UDK 66.047.791.1

Prvi odsek sušenja solnih raztopin v razpršilnem sušilniku

UROŠ MIKOŠ — MIRKO OPARA

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

RAZPRŠILNO SUŠENJE

Razpršilno sušenje je kontinuirna procesna operacija, pri kateri raztopljeno ali suspendirano snov v izhodiščni kapljevini z razprševanjem v tok vročega zraka spreminjamo v prašnat ali granuliran produkt. Po tem postopku pridobljen produkt ima lastnosti, ki navadno omogočajo preprosto nadaljnjo predelavo ali uporabo, zato se razpršilni sušilniki uveljavljajo v sodobni tehnologiji za proizvodnjo različnih snovi od polimerov, pigmentov, barv, herbicidov, insekticidov, izdelkov prehrambene do farmacevtske industrije, pralnih praškov, umetnih gnojil in različnih drugih substanc.

Osnovni problem pri dimenzioniranju razpršilnih sušilnikov je določitev časa, ki je potreben, da se v toku vročega zraka padajoče kapljice posušijo in iz njih nastanejo trdni delčki. Razumljivo je, da je ta čas neposredno odvisen od intenzivnosti toplotno-snovne izmenjave na površini kapljic. Pri obravnavi se bomo omejili na primer vodnih raztopin, ki se v razpršilnem sušenju največ uporabljajo. Postavimo lahko, da je v trenutku, ko pride kapljica vodne raztopine v stik s sušilnim zrakom, koncentracija raztopljene snovi v vodi konstantna po celotni prostornini kapljice. Zaradi gradienta delnega tlaka vodne pare v mejni plasti ob kapljici začne voda hlapeti s površine in v kapljici se tako ustvarijo koncentracijske razlike. Koncentracija snovi se ob površini povečuje in povzroča difuzijo vode k površini kapljice in snovi v notranjost. Zaradi trenja med kapljico in zračnim tokom nastane v notranjosti kapljice tudi cirkulacija kapljevine, ki pospešuje izravnavo koncentracij med notranjostjo in površino kapljice. Pri razprševanju dobijo kapljice tudi vrtilno veličino, zaradi katere se med padanjem skozi razpršilni stolp vrtijo, tako da lahko pričakujemo, da bo koncentracija v kapljevini raztopljene snovi po celotni površini kapljice približno enaka. Hkrati s povečevanjem koncentracije raztopljene snovi v kapljevini na površini kapljice se med hlapenjem zmanjšuje ravnotežni delni tlak vodne pare, ker je poleg temperature odvisen tudi od koncentracije

$$p_{vs} = p_{vs}(t_k, \xi_r) \tag{1}$$

Posledica zmanjševanja ravnotežnega parnega tlaka je upočasnitev hitrosti hlapenja kapljice. Če je vpliv snovi v kapljevini na ravnotežni parni tlak majhen, je tudi zmanjšanje hitrosti hlapenja majhno in z zadovoljivo natančnostjo lahko enačimo sušenje kapljice vodne raztopine s hlapenjem enako velike kapljice čiste vode. Ko med nadaljnjim povečevanjem koncentracije na površini le-ta doseže mejo topljivosti in njeno povečevanje ni več mogoče, se izločijo prvi kristali. Nastanek kristalov je odvisen od koncentracijskih razmer v kapljici in na njeni površini. Oblikovanje trdne skorje, v katero se združijo nastajajoči kristali, pomeni pomemben mejnik v poteku sušenja. Ko začno nastali kristali ovirati prenos snovi na površini, preide sušenje v drugi odsek, kjer je nadaljnji potek sušenja odvisen predvsem od lastnosti kristalne skorje.

V splošnem vpliv raztopljene snovi ni zanemarljivo majhen, temveč pri nekaterih vodnih raztopinah soli odločilno vpliva na zmanjšanje ravnotežnega parnega tlaka. Poznavanje spreminjanja koncentracij snovi v kapljevini je v tem primeru bistvenega pomena za dimenzioniranje razpršilnega sušenja. Mehanizem toplotno-snovne izmenjave na površini kapljic je zaradi velike kompleksnosti analitično praktično nepopisljiv, tako da smo pri raziskovanju vpliva raztopljenih snovi na sušenje vezani na preizkuse.

Prve raziskave sta na kapljicah različnih vodnih raztopin opravila Ranz in Marshall [1], vendar sta zmotno domnevala, da sušenje poteka ob stalni nasičenosti kapljevine ob površini. Delo sta na isti preizkusni napravi nadaljevala Charlesworth in Marshall [2], ki pa sta se predvsem posvetila opazovanju pojavov ob oblikovanju skorje. Med redkimi članki, ki so bili doslej objavljeni s tega področja, je z raziskavami vpliva raztopljenih snovi na potek sušenja v prvem odseku prišel najdlje Schlünder [3], ki je na kapljicah vodne raztopine litijevega klorida, obešenih v mirujočem zraku, izmeril poteke spreminjanja koncentracij kapljevine v notranjosti in na površini kapljic med sušenjem.

HKRATNI PRENOS TOPLOTE IN SNOVI NA POVRŠINI KAPLJIC

Sušenje kapljic vodnih raztopin se v osnovi razlikuje od hlapenja kapljic čistih kapljevin v tem, da zaradi spreminjanja ravnotežnega delnega tlaka vodne pare na površini kapljice ni mogoče vztrajanje v stanju toplotnega ravnotežja. Zaradi zmanjševanja razlike delnih tlakov vodne pare na površini kapljice in v toku sušilnega zraka, se zmanjšuje masni tok vode, ki hlapi, temperatura kapljice pa narašča. Celokupna entalpija kapljice se torej spreminja zaradi masnega toka, ki hlapi s kapljice, in zaradi sprememb specifične entalpije.

Sprememba entalpije zaradi prestopa toplote s sušilnega zraka na kapljico je

$$dQ_1 = \alpha(t_z - t_k)\, A\, d\tau \qquad (2)$$

Zmanjšanje entalpije zaradi masnega toka vode, ki hlapi, je

$$dQ_2 = h''\dot{m}_v\, d\tau \qquad (3)$$

Masni tok vode, ki hlapi, je posledica razlike delnega tlaka vodne pare na površini kapljice in v toku plina

$$\dot{m}_v = \frac{\beta}{R_v T}(p_{vs} - p_v)\frac{p}{p - p_{vm}} A \qquad (4)$$

Faktor $p/(p - p_{vm})$ zajema povečanje masnega toka zaradi neselektivnega konvektivnega toka (Štefanov tok), ki nastane zaradi enostranskega prenosa snovi. Izraz

$$p - p_{vm} = \frac{p_{vs} - p_v}{\ln \dfrac{p - p_v}{p - p_{vs}}} \qquad (5)$$

pomeni logaritemski srednji delni tlak zraka v mejni plasti.

Celotna sprememba entalpije kapljice v diferencialu časa $d\tau$ je enaka razliki entalpij

$$dH = dQ_1 - dQ_2 = \alpha(t_z - t_k)\, A\, d\tau - h''\, \dot{m}_v\, d\tau \qquad (6)$$

Diferencial entalpije lahko zapišemo s pomočjo specifične entalpije

$$dH = d(m\,.\,h) = dm\,.\,h + m\,.\,dh \qquad (7)$$

Ob upoštevanju

$$\frac{dm_k}{d\tau} = -\dot{m}_v \qquad (8)$$

dobimo z združitvijo enačb (6) in (7)

$$(h - h'')\frac{dm_k}{d\tau} + m_k\frac{dh}{d\tau} = \alpha(t_z - t_k)\, A \qquad (9)$$

Enačbi (4) in (9) sta osnovni enačbi, ki popisujeta toplotno in snovno izmenjavo med kapljicami vodne raztopine in sušilnim zrakom. Če preizkuse sušenja kapljic vodnih raztopin vodimo tako, da poleg procesnih parametrov sušilnega zraka opazujemo še spreminjanje velikosti in mase kapljice med sušenjem, lahko iz enačbe (9) določimo temperaturo kapljice, ki se pojavlja tudi implicitno v entalpiji raztopine in vodne pare, ter nato iz enačbe (4) izračunamo ravnotežni tlak vodne pare na površini in temu tlaku in temperaturi kapljice pripadajočo koncentracijo kapljevine na površini kapljice. Za reševanje moramo poznati odvisnost entalpije raztopine in ravnotežnega parnega tlaka od temperature in koncentracije.

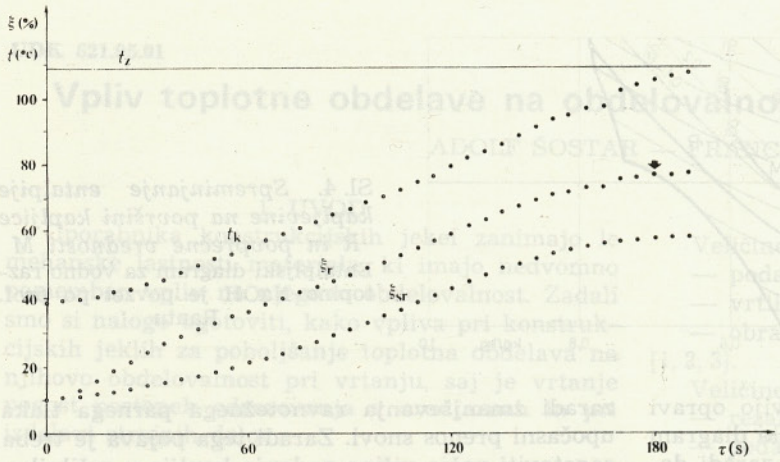
SPREMINJANJE KONCENTRACIJ KAPLJEVINE V KAPLJICI MED SUŠENJEM

Z raziskavo sušenja kapljic vodnih raztopin smo želeli v prvem odseku sušenja določati poteke koncentracij kapljevine v notranjosti kapljice in na njeni površini. Iz obravnave matematičnega popisa toplotno snovne izmenjave je razvidno, da so za tako raziskavo primerne meritve na kapljicah vodne raztopine tistih snovi, katerih navzočnost ima močan vpliv na ravnotežni parni tlak vodne pare nad raztopino. Med raztopinami, ki ustrezajo temu pogoju, smo izbrali vodno raztopino natrijevega hidroksida. Le-ta je primerna tudi zaradi relativno dobre raziskanosti in dostopnosti podatkov o termodinamičnih lastnostih.

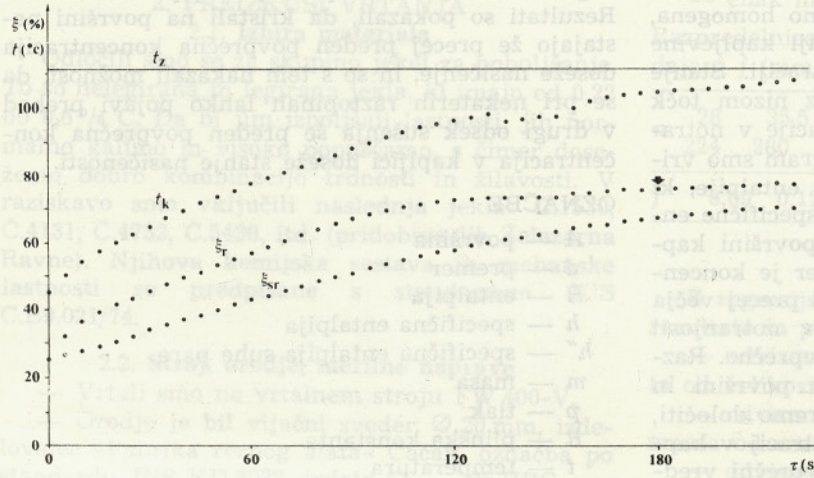
Merili smo na preizkusni napravi, ki je bila sestavljena iz dela za kondicioniranje zračnega toka do temperature 175 °C in iz testne sekcije, v kateri smo s fotografsko metodo opazovali potek spreminjanja velikosti kapljic med sušenjem. Meritve spreminjanja teže smo izvedli podobno kakor že nekateri raziskovalci doslej, tako da smo kapljice obešali na zataljeno konico umerjenega tankega steklenega vlakna, ki je segalo v zračni tok v testni sekciji. Kapljica je zaradi površinske napetosti prosto visela na steklenem vlaknu, ki se je pod njeno težo povesilo. Iz velikosti povesa vlakna smo določali težo kapljic med preizkusom. Za razliko od dosedanjih raziskovalcev med preizkusom nismo merili temperature kapljice, temveč smo jo izračunavali po opisanem postopku toplotno snovne bilance.

Pri različnih procesnih razmerah smo izvedli in ovrednotili 40 preizkusov sušenja kapljic vodne raztopine natrijevega hidroksida. Poskušali smo se približati razmeram, ki vladajo pri razpršilnem sušenju. Preizkušali smo s kapljicami začetnih velikosti od 1,3 do 1,55 mm in pri različnih hitrostih zračnega toka, tako da so bila Reynoldsova števila med 30 in 120.

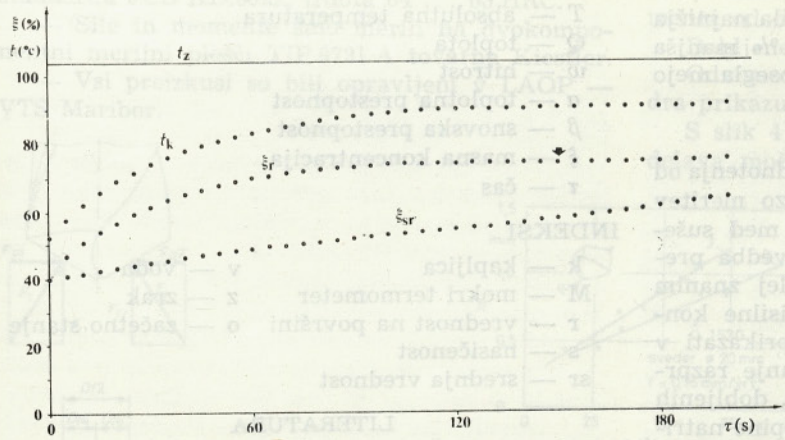
Primeri treh ovrednotenih preizkusov so prikazani na slikah 1, 2 in 3. Poglejmo poteke spreminjanja posameznih veličin med sušenjem! Spreminjanje povprečne koncentracije kapljevine ξ_{sr} v kapljici je izračunano neposredno iz aproksimacije spreminjanja mase. Koncentracija raztopine na površini ξ_r se v začetku preizkusa povečuje hitreje od povprečne koncentracije, zato se v kapljici po začetku preizkusa hitro ustvari koncentracijska razlika. Skok koncentracije kapljevine na površini je bolj opazen pri kapljicah z večjo začetno koncentracijo. To je posledica zmanjšanja difuzivnosti natrijevega hidroksida v vodi in povečanja viskoznosti raztopine z naraščanjem koncentracije. Izravnalna procesa, tj. difuzija in mešanje v kapljici, sta pri kapljicah z večjo povprečno koncentracijo slabotnejša. Obe koncentraciji med sušenjem naraščata, vendar se pri tem razlika med njima ustali in ohranja razmeroma konstantno vrednost. Vzporedno z naraščanjem koncentracije na površini in upadanjem masnega toka vode, ki hlapi, se zvišuje tudi temperatura kapljice. Koncentracija soli na površini se med sušenjem povečuje, dokler ne doseže meje topljivosti in njeno večanje ni več mogoče. Iz potekov koncentracij je razvidno, da doseže raztopina na površini mejo topljivosti pri precej nižji povprečni koncentraciji. Od tega trenutka



Sl. 1. *Sušenje kapljice vodne raztopine NaOH z začetno koncentracijo 10 %, t_z = 109 °C, t_{zM} = 38 °C, w_z = 0,66 m/s, d_o = 1,54 mm*

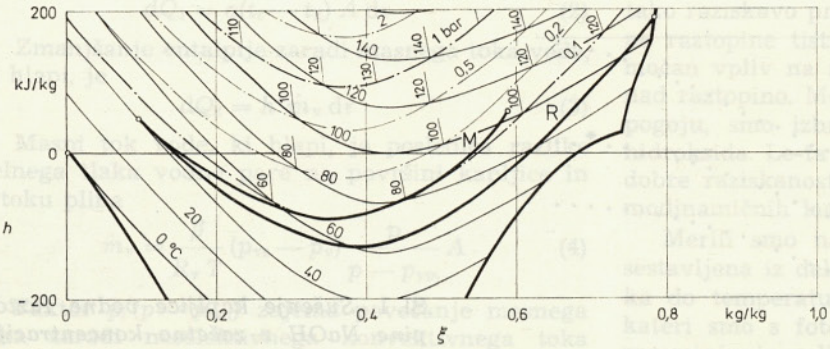


Sl. 2. *Sušenje kapljice vodne raztopine NaOH z začetno koncentracijo 25 %, t_z = 112 °C, t_{zM} = 38 °C, w_z = 0,67 m/s, d_o = 1,41 mm*



Sl. 3. *Sušenje kapljice vodne raztopine NaOH z začetno koncentracijo 40 %, t_z = 104 °C, t_{zM} = 34 °C, w_z = 0,33 m/s, d_o = 1,42 mm*

dalje se koncentracija na površini ne spreminja več, medtem ko povprečna koncentracija še vedno počasi narašča in začne zmanjševati razliko koncentracij v notranjosti kapljice. Razlika delnih tlakov vodne pare v mejni plasti ob kapljici se je v tem delu sušenja že zelo zmanjšala. Temperatura kapljice se je približala temperaturi sušilnega zraka. Na fotografskih posnetkih je vidno, da je površina kapljice postala v zadnji fazi sušenja rahlo motna. Domnevali smo, da motnost površine kapljevine povzročajo izločeni kristali natrijevega hidroksida in ugotovili, da se to pojavlja samo takrat, ko koncentracija soli v kapljevini na površini že doseže mejo topljivosti. S tem se zdi potrjena trditev, da motnost gladine povzročajo izločeni kristali. Na slikah ovrednotenih preizkusov so trenutki, pri katerih je na posnetkih mogoče opaziti motnost, označeni s puščico. Pri naših preizkusih je koncentracija kapljevine na površini dosegla mejo topljivosti in izločili so se že prvi kristali, ko je bila povprečna koncentracija še dosti manjša od stanja nasičenosti.



Sl. 4. *Spreminjanje entalpije kapljevine na površini kapljice R in povprečne vrednosti M*
Entalpijski diagram za vodno raztopino NaOH je povzet po prof. Rantu

Potek sprememb, ki jih med meritvijo opravi kapljica s slike 1, smo vrisali v entalpijski diagram na sliki 4. Če postavimo, da je kapljica zaradi dobre toplotne prevodnosti temperaturno homogena, nastajajo razlike v specifični entalpiji kapljevine samo zaradi razlik v njeni koncentraciji. Stanje kapljevine v kapljici je prikazano z nizom točk na izotermi — od najnižje koncentracije v notranjosti do najvišje na površini. V diagram smo vrisali samo točke povprečne vrednosti entalpije, ki jih predstavlja krivulja M, in točke specifične entalpije tankega sloja kapljevine na površini kapljice, ki jih ponazarja krivulja R. Ker je koncentracija kapljevine v sloju na površini precej večja od povprečne, ima del kapljevine v notranjosti kapljice koncentracijo, manjšo od povprečne. Razlika med največjo koncentracijo na površini in najmanjšo v notranjosti, ki je ne moremo določiti, ker ne poznamo porazdelitve koncentracij v kapljici, je večja od razlike nasproti povprečni vrednosti. Pri obravnavanem preizkusu je bila najnižja koncentracija v notranjosti vsaj za 20 % manjša od koncentracije na površini, ko je ta dosegla mejo topljivosti.

SKLEP

Izpopolnjeni in zahtevnejši način vrednotenja od dosedaj znanih nam je omogočil analizo meritev brez opazovanja temperature kapljice med sušenjem. S tem se je tudi poenostavila izvedba preizkusov. Kljub izboljšavi nasproti doslej znanim meritvam, opravljenim v razmerah prisilne konvekcije, pa rezultatov še ne moremo prikazati v posplošeni obliki, primerni za modeliranje razpršilnega sušenja. Pri prenosu ugotovitev, dobljenih z meritvami sušenja kapljic vodne raztopine natrijevega hidroksida na druge raztopine, ki se uporabljajo pri razpršilnem sušenju, moramo biti previdni. Zaradi specifičnih lastnosti posameznih solnih raztopin rezultati niso prenosljivi neposredno na druge solne raztopine. Poleg različnih termodinamičnih lastnosti so pomembne tudi razlike v transportnih lastnostih, ki močno vplivajo na procese v notranjosti kapljice med prvim odsekom sušenja.

Meritve so potrdile pričakovanja, da koncentracija soli v kapljevini na površini narašča bistveno hitreje od povprečne koncentracije in tako zaradi zmanjševanja ravnotežnega parnega tlaka upočasni prenos snovi. Zaradi tega pojava je treba zagotoviti večjo višino padanja kapljic v sušilniku. Rezultati so pokazali, da kristali na površini nastajajo že precej preden povprečna koncentracija doseže nasičenje, in so s tem nakazali možnost, da se pri nekaterih raztopinah lahko pojavi prehod v drugi odsek sušenja še preden povprečna koncentracija v kapljici doseže stanje nasičenosti.

OZNAČBE

A — površina
d — premer
H — entalpija
h — specifična entalpija
h'' — specifična entalpija suhe pare
m — masa
p — tlak
R — plinska konstanta
t — temperatura
T — absolutna temperatura
Q — toplota
w — hitrost
α — toplotna prestopnost
β — snovska prestopnost
ξ — masna koncentracija
τ — čas

INDEKSI

k — kapljica
M — mokri termometer
r — vrednost na površini
s — nasičenost
sr — srednja vrednost
v — voda
z — zrak
o — začetno stanje

LITERATURA

[1] Ranz, W. E., Marshall, W. R.: Evaporation from drops, Chem. Eng. Progress 48 (1952), 3, 141/146 in 173/180.

[2] Charlesworth, D. H., Marshall, W. R.: Evaporation from drops containing dissolved solids, AIChe Journal 6 (1960), 1, 9/23.

[3] Schlünder, E. U.: Temperatur und massenänderung verdunstender Tropfen aus reinen Flüssigkeiten und wässrigen Salzlösungen, Int. J. Heat Mass Transfer 7 (1964), 49/73.

Naslov avtorjev: mag. Uroš Mikoš
IB Elektroprojekt, Ljubljana
prof. dr. Mirko Opara
SMELT, Ljubljana