemogoči prenos snovi, pride v nadaljnjem procesu sušenja do napihnenja, prelomov ali celo eksplozij delčkov in s tem do velikih nihanj v hitrosti sušenja.

Za pravilno dimenzioniranje sušilnikov moramo za sušenje raztopin, katerih lastnosti ne poznamo, opraviti testne meritve. Računska postavka o linearnem zniževanju hitrosti sušenja v drugem odseku lahko brez testnih meritev rabi samo kot groba ocena za izračune časa sušenja.

REZULTATI DRUGIH AVTORJEV

Navzlic trem desetletjem, ki so pretekla od objave temeljnih del o razpršilnem sušenju raztopin, je bilo do sedaj objavljenih razmeroma malo del. Objavljeni rezultati predstavljajo le delne rešitve v ozkem področju hidrodinamičnih pogojev. V zadnjem času se raziskovalci v glavnem odločajo za

razvijanje matematičnih modelov prenosa toplote in snovi na kapljicah, katerih veljavnost je omejena na prvi odsek sušenja, medtem ko smo pri ocenjevanju sušenja v drugem odseku zaradi velike kompleksnosti procesa vezani samo na rezultate preizkusov.

Prvi obširni raziskavi prenosa snovi na kapljicah solnih raztopin so objavili Ranz in Marshall [2] in zatem Charlesworth in Marshall [3]. Slednja sta rezultate meritev za več raztopin prikazala v obliki, ki daje korelacijo za čas trajanja prvega odseka do prehoda v drugi odsek, pri čemer pa rezultati niso dobljeni z meritvami prenosa snovi, temveč na osnovi opazovanja trenutka, ko kristalna struktura prekrije celotno površino kapljice, ki pa ni nujno isti s trenutkom prehoda v drugi odsek. Naše rezultate lahko primerjamo samo s preizkusi sušenja raztopine natrijevega sulfata, ki so objavljeni v celoti. Pri preizkusu in razmerah, ki so najbližje našim (začetna koncentracija raztopine 16 %; temperatura: zraka 165 °C, mokrega termostata 50 °C; začetna velikost 1,56 mm; hitrost zraka 1,17 m/s), so se prvi kristali pojavili pri povprečni koncentraciji 20 % in se združili v kompletno skorjo pri 40 %. Naše meritve prenosa snovi so pokazale, da začno kristali ovirati transportne procese pri povprečni koncentraciji 29 %. Iz primerjave rezultatov lahko sklepamo, da kriterij trenutka kompletiranja skorje kot meje med odsekoma, ni ustrezen oziroma je samo približen. Zanimivo je tudi delo, ki sta ga objavila Trommelen in Crosby [4]. Glavni namen dela je bila eksperimentalna primerjava hitrosti sušenja kapljic čistih kapljev, raztopin in suspenzij v vlažnem zraku in pregreti pari. Med različnimi raztopinami sta uporabljala tudi raztopino natrijevega sulfata. Iz objavljenih rezultatov je mogoče razbrati, da temperatura kapljice že pri koncentraciji 33 % doseže 100 °C in sušenje poteka v drugem odseku, kar se sklada z našimi ugotovitvami, da se prehod v drugi odsek pojavi pri povprečni koncentraciji 29 %.

Zanimivo je, da se naši rezultati trenutka prehoda v drugi odsek pri sušenju kapljic natrijevega klorida ($\xi = 41$ %) skoraj popolnoma ujemajo z rezultati Wahla [5], ki je z opazovanjem prosto padajočih kapljic raztopine natrijevega klorida ugotovil, da se trdna skorja oblikuje pri koncentraciji 42,5 %. Pri sušenju kapljic raztopine natrijevega klorida se prelomna točka praktično ujema s trenutkom kompletiranja skorje.

SKLEP

Namen raziskave je bil pojasniti nekatere še neraziskane vplive na proces razpršilnega sušenja. Na osnovi analize prenosa snovi smo za štiri različne solne raztopine določali trenutke prehoda sušenja kapljic iz prvega v drugi odsek in poteke sušenja v drugem odseku. Pri tem smo prišli do naslednjih za poznavanje in izračun procesa razpršilnega sušenja pomembnih ugotovitev:

— Prehod iz prvega v drugi odsek sušenja se lahko pri razpršilnem sušenju nekaterih raztopin pojavlja še preden povprečna koncentracija v kapljicah doseže stanje nasičenosti.

— Iz primerjave rezultatov, ki smo jih dobili z analizo prenosa snovi, z rezultati avtorjev, ki so bili dobljeni z opazovanjem in vizualnim določanjem trenutka oblikovanja skorje, sklepamo, da kriterij nastanka skorje, kot meje med prvim in drugim odsekom sušenja, ni ustrezen. Na površini kapljic nastajajoči kristali lahko ovirajo prenos snovi še preden se oblikuje celotna skorja.

— Potek procesa sušenja v drugem odseku odstopa od postavke o linearnem zmanjševanju hitrosti sušenja z vlažnostjo, če na površini kapljic oblikovana kristalna struktura zapre površino in onemogoči transportne procese. Napihnenje, prelom ali eksplozija delčkov povzročajo velike spremembe hitrosti sušenja. Računska postavka o linearnem zmanjševanju hitrosti sušenja lahko v tem primeru rabi samo kot groba ocena dogajanj v drugem odseku.

— Rezultati meritev dajejo za preizkusne raztopine podatke o trenutkih prehoda sušenja v drugi odsek in o sušenju v drugem odseku, s katerimi je mogoče izvesti izračun procesa razpršilnega sušenja. Dogajanja ob prehodu in v drugem odseku so različna in značilna za vsako raztopino. Za natančen preračun sušenja drugih raztopin je treba opraviti testne meritve ali uporabiti morebitne izkušnje iz sušenja raztopin v že delujočih sušilnikih.

Zahvaljujemo se Raziskovalni skupnosti Slovenije, ki je finančno omogočila raziskavo, in Fakulteti za strojništvo Univerze E. Kardelja, kjer so bile izvedene meritve.

OZNAČBE

A — površina
h — specifična entalpija
m — masa
PT — prelomna točka
u — hitrosti sušenja
x — vlažnost
 ξ — masna koncentracija
 τ — čas

INDEKSI

K — kapljica
S — trdno
V — voda

LITERATURA

- [1] Mikoš, U., Opara, M.: Prvi odsek sušenja solnih raztopin v razpršilnem sušilniku, SV 29 (1983), 10—12, 211/214.
- [2] Ranz, W. E., Marshall, W. R.: Evaporation from drops, Chem. Eng. Progress 48 (1952), 3, 141/146 in 173/180.
- [3] Charlesworth, D. H., Marshall, W. R.: Evaporation from drops containing dissolved solids, AIChE Journal 6 (1960), 1, 9/23.
- [4] Trommelen, A. M., Crosby, E. J.: Evaporation and drying of drops in superheated vapors, AIChE Journal 16 (1970), 5, 857/867.
- [5] Wahl, B.: Über den Trocknungsverlauf frei fallender feststoffhaltiger Tropfen, Chemie Ing. Tech. MS 070/74, 1974.

Naslova avtorjev: mag. Uroš Mikoš
IB ELEKTROPROJEKT, Ljubljana
prof. dr. Mirko Opara
SMELT, Ljubljana