



LEON TRONIEWSKI  
BARBARA DYBEK  
GABRIEL FILIPCZAK

# PRZENOSZENIE PĘDU, CIEPŁA I MASY

Część 4

Notatki autoryzowane

Opole 2010

**LEON TRONIEWSKI  
BARBARA DYBEK  
GABRIEL FILIPCZAK**

# **PRZENOSZENIE PĘDU, CIEPŁA I MASY**

## **Część 4**

**Notatki autoryzowane**



**Opole 2016**

**ISBN 978-83-65235-65-7**

## **POLITECHNIKA OPOLSKA**

### **KOMITET REDAKCYJNY**

Małgorzata ADAMSKA, Tadeusz ŁAGODA – przewodniczący,  
Mariusz MIGAŁA, Iwona MULICKA, Piotr NIEŚŁONY, Zbigniew PERKOWSKI,  
Jan SADECKI, Iwona WYSZYŃSKA

Redaktor:  
Piotr NIEŚŁONY

Komitet Redakcyjny Wydawnictw Politechniki Opolskiej  
ul. Prószkowska 76

© Copyright Politechnika Opolska 2016

Skład: Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej  
Nakład 150 egz. Ark. wyd. 8,0. Ark. druk.8,0  
Druk i oprawa: Sekcja Poligrafii Politechniki Opolskiej



## SPIS TREŚCI

PRZEDMOWA .....	5
I. SUSZENIE .....	7
I.1. Wprowadzenie .....	7
I.2. Gazy wilgotne .....	7
I.2.1. Parametry powietrza wilgotnego .....	7
I.2.2. Wykresy ( $t - W_A$ ) oraz ( $i_s - W_A$ ) dla powietrza wilgotnego .....	14
I.2.3. Podstawy psychrometrii .....	16
I.2.4. Przemiany powietrza wilgotnego .....	20
I.3. Kinetyka suszenia .....	24
I.3.1. Materiały wilgotne .....	24
I.3.2. Krzywe suszenia i prędkość suszenia .....	29
I.3.3. Czas suszenia .....	35
I.4. Bilanse suszarek .....	45
I.5. Systemy suszenia .....	53
I.5.1. Suszenie z częściową cyrkulacją powietrza .....	53
I.5.2. Suszenie z cyrkulacją zamkniętą i kondensacją .....	55
I.5.3. Suszenie z ogrzewaniem międzystopniowym .....	56
I.5.4. Suszenie spalinami .....	57
I.6. Rodzaje suszarek .....	58
II. EKSTRAKCJA .....	69
II.1. Wprowadzenie i równowaga międzyfazowa ciecz-ciecz .....	69
II.2. Sposoby ekstrakcji ciecz-ciecz .....	79
II.2.1. Ekstrakcja jednostopniowa okresowa .....	79
II.2.2. Ekstrakcja wielostopniowa współprądowa .....	82
II.2.3. Ekstrakcja wielostopniowa przeciwprądowa .....	83
II.2.4. Ekstrakcja ciągła .....	86
II.3. Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz .....	88
II.4. Aparaty do ekstrakcji .....	91
III. KRYSTALIZACJA .....	97
III.1. Krystalizacja z roztworu .....	97
III.2. Tworzenie się zarodków kryształów .....	102
III.3. Wzrost kryształów i szybkość krystalizacji .....	104
III.4. Obliczanie krystalizatorów .....	107
III.4.1. Bilans materiałowy i cieplny krystalizatora .....	107
III.4.2. Powierzchnia wymiany ciepła .....	109
III.5. Rozwiązania konstrukcyjne krystalizatorów .....	110
III.5.1. Krystalizatory z chłodzeniem roztworu .....	111
III.5.2. Krystalizatory z odparowaniem rozpuszczalnika .....	115
LITERATURA .....	120



## PRZEDMOWA

Skrypt ten, podobnie jak trzy poprzednie części notatek autoryzowanych z serii „Przenoszenie pędu, ciepła i masy”, ma stanowić pomoc dla studentów odrabiających zajęcia w Katedrze Inżynierii Procesowej na Politechnice Opolskiej. Tę część poświęcono trzem operacjom jednostkowym: suszeniu, ekstrakcji i krystalizacji, a ponieważ skrypt ma służyć studentom kilku kierunków, takich jak: *mechanika i budowa maszyn, inżynieria środowiska, inżynieria chemiczna i procesowa, aparatura i inżynieria procesów przemysłowych*, i to głównie słuchaczom kursów ogólnych, a nie specjalnościowych, ograniczono się w nim jedynie do najbardziej podstawowych informacji.

W wielu miejscach czytelnik znajdzie odsyłacze do poprzednich części serii „Przenoszenie pędu, ciepła i masy”, a także do „Tablic do obliczeń procesowych”, które zawierają wiele uzupełniających danych do obliczeń zagadnień procesowych rozpatrywanych w niniejszej części. W celu poszerzenia wiadomości poleca się sięganie do literatury uzupełniającej.

*Autorzy*





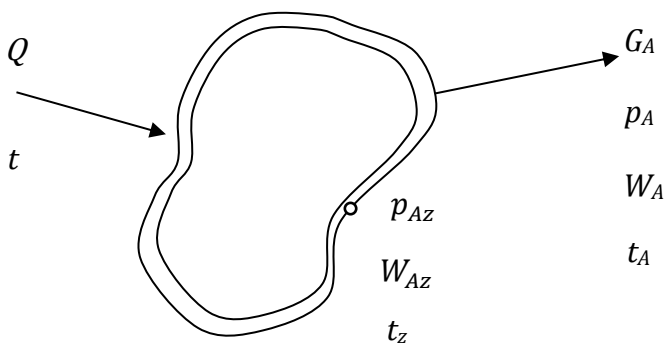
# I. SUSZENIE

## I.1. Wprowadzenie

Suszenie jest jedną z najczęściej spotykanych operacji jednostkowych, stosowaną w większości procesów technologicznych. Polega ono na usuwaniu z ciała stałego cieczy poprzez jej odparowanie. Jest to zatem proces bardzo energochłonny, gdyż odparowanie 1kg cieczy wymaga doprowadzenia ciepła w ilości przynajmniej równej ciepłu parowania. Dlatego zawsze, gdy jest to możliwe, przed suszeniem należy stosować inne sposoby usuwania cieczy, np. odwirowanie lub wyciskanie na prasach.

Najczęściej usuwaną z ciał stałych cieczą jest woda, a czynnikiem suszącym, odbierającym ciecz, jest powietrze lub spaliny i do tych przypadków zostaną ograniczone dalsze rozważania.

Ponieważ podczas suszenia odparowana ciecz przechodzi do gazu suszącego, konieczne jest dwustronne rozpatrzenie procesu, zarówno jako nasycania gazu parą cieczy jak i usuwania cieczy z ciała stałego. W większości przypadków ciepło potrzebne do odparowania cieczy dostarczane jest przez czynnik suszący, tak więc suszenie jest procesem jednoczesnej wymiany ciepła i masy (rys. I.1).



Rys. I.1. Schemat procesu suszenia

## I.2. Gazy wilgotne

### I.2.1. Parametry powietrza wilgotnego

Powietrze wilgotne traktujemy jako mieszaninę powietrza suchego – inerty (*i*) oraz pary wodnej (*A*). Przyjmując, że ciśnienia stosowane w suszarnictwie są niezbyt wysokie, a temperatury dalekie od temperatury krytycznej, do powietrza wilgotnego będziemy stosowali prawa gazów doskonałych:

Clapeyrona

$$PV = GRT \quad (I-1)$$

i Daltona

$$P = p_A + p_i . \quad (I-2)$$

Zawartość pary wodnej w metrze sześciennym mieszaniny powietrza suchego i pary, przy określonych parametrach  $P$  i  $T$ , nazywamy wilgotnością bezwzględną

$$\bar{\rho}_A = \frac{G_A}{V} \frac{\text{kg pary}}{\text{m}^3 \text{ mieszaniny}}. \quad (\text{I-3})$$

Pojęcie to należy odróżnić od gęstości powietrza wilgotnego

$$\rho = \frac{G_A + G_i}{V} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}. \quad (\text{I-4})$$

Zawartość pary wodnej w powietrzu określa również stosunek masowy

$$W_A = \frac{G_A}{G_i} \frac{\text{kg pary}}{\text{kg powietrza suchego}} \quad *). \quad (\text{I-5})$$

Wielkość tą, w skrócie będziemy nazywać czasem wilgotnością powietrza. Wykorzystując równanie (I-1) dla powietrza suchego i pary wodnej otrzymamy:

$$p_A V = G_A R_A T, \quad (\text{I-6a})$$

$$p_i V = G_i R_i T, \quad (\text{I-6b})$$

a po podzieleniu obu równań stronami i przyjęciu  $R_A = 461,5 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$  oraz  $R_i = 287 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$

$$W_A = \frac{G_A}{G_i} = \frac{p_A R_i}{p_i R_A} = 0,622 \frac{p_A}{p_i} = 0,622 \frac{p_A}{P - p_A} \quad (\text{I-7})$$

i

$$p_A = \frac{P W_A}{0,622 + W_A}, \quad (\text{I-8})$$

zatem ciśnienie cząstkowe pary wodnej  $p_A$ , przy określonym ciśnieniu całkowitym  $P$ , zależy tylko od  $W_A$ .

Masa pary wodnej zawartej w powietrzu będzie największa wtedy, gdy ciśnienie cząstkowe pary osiągnie wartość ciśnienia nasycenia  $P_A$  w danej temperaturze. Wtedy:

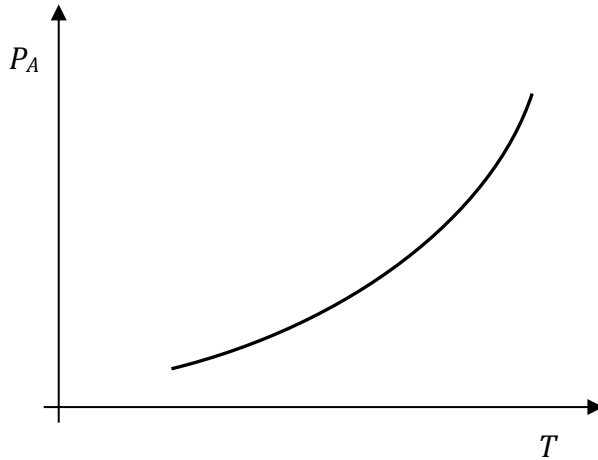
$$W_{An} = 0,622 \frac{P_A}{P - P_A}. \quad (\text{I-9})$$

Mówimy, że powietrze jest wtedy nasycone, a para zawarta w powietrzu jest parą nasyconą suchą. Dla mniejszych zawartości pary ( $W_A < W_{An}$ ) para w powietrzu jest parą przegrzaną, a powietrze jest nienasycone. Zależność ciśnienia nasycenia od temperatury podają tablice parowe (p. *Dane do obliczeń procesowych*), a charakter tej zależności pokazano na rys. I.2.

W tab. I.1 podano, tytułem przykładu, kilka wartości dotyczących stanu nasycenia pary wodnej.

---

\*) oznaczenie  $W_A$  przyjęto zgodnie do oznaczeń stężeń (p. *Notatki autoryzowane*. Cz. 2) – w literaturze często używa się w tym miejscu symboli  $X$  lub  $Y$ .



**Rys. I.2.** Zależność ciśnienia nasycenia pary wodnej od temperatury

**Tabela I.1**

Wilgotność bezwzględna i ciśnienie nasycenia pary wodnej

t, °C	$\bar{\rho}_{An}$ , g/m <sup>3</sup>	$P_A \cdot 10^{-4}$ , Pa
0	4,90	0,061
10	9,40	0,123
20	17,53	0,234
30	30,4	0,424
40	51,2	0,737
50	82,0	1,296

Stosunek wilgotności bezwzględnej  $\bar{\rho}_A$  do wilgotności bezwzględnej maksymalnej w stanie nasycenia  $\bar{\rho}_{An}$  (przy danej temperaturze T i ciśnieniu P), nazywany jest wilgotnością względną

$$\varphi = \frac{\bar{\rho}_A}{\bar{\rho}_{An}}. \quad (\text{I-10})$$

Pisząc dwukrotnie równanie Clapeyrona, dla danego stanu i stanu nasycenia, otrzymamy:

$$p_A V = G_A R_A T, \quad (\text{I-11})$$

$$P_A V_n = G_{An} R_A T \quad (\text{I-12})$$

i po podzieleniu stronami

$$\frac{p_A}{P_A} = \frac{\frac{G_A}{V}}{\frac{G_{An}}{V_n}} = \frac{\bar{\rho}_A}{\bar{\rho}_{An}} = \varphi \quad (\text{I-13})$$

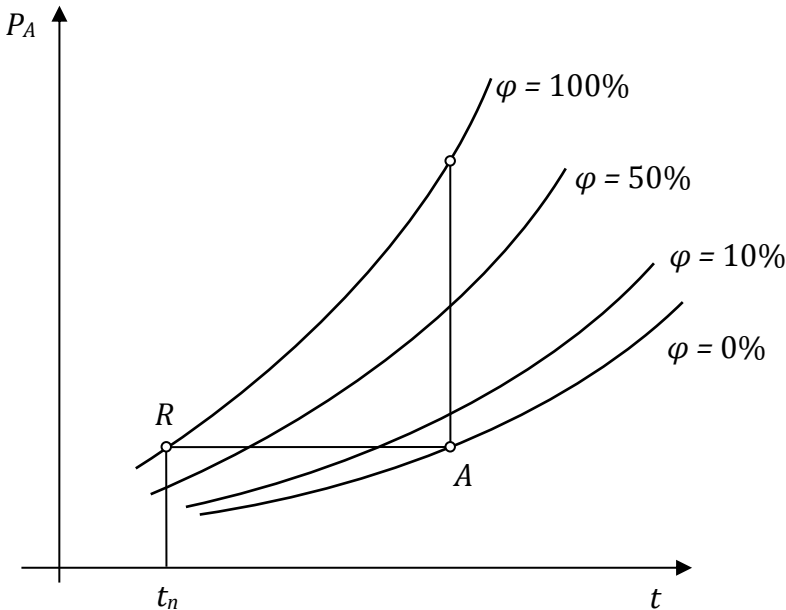
Wilgotność względna jest zatem stosunkiem ciśnienia cząstkowego pary wodnej w powietrzu do ciśnienia nasycenia pary wodnej w tej samej temperaturze. Dla  $\bar{\rho}_A = 0$ , a więc dla powietrza suchego  $\varphi = 0$ , dla stanu nasycenia  $\bar{\rho}_A = \bar{\rho}_{An}$  i  $\varphi = 1$ . Tak więc, wilgotność względna powietrza zawiera się w granicach  $0 < \varphi < 1$ . Wilgotność względna często jest wyrażana w procentach. Znając wilgotność względną oraz ciśnienie nasycenia w danej temperaturze, ciśnienie cząstkowe pary wyznaczamy z (I-13)

$$p_A = \varphi P_A, \quad (\text{I-14})$$

a wykorzystując (I-7)

$$W_A = 0,622 \frac{\varphi P_A}{P - \varphi P_A} \quad (\text{I-15})$$

Na podstawie równania (I-14) można, wykorzystując dane z tablic parowych ( $P_A = f(t)$ ), sporządzić wykres zależności ciśnienia cząstkowego pary od temperatury i wilgotności względnej (rys. I.3).



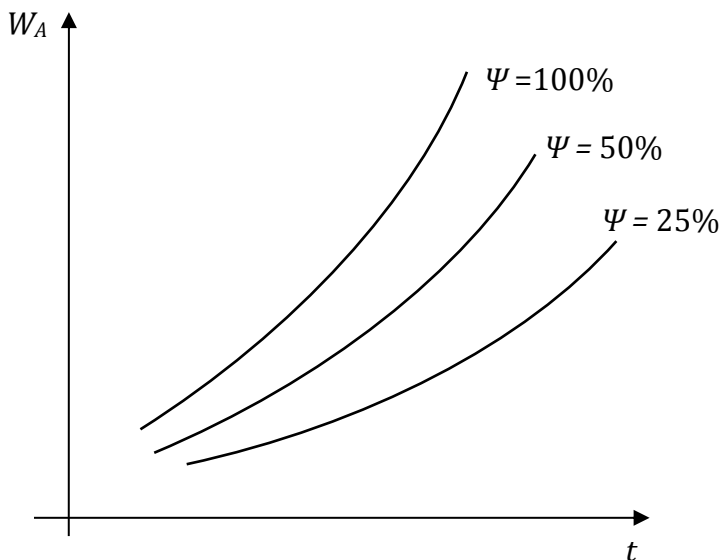
**Rys. I.3.** Zależność ciśnienia cząstkowego pary wodnej od temperatury i wilgotności względnej

Każda z linii  $\varphi = const$  dąży asymptotycznie do określonej temperatury, np. dla ciśnienia atmosferycznego linia  $\varphi = 100\%$  dąży do temperatury  $100^\circ\text{C}$  (na wykresach roboczych linie  $\varphi = const.$  są często ekstrapolowane, gdyż jest to wygodne przy obliczeniach).

Stosunek

$$\frac{W_A}{W_{An}} \cdot 100\%$$

bywa nazywany nasyceniem procentowym i oznaczany jako  $\Psi$ . Ponieważ  $P_{An} = f(t)$ , to na podstawie (I-7) i (I-15) można wyznaczyć zależność  $W_{An} = f(t)$  dla  $\Psi = 100\%$ , a następnie zbudować wykres  $W_A = f(t)$  – rys. I.4.



**Rys. I.4.** Zależność  $W_A = f(t, \Psi)$

Wykorzystując (I-7) i (I-15) można napisać:

$$\Psi = \frac{W_A}{W_{An}} = \frac{0,622 \frac{\varphi P_A}{P - \varphi P_A}}{0,622 \frac{P_A}{P - P_A}} \quad (\text{I-16})$$

i

$$\Psi = \frac{P - P_A}{P - \varphi P_A} \varphi \quad (\text{I-17})$$

Z (I-17) wynika, że dla  $\frac{P - P_A}{P - \varphi P_A} \rightarrow 1$ , tj. w przypadkach gdy  $P_A$  i  $\varphi P_A$  są małe, albo gdy  $P_A$  i  $\varphi P_A$  są sobie bliskie,  $\varphi = \Psi$ . Z tego względu na wykresach  $W_A = f(t)$  często podaje się tylko linie  $\varphi = const.$

Czasem używa się, a także podaje na wykresach roboczych, tzw. objętość jednostkową powietrza wilgotnego  $v_s$ . Oznacza ona sumaryczną objętość 1kg powietrza suchego wraz z  $W_A$  kg pary wodnej i bywa też nazywana objętością wilgotną. Oblicza się ją z równania:

$$v_s = 22,4 \left( \frac{1}{M_i} + \frac{W_A}{M_A} \right) \frac{T}{273}, \quad \frac{\text{m}^3}{\text{kg pow. suchego}} \quad (\text{I-18})$$

czyli

$$v_s = 22,4 \left( \frac{1}{29} + \frac{W_A}{18} \right) \frac{T}{273}, \quad (\text{I-19})$$

a dla powietrza całkowicie nasyconego, w danej temperaturze

$$v_{sn} = 22,4 \left( \frac{1}{29} + \frac{W_{An}}{18} \right) \frac{T}{273}. \quad (\text{I-20})$$

Znajomość  $v_s$  pozwala obliczyć całkowitą objętość  $V$  mieszaniny powietrza i zawartej w nim pary, jeśli znana jest masa powietrza suchego  $G_i$ , kg. Wtedy

$$V = G_i v_s. \quad (\text{I-21})$$

Gęstość powietrza wilgotnego  $\rho$  obliczymy z zależności (I-3) wstawiając (I-21)

$$\rho = \frac{G_A + G_i}{G_i v_s} = \frac{1 + W_A}{v_s}. \quad (\text{I-22})$$

Jeżeli nienasycone powietrze wilgotne, o parametrach odpowiadających punktowi  $A$  na rys. I.2, będziemy schładzać, proces będzie przebiegać wzdłuż linii  $AR$ , a powietrze będzie stawać się coraz bardziej wilgotne, aby w punkcie  $R$ , odpowiadającym temperaturze  $t_n$ , osiągnąć stan nasycenia. Temperaturę tę nazywamy temperaturą punktu rosy. Zjawisko powstawania rosy wykorzystuje się do pomiaru wilgotności powietrza metodą lusterkową. Wypolerowaną powierzchnię, umieszczoną w powietrzu, ochładza się i obserwuje moment pojawienia się mgły na powierzchni. Pomiar temperatury chłodzonej powierzchni w momencie pojawienia się rosy pozwoli, na podstawie tablic lub wykresu (rys. I.3), określić wilgotność względną powietrza.

Obliczmy wilgotność względną powietrza w temperaturze  $30^\circ\text{C}$ , gdy temperatura punktu rosy wynosi  $10^\circ\text{C}$ . Z tab. I-1 odczytamy:

$$(P_A)_{30^\circ\text{C}} = 0,424 \cdot 10^4 \text{ Pa},$$

$$(P_A)_{10^\circ\text{C}} = 0,123 \cdot 10^4 \text{ Pa}.$$

Pisząc dwukrotnie równanie (I.14), dla temperatury  $30^\circ\text{C}$  i wilgotności względnej  $\varphi$  oraz dla temperatury  $10^\circ\text{C}$  i  $\varphi = 1$ , otrzymamy:

$$\varphi = \frac{(P_A)_{10^\circ\text{C}}}{(P_A)_{30^\circ\text{C}}} = \frac{0,123 \cdot 10^4}{0,424 \cdot 10^4} = 0,29$$

Zatem w tych warunkach wilgotność względną powietrza wynosi 29%.

Istnieje wiele innych metod pomiaru wilgotności. Wykorzystują one zmianę różnych właściwości powietrza wraz ze zmianą wilgotności. Znane są również metody oparte na pomiarze wydłużenia się, pod wpływem wilgoci, niektórych materiałów włóknistych (np. higrometr włosowy). Popularna metoda psychrometryczna zostanie omówiona później.

Obliczenia cieplne procesów suszenia wymagają znajomości entalpii. Entalpię właściwą powietrza wilgotnego odnosimy do masy 1 kg powietrza suchego i oznaczamy  $i_s$  kJ/(kg powietrza suchego). Jest ona określana jako suma entalpii powietrza suchego  $i_i$  oraz entalpii zawartej w powietrzu pary:

$$i_s = i_i + W_A i_A . \quad (\text{I-23})$$

Entalpia powietrza suchego, w temperaturze  $t$  wynosi

$$i_i = c_{pi} t \quad (\text{I-24})$$

Jako poziom odniesienia dla pary zawartej w powietrzu przyjmuje się wodę w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ , a więc należy uwzględnić ciepło parowania wody w temperaturze  $0^\circ\text{C}$ . Tak więc

$$i_A = r_0 + c_{pA} t . \quad (\text{I-25})$$

Zatem

$$i_s = c_{pi} t + W_A (r_0 + c_{pA} t) . \quad (\text{I-26})$$

Podstawiając odpowiednie wartości  $c_{pi}$ ,  $r_0$ ,  $c_{pA}$  otrzymamy:

$$i_s = 1,006t + W_A (2500 + 1,86t) \frac{\text{kJ}}{\text{kg pow. suchego}} \quad ^* \quad (\text{I-27})$$

Równanie (I-26) można przedstawić w postaci:

$$i_s = (c_{pi} + c_{pA} W_A) t + r_0 W_A . \quad (\text{I-28})$$

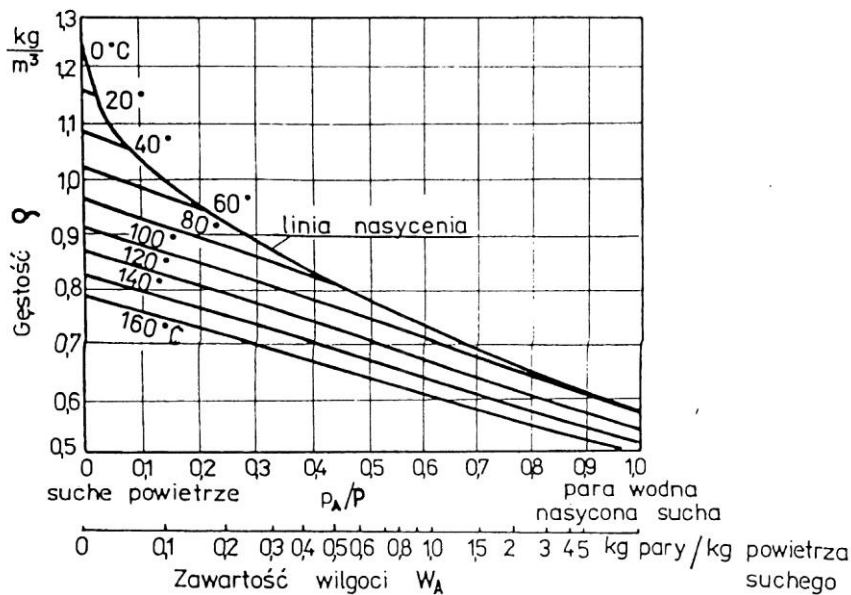
Wyrażenie w nawiasie ma charakter ciepła właściwego mieszaniny odniesionego do kg gazu suchego i bywa nazywane „ciepłem wilgotnym”, oznaczanym  $c_H$ :

$$c_H = c_{pi} + c_{pA} W_A . \quad (\text{I-29})$$

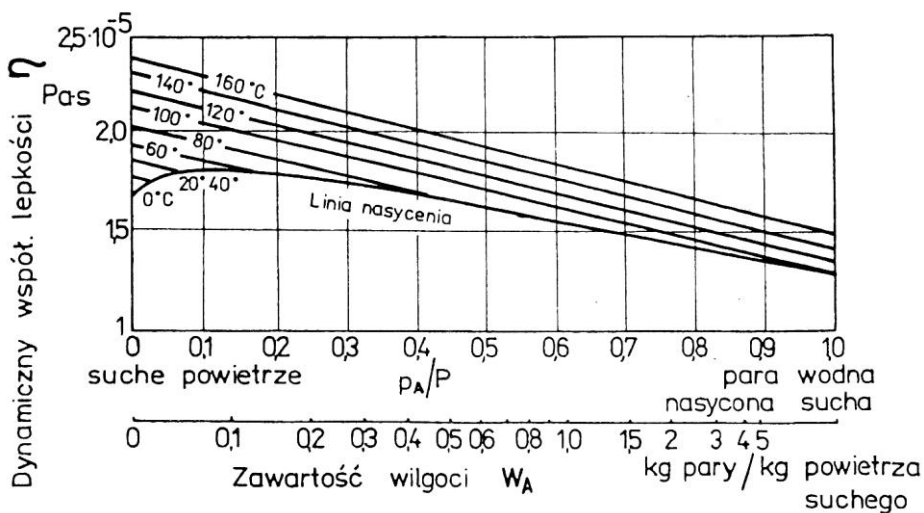
Właściwości powietrza wilgotnego można znaleźć w „*Tablicach do obliczeń procesowych*”. Tu, tytułem przykładu, podano wykresy pozwalające określić gęstość (rys. I.5) i lepkość (rys. I.6) powietrza wilgotnego.

---

<sup>\*</sup>) ponieważ różni autorzy przyjmują różniące się nieco wartości właściwości cieplnych, można spotkać w literaturze różne postacie równania (I-27)



Rys. I.5. Gęstość powietrza wilgotnego



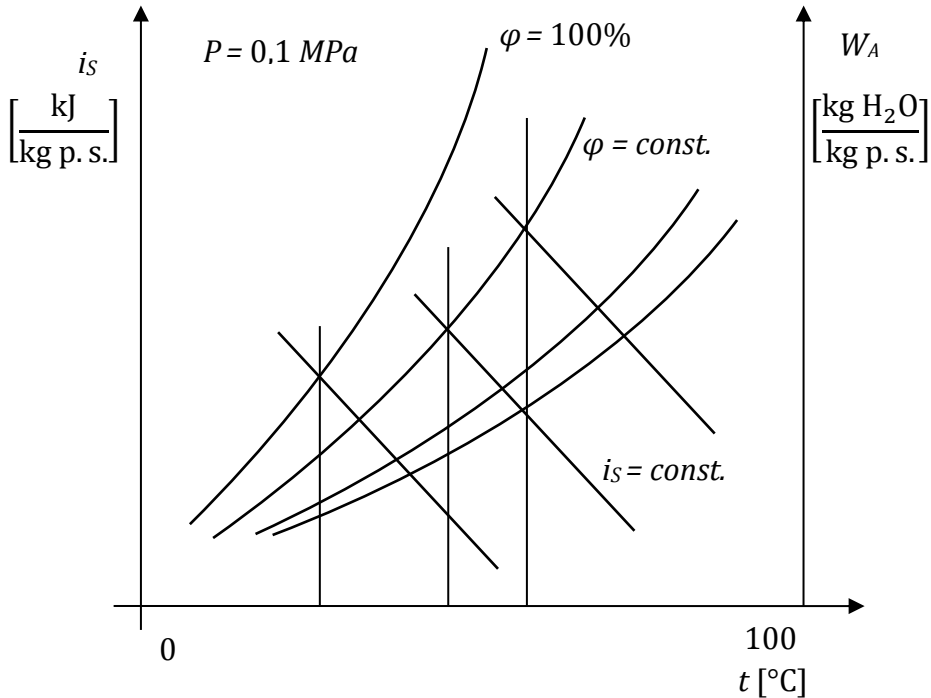
Rys. I.6. Lepkość powietrza wilgotnego

### I.2.2. Wykresy $(t - W_A)$ oraz $(i_s - W_A)$ dla powietrza wilgotnego

Zależności między omówionymi parametrami powietrza wilgotnego wygodnie jest przedstawić na wykresach, których opracowano kilka. Szczególną popularność zdobyły sobie wykres Gerbera ( $W_A - t$ ) – nazywany wykresem psychrometrycznym, oraz wykres Ramzina-Molliera ( $i_s - W_A$ ) – entalpowy.



Na wykresie Gerbera (rys. I.7 oraz *Tablice do obliczeń procesowych*), w układzie  $t$  na osi poziomej i  $W_A$  na osi pionowej, umieszczonej z prawej strony, wykreślono pęk linii krzywych  $\varphi = const$  oraz proste (co jest przybliżeniem)  $i_s = const$ . Warto zauważyć, że pochylenie tych linii ( $tg\beta = -\frac{c_w}{r}$ ) jest nieco zmienne. Na wykresie często podawane są również inne parametry powietrza wilgotnego, takie jak objętość wilgotna, temperatura mokrego termometru, ciepło wilgotne. Wykres  $t - W_A$  dobrze nadaje się do przedstawiania przemian powietrza wilgotnego, i znajduje szczególne zastosowanie przy rozwiązywaniu zagadnień związanych z klimatyzacją.

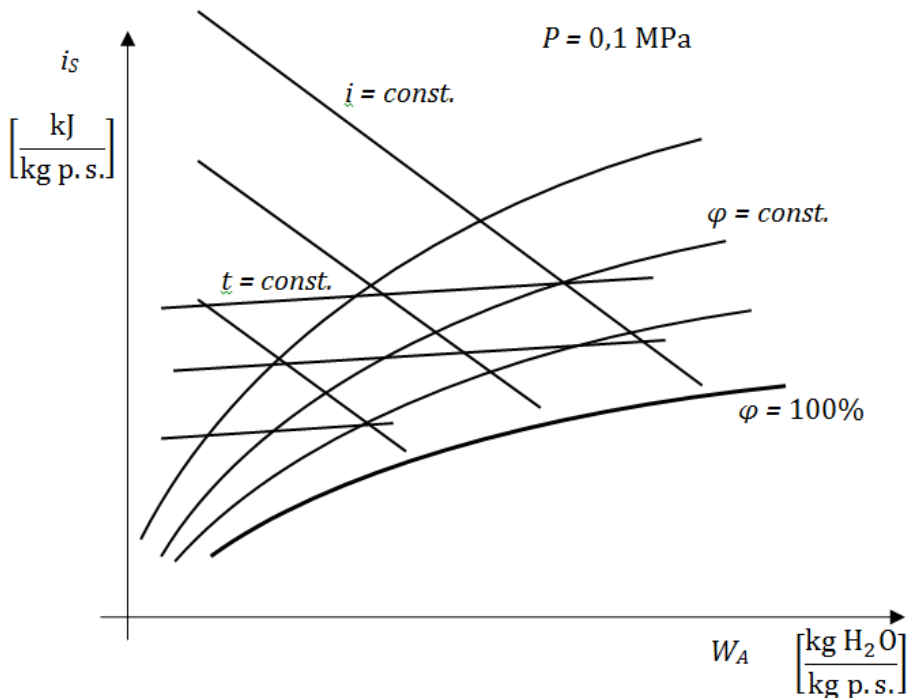


**Rys. I.7.** Wykres psychrometryczny  $W_A - t$  dla powietrza wilgotnego

Przy analizie procesów suszarniczych korzysta się chętnie z wykresu Ramzina-Molliera,  $i_s - W_A$  (rys. I.8 oraz *Tablice do obliczeń procesowych*). Wykres jest zbudowany w układzie współrzędnych ukośnokątnych ( $135^\circ$ ) i dlatego linie  $i_s = const$ . przebiegają pod tym kątem. Izotermi  $t = const$ . są liniami prostymi o zwiększającym się pochyleniu. Linia  $\varphi = 100\%$  dzieli cały obszar na dwie części. Powyżej tej linii woda w powietrzu jest parą przegrzaną, poniżej linii  $\varphi = 100\%$  woda występuje także w postaci mgły i obszar ten nie będzie omawiany jako nieinteresujący z punktu widzenia suszarnictwa.

Warto dodać, że przebieg linii  $\varphi = const$ ., na obu wykresach, wynika odpowiednio z zależności (I-15) i (I-13) i jest związany z wartością ciśnienia całkowitego. Dla ciśnienia atmosferycznego, dla izotermi  $t = 100^\circ\text{C}$ , występuje ich

załamaniem i przechodzą one w linie pionowe  $W_A = const.$  Niemniej, ze względów wygody obliczeniowej, na niektórych wykresach linie  $\varphi = const.$  są ekstrapolowane.



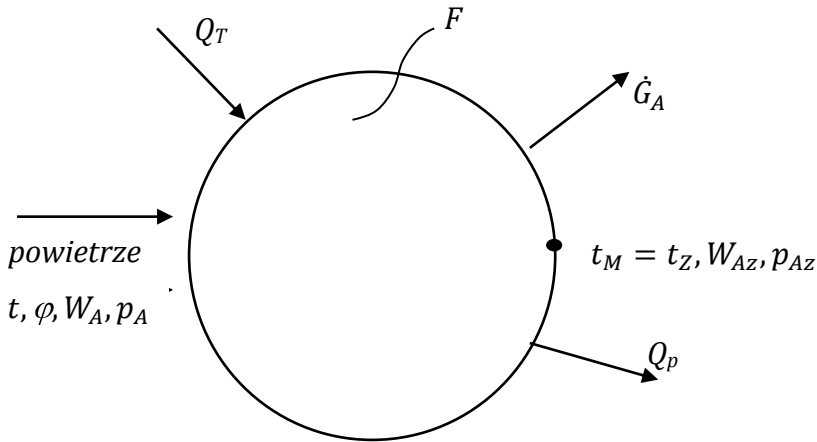
Rys. I.8. Wykres entalpowy  $i_s - W_A$  dla powietrza wilgotnego

### I.2.3. Podstawy psychrometrii

Jeśli w strumieniu powietrza, o wilgotności względnej mniejszej niż 100% ( $\varphi < 1$ ), płynącego ze znaczną prędkością, umieścimy dwa termometry, jeden zwykły, z suchą końcówką termometryczną i drugi „mokry”, z końcówką owiniętą np. gazą zwilżoną wodą, wtedy okaże się, że po pewnym czasie, temperatura wskazywana przez „mokry” termometr będzie wyraźnie niższa od temperatury wskazanej przez suchy termometr.

Temperaturę tę definiujemy jako temperaturę równowagi osiągniętą w wyniku odparowania małej ilości wody do dużej masy powietrza wilgotnego, a więc odparowana woda nie zmienia parametrów płynącego powietrza. Odparowanie wody odbywa się wyłącznie kosztem ciepła dostarczanego od strumienia powietrza.

Jako ilustrację tego procesu rozpatrzmy odparowanie małej porcji wody, o powierzchni  $F$ , umieszczonej w strumieniu powietrza o parametrach  $t$ ,  $\varphi$ ,  $W_A$ ,  $p_A$  (rys. I.9).



**Rys. I.9.** Oznaczenie do rozważań procesu psychrometrycznego

Na zwierciadle cieczy (p. część III) panuje równowaga i mamy  $t_z, W_{Az}, p_{Az}$ . W stanie równowagi można napisać, że ilość ciepła wnikającego od powietrza do wilgotnej powierzchni wynosi

$$Q_T = \alpha F(t - t_z)\tau . \quad (\text{I-30})$$

Koszttem tego ciepła odparuje pewna masa wody  $G_A$ .

$$G_A = \beta_A F \Delta \pi_A \tau . \quad (\text{I-31})$$

Moduł napędowy procesu w obecności inertów, przy użyciu ciśnień cząstkowych, wyniesie (p. część III)

$$\Delta \pi_A = \frac{p_{Az} - p_A}{p_{im}} = \frac{p_{Az}}{p_{im}} - \frac{p_A}{p_{im}} \quad (\text{I-32})$$

gdzie

$$p_{im} = \frac{p_i - p_{iz}}{\ln \frac{p_i}{p_{iz}}} \quad (\text{I-33})$$

przy czym  $p_i = P - p_A$  oraz  $p_{iz} = P - p_{Az}$ .

Zamieniając ciśnienie cząstkowe  $p_A$  na stosunki masowe  $W_A$  (p. część 3 *Notatek*) otrzymamy:

$$W_A = \frac{p_A M_A}{p_i M_i} \quad (\text{I-34})$$

i

$$W_{Az} = \frac{p_{Az} M_A}{p_{iz} M_i} \quad (\text{I-35})$$

a więc:

$$\Delta W_A = W_{Az} - W_A = \frac{M_A}{M_i} \left( \frac{p_{Az}}{p_{iz}} - \frac{p_A}{p_i} \right) \quad (\text{I-36})$$

Przy małych stężeniach pary, można przyjąć, że  $p_{iz} \approx p_i \approx p_{im}$ , a zatem wyrażenie w nawiasie w równaniu (I-36) jest zbliżone do równania (I-32) i można użyć przybliżenia:

$$\Delta W_A = \frac{M_i}{M_A} \Delta \pi_A \quad (\text{I-37})$$

i

$$\Delta \pi_A = \frac{M_A}{M_i} \Delta W_A \quad (\text{I-38})$$

Dla powietrza i pary wodnej  $\frac{M_i}{M_A} = \frac{29}{18} = 1,61$ , zatem

$$\Delta \pi_A = 1,61 \Delta W_A \quad (\text{I-39})$$

i równanie (I-31) przejdzie w:

$$G_A = 1,61 \beta_A F \Delta W_A \tau, \quad (\text{I-40})$$

a jeśli użyjemy podstawienia

$$k = 1,61 \beta_A = \beta_A \frac{M_i}{M_A} \quad (\text{I-41})$$

to

$$G_A = k F (W_{Az} - W_A) \tau. \quad (\text{I-42})$$

Ciepło  $Q_p$  potrzebne do odparowania tej masy wody wyniesie:

$$Q_p = G_A r_{Az} = k r_{Az} F (W_{Az} - W_A) \tau. \quad (\text{I-43})$$

Jeśli założymy proces adiabatyczny, tzn. odbywający się bez dopływu ciepła z zewnątrz, a odparowanie wody następuje tylko kosztem ciepła dostarczonego przez gaz, to  $Q_T = Q_p$  i wykorzystując (I-30) i (I-43) otrzymamy:

$$\alpha(t - t_z) = k r_{Az} (W_{Az} - W_A) \quad (\text{I-44})$$

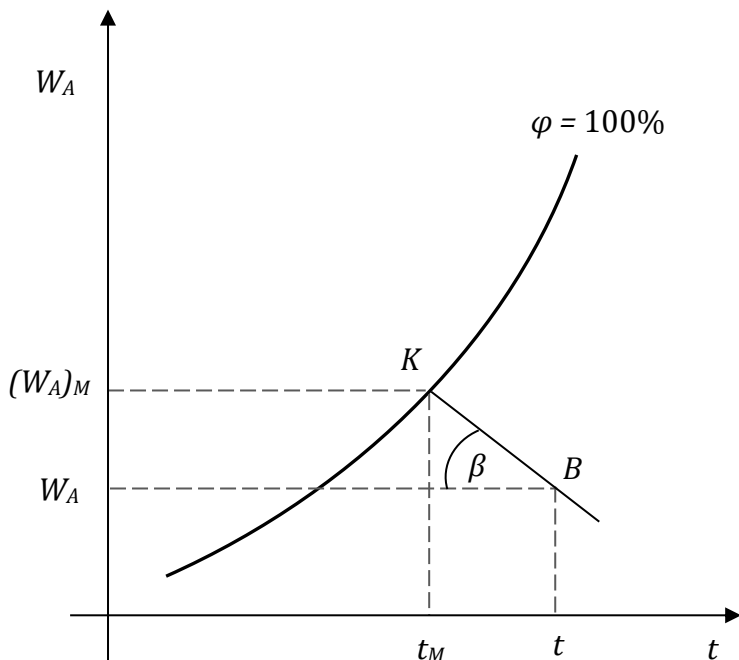
i

$$\frac{W_{Az} - W_A}{t - t_z} = \frac{\alpha}{k r_{Az}} \quad (\text{I-45})$$

Przy dużej masie powietrza, gdy  $t = const.$  i  $W_A = const.$ , będziemy mieli do czynienia z temperaturą mokrego termometru  $t_M$  i można przyjąć, że  $t_z = t_M$ ,  $W_A = (W_A)_M$ ,  $r_{Az} = (r_A)_M$ , a równanie (I-45) przejdzie w:

$$\frac{(W_A)_M - W_A}{t - t_M} = \frac{\alpha}{k (r_A)_M}. \quad (\text{I-46})$$

Równanie (I-46) jest wykorzystywane do wyznaczania wilgotności gazu przy znajomości temperatury wskazanej przez termometry suche i mokry. Ilustrację graficzną postępowania pokazano na rys. I.9.



Rys. I.10. Wyznaczanie wilgotności powietrza metodą psychrometryczną

Na wykresie psychrometrycznym  $W_A - t$ , znajdujemy punkt  $K$ , leżący na linii  $\varphi = 100\%$ , odpowiadający temperaturze mokrego termometru –  $t_M$ . Przez ten punkt kreślimy prostą pod kątem  $\beta$ , dla którego  $\operatorname{tg} \beta = \frac{\alpha}{k(r_A)_M}$ , aż do przecięcia się z rzędną odpowiadającą temperaturze  $t$ , wskazanej przez termometr suchy – punkt  $B$ . Dla punktu  $B$  odczytujemy wartość  $W_A$ , co pozwoli znaleźć pozostałe parametry powietrza wilgotnego.

Na podanej zasadzie opracowano odpowiednie wzory obliczeniowe, m. in. znany jest wzór Sprunga oraz tablice przeliczeniowe, dostarczane przez producentów razem z psychrometrami.

Występujące w równaniu (I-46) wartości współczynników wnikania ciepła i masy, można obliczyć ze znanych równań typu:

$$Nu_u = C Re^A Pr^B \quad (\text{I-47})$$

$$Sh = C Re^A Sc^B \quad (\text{I-48})$$

Na podstawie analogii transportu ciepła i masy, można przyjąć równość stałych i wykładników w obu równaniach. Ponadto wykazano, że w przypadku parowania wody do strumienia powietrza

$$\frac{\alpha}{k} = c_H \quad (\text{I-49})$$

gdzie  $c_H$  jest „ciepłem wilgotnym” – r. (I-29). Zależność (I-49) bywa nazywana prawem Lewisa. Dla innych cieczy obowiązuje

$$\frac{\alpha}{k} = c_H \left( \frac{Sc}{Pr} \right)^B \quad (\text{I-50})$$

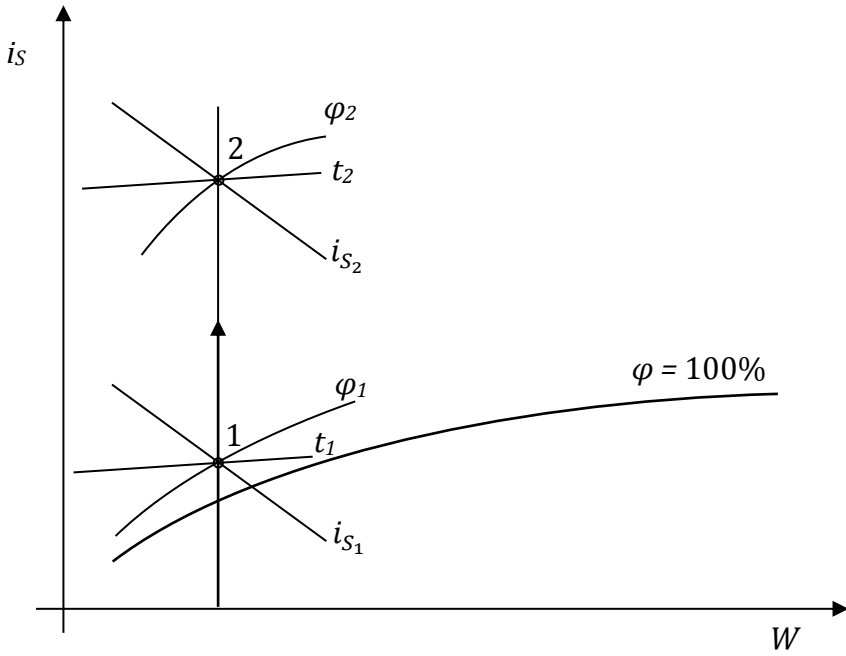
Wykorzystując (I-49), równanie (I-46) przyjmuje postać:

$$\frac{(W_A)_M - W_A}{t - t_M} = \frac{c_H}{(r_A)_M} \quad (\text{I-51})$$

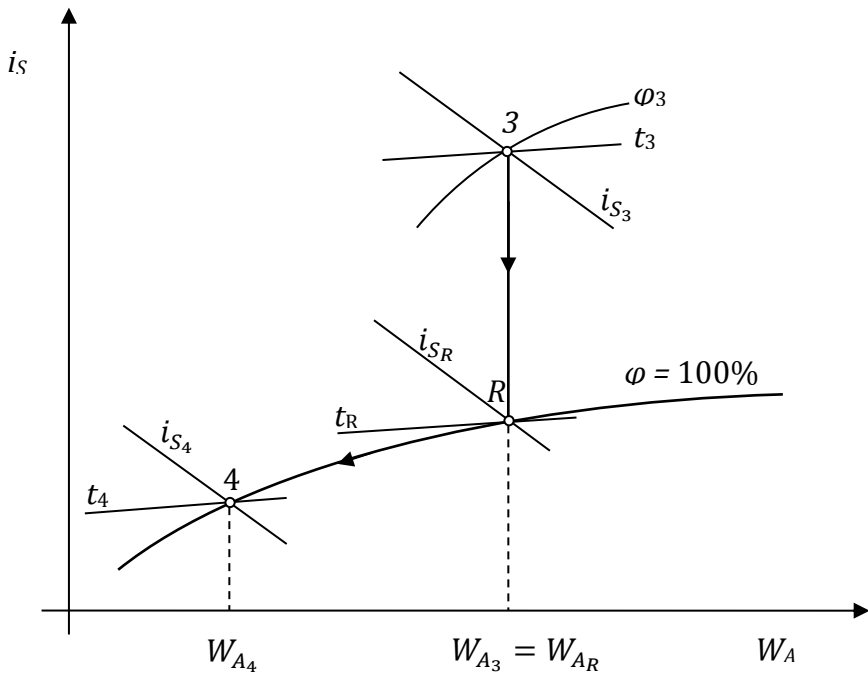
#### I.2.4. Przemiany powietrza wilgotnego

Przemiany powietrza wilgotnego dogodnie jest przedstawiać na wykresie  $i_s - W_A$ . Ogrzewanie powietrza wilgotnego jest procesem stosowanym praktycznie we wszystkich suszarkach. Jeśli powietrze o temperaturze  $t_1$  i parametrach odpowiadających punktowi 1 ( $\varphi_1, W_{A1}, i_{s1}$ ) – rys. I.11 – zostanie podgrzane w wymienniku ciepła do temperatury  $t_2$ , jego wilgotność względna zmniejszy się do  $\varphi_2$ , entalpia wzrośnie do  $i_{s2}$ , a wilgotność  $W_{A2}$  pozostanie niezmienną, bowiem podczas podgrzewania zawartość pary wodnej w powietrzu nie zmienia się. Proces podgrzewania ilustruje zatem linia pionowa  $W_A = \text{const}$ .

Chłodzenie powietrza wilgotnego należy rozpatrzeć w dwóch zakresach. Pierwszy zakres to chłodzenie od temperatury  $t_3$  (rys. I.12) do temperatury punktu rosy  $t_R$ , zwany czasem „chłodzeniem suchym”. W zakresie tym zwiększa się wilgotność względna  $\varphi$ , w skrajnym przypadku do 100%, i spada entalpia  $i_s$ , a zawartość wilgoci  $W_A$  powstaje niezmienną. Na wykresie (rys. I.12) proces ten przedstawia linia pionowa 3 – R. Po osiągnięciu stanu nasycenia, dalsze obniżanie temperatury, np. do  $t_4$  powoduje wykraplanie się wody zawartej w powietrzu, a proces przebiega wzdłuż linii  $\varphi = 100\%$ . Zakres ten to tzw. „chłodzenie mokre”. Powietrze, mimo że pozostaje nasycone, ulega osuszeniu, gdyż  $W_A$  zmniejsza się z  $W_{A3} = W_{AR}$  do  $W_{A4}$ . Proces ten bywa stosowany w suszarkach z cyrkulacją.



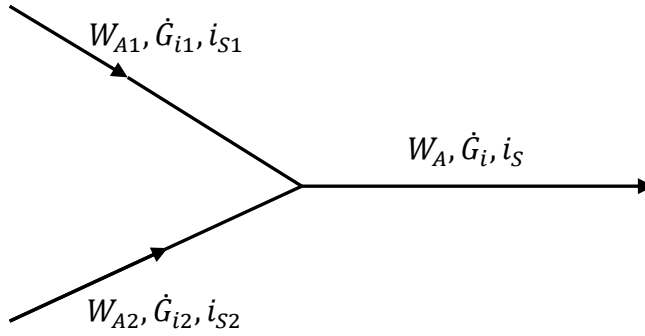
Rys. I.11. Ogrzewanie powietrza wilgotnego



Rys. I.12. Chłodzenie powietrza wilgotnego







**Rys. I.14.** Mieszanie dwóch strumieni powietrza wilgotnego

Bilans masowy przedstawia się następująco:

$$\dot{G}_{i1}W_{A1} + \dot{G}_{i2}W_{A2} = \dot{G}_iW_A, \quad (\text{I-52})$$

a bilans cieplny

$$\dot{G}_{i1}i_{S1} + \dot{G}_{i2}i_{S2} = \dot{G}_ii_S, \quad (\text{I-53})$$

gdzie

$$\dot{G}_i = \dot{G}_{i1} + \dot{G}_{i2}. \quad (\text{I-54})$$

Oznaczając

$$\frac{\dot{G}_{i2}}{\dot{G}_{i1}} = n \quad (\text{I-55})$$

otrzymamy:

$$\dot{G}_{i1}W_{A1} + n\dot{G}_{i1}W_{A2} = (\dot{G}_{i1} + n\dot{G}_{i1})W_A \quad (\text{I-56})$$

oraz

$$\dot{G}_{i1}i_{S1} + n\dot{G}_{i1}i_{S2} = (\dot{G}_{i1} + n\dot{G}_{i1})i_S, \quad (\text{I-57})$$

czyli

$$W_{A1} + nW_{A2} = W_A(1 + n) = W_A + nW_A \quad (\text{I-58})$$

i

$$i_{S1} + ni_{S2} = i_S(1 + n) = i_S + ni_S. \quad (\text{I-59})$$

Stąd:

$$W_{A1} - W_A = n(W_A - W_{A2}) \quad (\text{I-60})$$

i

$$i_{S1} - i_S = n(i_S - i_{S2}). \quad (\text{I-61})$$

Dzieląc te równania przez siebie otrzymamy

$$\frac{W_{A1} - W_A}{W_A - W_{A2}} = \frac{i_{S1} - i_S}{i_S - i_{S2}} = n \quad (\text{I-62})$$

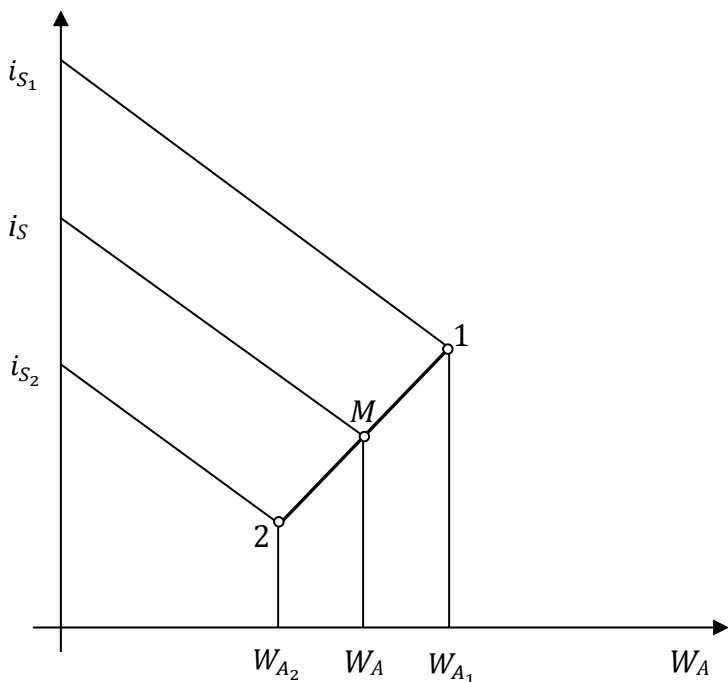
Z relacji geometrycznych (rys. I.15) wynika, że zależność (I-62) będzie spełniona, gdy punkt  $M$ , przedstawiający stan powietrza po zmieszaniu dwóch strumieni, będzie leżał na prostej łączącej punkty 1 i 2.

Położenie punktu  $M$  wynika z równań (I-52) i (I-54)

$$W_A = \frac{\dot{G}_{i1}W_{A1} + \dot{G}_{i2}W_{A2}}{\dot{G}_{i1} + \dot{G}_{i2}} \quad (\text{I-63})$$

oraz z (I-53) i (I-54)

$$i_S = \frac{\dot{G}_{i1}i_{S1} + \dot{G}_{i2}i_{S2}}{\dot{G}_{i1} + \dot{G}_{i2}} \quad (\text{I-64})$$



**Rys. I.15.** Parametry powietrza wilgotnego po zmieszaniu dwóch strumieni

### I.3. Kinetyka suszenia

Pod pojęciem kinetyka suszenia rozumie się opis zjawisk towarzyszących usuwaniu wilgoci z ciała stałego. Głównie interesuje nas zmienność wilgotności materiału, szybkość procesu, zmiana temperatury ciała suszonego i zmiana parametrów czynnika suszącego.

#### I.3.1. Materiały wilgotne

Rozpatrując proces suszenia jako usuwanie cieczy z ciała stałego, należy zauważyć, że będzie on przebiegać w różny sposób zależnie od postaci ciała stałego jak i sposobu związania cieczy. Inaczej będzie schnąć pokryta wodą płyta stalowa, inaczej cegła, a jeszcze inaczej jabłka. Tak więc, można wyróżnić ciała nieporowate, np. ziarna piasku w złożu, w którym ciecz znajduje się w prze-

strzeniach międzyziarnowych. Mogą być ciała porowate – typu cegła, gdzie większość cieczy znajduje się wewnątrz ciała stałego. Osobną grupę stanowią ciała koloidalne – typu żelatyny, ulegające podczas suszenia znacznym odkształceniom, oraz ciała biologiczne czynne, w których ciecz znajduje się głównie wewnątrz komórek.

Ciecz usuwana podczas suszenia z ciała stałego może być z nim związana chemicznie i jest to związanie najtrwalsze (np. gips  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) lub fizykochemicznie i będą to wiązania typu osmotycznego lub adsorpcyjnego, a siły tych wiązań są znacznie mniejsze niż w przypadku poprzednim. Najłatwiej jest usunąć ciecz związaną fizycznie, dzięki siłom adhezji (przyleganie cząstek cieczy do powierzchni ciała stałego).

Podczas suszenia, w materiale suszonym pojawia się gradient wilgotności, który powoduje, że ciecz jest transportowana z wnętrza materiału ku powierzchni. Transport wilgoci w materiale jest bardzo złożony i trudny do opisan.

Zawartość cieczy w materiale określa wilgotność względna

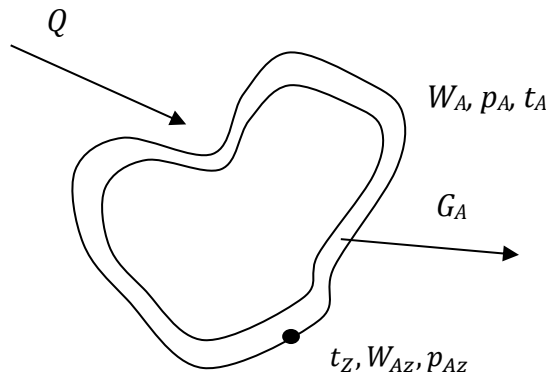
$$\bar{Z}_A = \frac{G_A}{G_S + G_A} \frac{\text{kg cieczy}}{\text{kg materiału wilgotnego}} \quad (\text{I-65})$$

gdzie  $G_A$  oznacza masę cieczy, a  $G_S$  masę materiału suchego. Częściej stosowana jest wilgotność bezwzględna,

$$Z_A = \frac{G_A}{G_S} \frac{\text{kg cieczy}}{\text{kg materiału suchego}} \quad (\text{I-66})$$

czasem wyrażana w procentach (wilgotność bezwzględna czasem bywa nazywana wilgotnością właściwą bądź zawartością wilgoci).

Podczas kontaktu gazu z materiałem wilgotnym następuje ruch ciepła i masy (rys. I.16). Temperatura gazu wynosi  $t_A$ , ciśnienie cząstkowe pary cieczy w gazie wynosi  $p_A$ , a wilgotność gazu  $W_A$ . Na zwierciadle cieczy pokrywającej materiał suszony panują warunki:  $p_{AZ}, t_Z, W_{AZ}$ .



**Rys. I.16.** Oznaczenia do rozpatrywania procesu suszenia

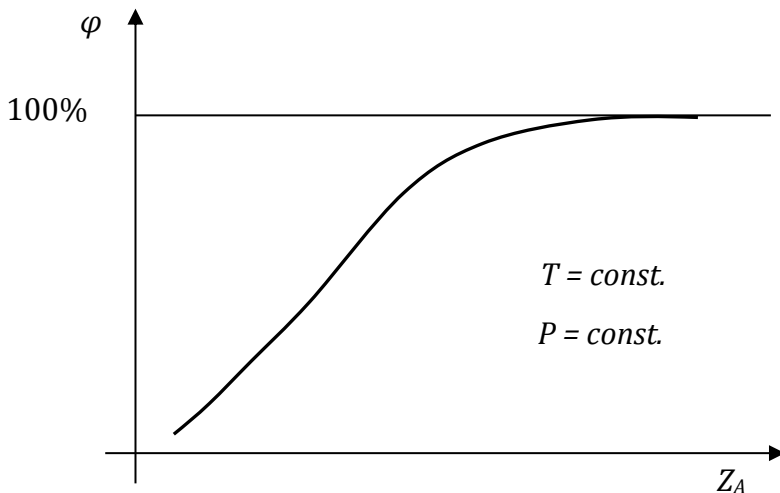
Jeśli  $p_{Az} > p_A$  następuje desorpcja wilgoci i ruch masy odbywa się w kierunku jak na rys. I.16. Odparowanie wilgoci będzie zachodzić do momentu osiągnięcia przez układ stanu równowagi, kiedy  $p_A = p_{Az}$ .

W przypadku gdy  $p_{Az} < p_A$  następuje sorpcja wilgoci i materiał będzie nawilżany aż do osiągnięcia stanu równowagi ( $p_{Az} = p_A$ ).

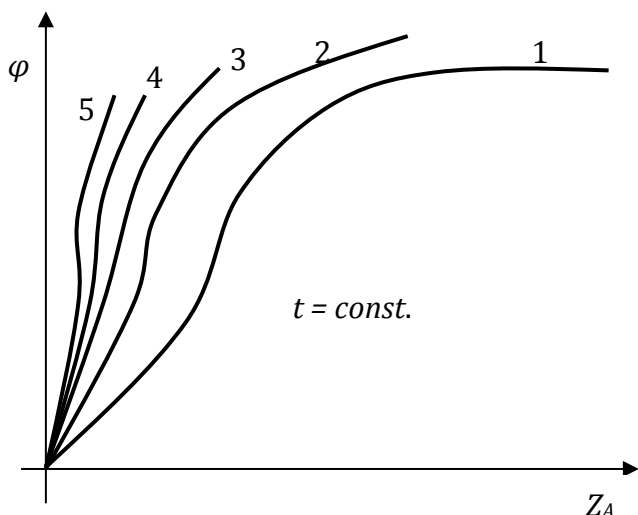
Równowaga suszarnicza podaje zależność między zawartością cieczy w ciele stałym a równowagowym stężeniem pary tej cieczy w gazie.

W procesach przemysłowych spotyka się różne ciała stałe, z których usuwane są różne ciecze i stosowane są różne gazy jako czynniki suszące, niemniej najczęstszym przypadkiem jest usuwanie z ciała stałego wody za pomocą powietrza i w dalszej części rozważania będą dotyczyły tego przypadku. Woda w ciele stałym i para wodna w powietrzu są czynnikami aktywnymi (A), suche powietrze i ciało stałe są składnikami inertywnymi (i).

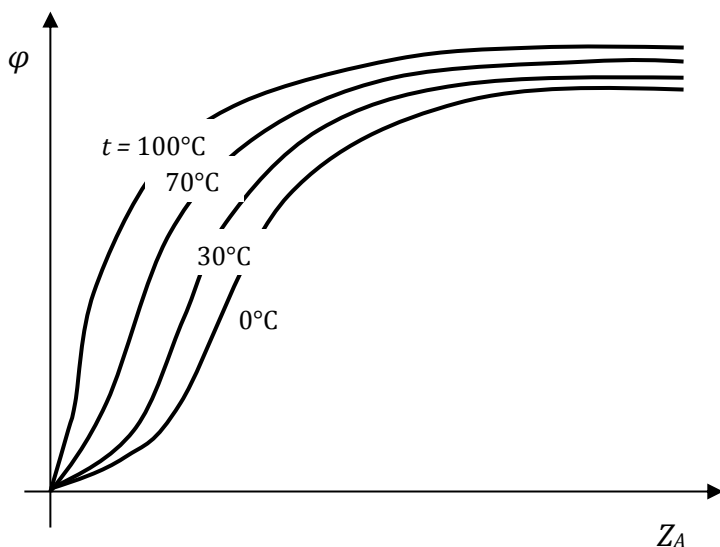
Kontaktując materiał wilgotny z powietrzem o określonych parametrach ( $t$ ,  $P$ ,  $\varphi$ ) przez długi czas, osiągnięty zostanie stan równowagi. Zmieniając wilgotność powietrza można wyznaczyć kolejne stany równowagi i wykreślić linię równowagi (rys. I.17), zwaną izotermą równowagi suszarniczej. Dla różnych materiałów izotermy równowagi będą miały różny przebieg (rys. I.18). Charakter wpływu temperatury na przebieg izoterm równowagi suszarniczej ziemniaków pokazuje rys. I.19.



**Rys. I.17.** Izoterma równowagi suszarniczej



**Rys. I.18.** Izotermy suszarnicze dla różnych materiałów 1 – ziemniaki, 2 – drewno bukowe, 3 – papier, 4 – poliamid, 5 – mydło

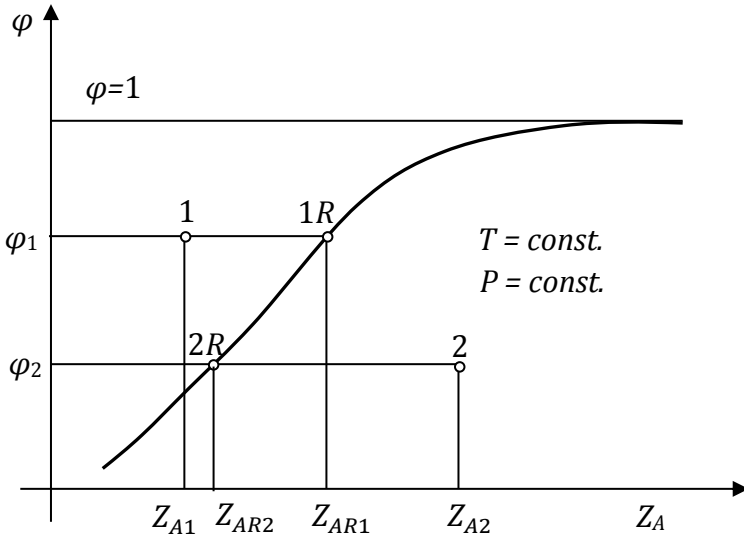


**Rys. I.19.** Wpływ temperatury na położenie izoterm równowagi suszarniczej ziemniaków

Z rysunku I.19 widać, że wilgotność równowagowa wzrasta zarówno ze wzrostem wilgotności powietrza jak i z obniżeniem temperatury.

Zjawiska zachodzące podczas kontaktowania wilgotnego ciała stałego z powietrzem zilustrowano na rys. I.20. Jeżeli powietrze o wilgotności  $\varphi_1$  skontaktu-

jemy z materiałem o wilgotności  $Z_{A1}$  (punkt 1), to zamiast suszenia nastąpi sorpcja wilgoci, aż do stanu 1R. Podczas kontaktu materiału z powietrzem o parametrach punktu 2, nastąpi suszenie materiału aż do osiągnięcia wilgotności równowagowej  $Z_{AR2}$ . Obszar znajdujący się pod izotermą równowagi jest obszarem suszenia. Odcinek 2-2R reprezentuje wilgoć, która może być usunięta z ciała stałego podczas suszenia. Z rys. I.20 widać, że czym suchsze powietrze (niższa wartość  $\varphi$ ) zostanie użyte do suszenia, tym bardziej można osuszyć materiał. W tabeli I.2 podano wartości wilgotności równowagowej różnych materiałów.



Rys. I.20. Ilustracja procesów suszarniczych

Tabela I.2

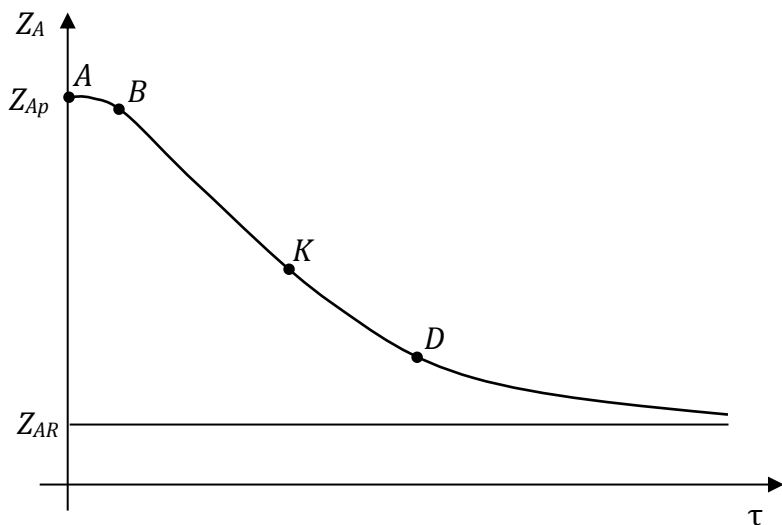
Wilgotność równowagowa (w procentach) różnych materiałów

Wilgotność względna powietrza, $\varphi$	Papier gazetowy	Wata szklana	Gлина	Drewno sosnowe	Bawełna surowa	Wełna naturalna	Cegła czerwona	Płótno lniane	Węgiel kamienny
0,1	2,05	-	1,7	-	2,80	4,70	-	1,75	-
0,3	4,05	0,09	3,0	-	4,70	8,9	-	3,80	6,40
0,5	5,40	0,17	4,0	4,80	6,50	12,8	0,15	5,30	9,20
0,7	7,20	0,23	6,0	6,65	10,70	17,20	0,30	7,10	13,0
0,9	10,70	0,40	10,0	10,4	-	23,4	0,64	10,35	-

### I.3.2. Krzywe suszenia i prędkość suszenia

Usuwanie wilgoci z materiału suszonego jest zjawiskiem złożonym, zależnym od sposobu związania cieczy z ciałem stałym oraz rodzaju i struktury materiału, a także od parametrów czynnika suszącego. Z tego względu bardzo trudno jest opisać proces suszenia bez wykonania odpowiednich doświadczeń. Polegają one na przeprowadzeniu suszenia w suszarce laboratoryjnej.

Notując ubytek masy wilgotnego ciała stałego  $G = G_A + G_S$ , w czasie suszenia i znając masę materiału suchego  $G_S$ , można wyznaczyć ubytek wody w czasie i w dalszej kolejności zmianę wilgotności bezwzględnej ciała  $Z_A$  (równanie I-66). Pokazana na rys. I.21 zależność  $Z_A = f(\tau)$  nazywa się krzywą suszenia.



Rys. I.21. Krzywa suszenia

Z wykresu widać, że po krótkim czasie (A-B), w którym materiał nagrzewa się do temperatury odpowiadającej warunkom panującym w suszarce, rozpoczyna się okres jednostajnego zmniejszenia się wilgotności materiału suszonego, co obrazuje liniowa zmiana  $Z_A$  – odcinek B-K. Warto zauważyć, że czas odpowiadający zmianie wilgotności od początkowej ( $Z_{Ap}$ , punkt A) do punktu B, jest bardzo krótki i bywa pomijany w obliczeniach projektowych, a może być ewentualnie uwzględniony w odpowiednio przyjętej rezerwie.

Załamaniem się linii prostej w punkcie K można interpretować jako moment pojawienia się pierwszej „suchej plamy” na powierzchni materiału suszonego. Punkt ten nazywamy krytycznym, a odpowiadająca mu zawartość wilgoci  $Z_{Akr}$  jest do znalezienia w literaturze (*Tablice do obliczeń procesowych*). Kilka wartości  $Z_{Akr}$  podano w tabeli I.3.

Tabela I.3

Krytyczna zawartość wilgoci  $Z_{Akr}, \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg mat. suchego}}$

Materiał	Grubość warstwy, cm	$Z_{Akr} \cdot 10^2$
Cegła	1,6	14
Drewno topolowe	0,42	120
Papier gazetowy	–	60
Piasek morski	0,63	3
Skóra podeszwowa	0,63	90
Włna	–	31

Począwszy od punktu K zmiany wilgotności stają się wolniejsze, co wynika ze zmniejszania się powierzchni zwilżonej, z której następuje odparowanie. Po przekroczeniu punktu D, kiedy znika ostatnia „mokra plama”, o prędkości procesu decyduje dyfuzyjny transport wilgoci z wnętrza materiału ku powierzchni. Zmiany  $Z_A$  są coraz wolniejsze, a krzywa zbliża się asymptotycznie do wartości równowagowej  $Z_{AR}$ .

Omówiony wykres, pokazany na rys. I.21, dotyczy konkretnej próbki materiału. Odnosząc zmianę ubytku wilgoci ciała suszonego w czasie do jego powierzchni  $F$  i masy suchego ciała stałego  $G_S$ , otrzymamy prędkość suszenia, zwaną też odparowaniem jednostkowym

$$\dot{g}_A = - \frac{G_S dZ_A}{F d\tau} \frac{\text{kg A}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \quad (\text{I-67})$$

a ponieważ ubytek wody w materiale  $-G_S dZ_A$  jest równy masie powstałej pary  $dG_A$ , prędkość suszenia można zapisać jako

$$\dot{g}_A = \frac{dG_A}{F d\tau} \frac{\text{kg A}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \quad (\text{I-68})$$

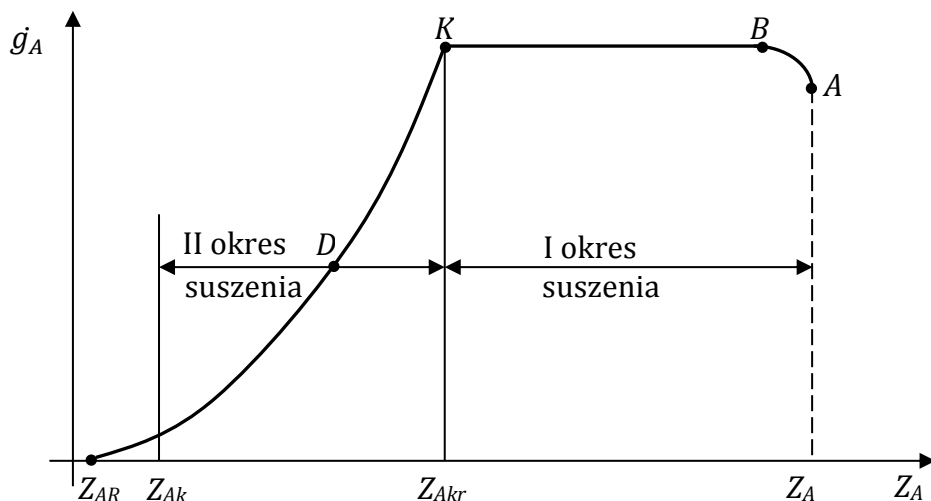
$\dot{g}_A$  jest zatem gęstością strumienia masy wilgoci odparowanej z ciała stałego.

W niektórych przypadkach określenie powierzchni ciała stałego jest trudne i bywa stosowana „objętościowa” prędkość suszenia:

$$\dot{g}_{Av} = \frac{dG_A}{V d\tau} \frac{\text{kg A}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \quad (\text{I-69})$$

Odpowiednie przeliczenie danych z krzywej suszenia pozwala wykreślić krzywą prędkości suszenia – rys. I.22. Przedstawiony wykres jest wyidealizowany, w rzeczywistości przebieg krzywej suszenia może być inny w zależności od rodzaju materiału, grubości warstwy i parametrów suszenia, niemniej można na nim dobrze prześledzić proces suszenia.

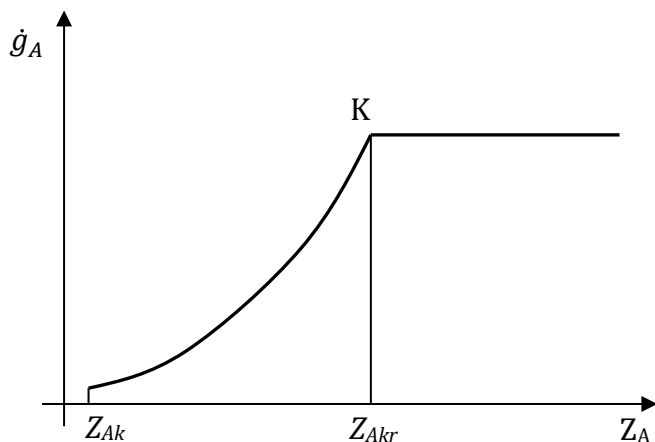




Rys. I.22. Krzywa prędkości suszenia

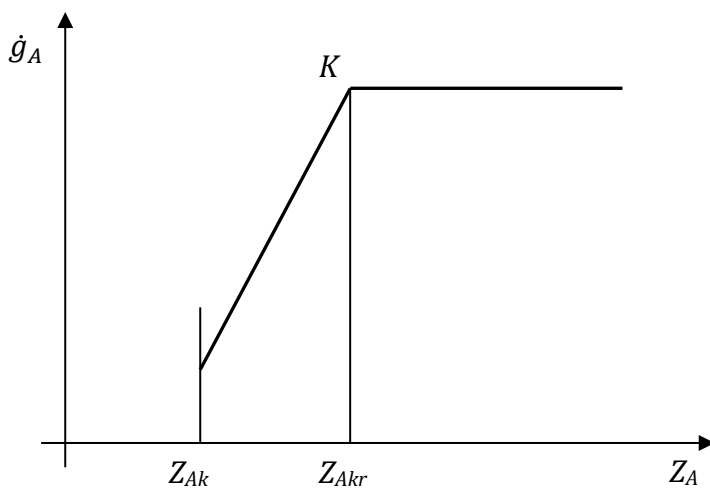
Po początkowym okresie (odcinek A-B) nagrzewania się materiału do warunków panujących w suszarce, następuje okres stałej prędkości suszenia, zwany często „pierwszym okresem suszenia”. W punkcie K, gdy pojawi się pierwsza „sucha plama”, rozpoczyna się okres zwolnionego suszenia (tzw. drugi okres suszenia). Na rys. I.22 podzielono go na dwie części. W pierwszej K-D o zmniejszaniu się prędkości suszenia decyduje, w głównej mierze, zmniejszanie się, na skutek wysychania, powierzchni odparowania. Można przyjąć, że w punkcie D znikła ostatnia „mokra plama” i dalsze odparowanie następuje w wyniku transportu wilgoci z wnętrza materiału ku powierzchni. Kształt krzywej prędkości suszenia zależy od struktury ciała stałego i sposobu związania wilgoci. Proces ustaje ( $\dot{g}_A = 0$ ) po osiągnięciu stanu równowagi ( $Z_{AR}$ ). W praktyce suszenie prowadzi się na ogół do osiągnięcia wymaganej końcowej wilgotności  $Z_{Ak}$ .

Krzywe suszenia mogą przybierać różne kształty np. przy suszeniu gładkich i dużych ziaren powierzchnia może szybko wysychać, a transport wilgoci z głębi ziaren ku powierzchni może być utrudniony i wykres przyjmie kształt jak na rys. I.23.

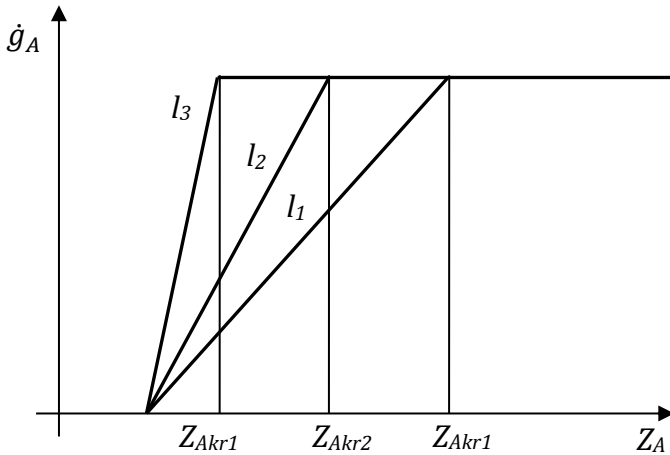


**Rys. I.23.** Prędkość suszenia dużych, gładkich ziaren

Przy cienkiej warstwie materiału o dużej porowatości może zaniknąć faza kontrolowana przez dyfuzję – rys. I.24. Wyraźnie na przebieg procesu suszenia wpływa grubość warstwy materiału (rys. I.25).

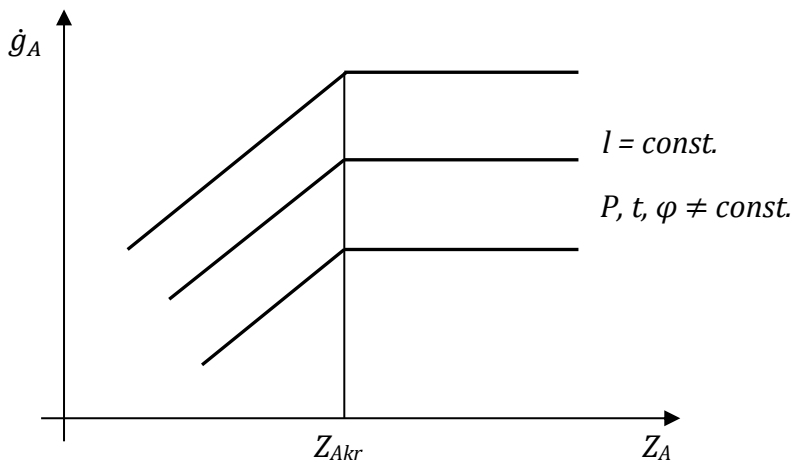


**Rys. I.24.** Suszenie cienkiej warstwy materiału o dużej porowatości



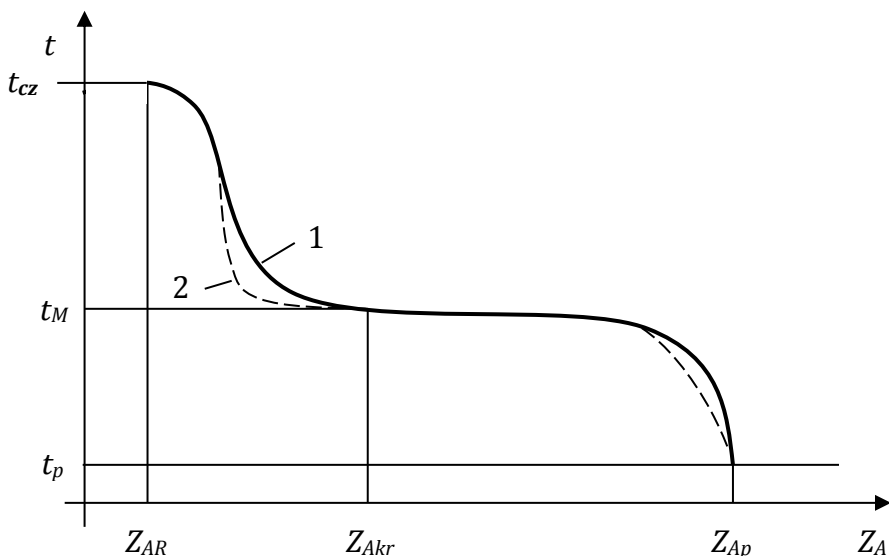
**Rys. I.25.** Suszenie piasku w warstwach o różnej grubości  $l_1 > l_2 > l_3$

Oczywiście, inaczej będzie przebiegać suszenie materiału ułożonego na tacach przy równoległym przepływie powietrza suszącego, a inaczej przy przedmuchiwaniu warstwy. Przy suszeniu tego samego materiału, w warstwach o tej samej grubości, zmiana parametrów powietrza suszącego zmieni położenie krzywych prędkości suszenia, ale wartość wilgotności krytycznej  $Z_{Akr}$  pozostanie mniej więcej stała – rys. I.26.



**Rys. I.26.** Zmiana prędkości suszenia przy zmianie parametrów czynnika suszącego

Ciekawych informacji o przebiegu procesu suszenia dają krzywe temperaturowe, podające zależności temperatury na powierzchni i wewnątrz ciała suszonego od wilgotności materiału – rys. I.27.



**Rys. I.27.** Krzywe temperaturowe podczas suszenia: 1-temperatura na powierzchni, 2-temperatura wewnątrz materiału

W początkowym okresie suszenia temperatura na powierzchni materiału wilgotnego (krzywa 1), szybko wzrasta od temperatury początkowej  $t_p$  do temperatury odparowującej cieczy, a więc do temperatury mokrego termometru  $t_M$  i na tym poziomie pozostaje dopóty, dopóki powierzchnia materiału jest mokra, a więc do wilgotności  $Z_{Akr}$ . W miarę wysychania materiału temperatura na powierzchni wzrasta aby przy wilgotności równowagowej  $Z_{AR}$  osiągnąć temperaturę czynnika suszącego  $t_{cz}$ .

Temperatura wewnątrz materiału (linia 2 na rys. I.27), w początkowym okresie wzrasta wolniej i później niż powierzchnia osiąga temperaturę mokrego termometru. W pierwszym okresie suszenia, do wilgotności  $Z_{Akr}$  obie krzywe pokrywają się, tzn. że przy stałej prędkości suszenia temperatura materiału suszonego pozostaje stała i jest równa temperaturze mokrego termometru. Począwszy od wilgotności krytycznej temperatura wewnątrz materiału wzrasta wolniej niż na powierzchni, aby pod koniec procesu również osiągnąć temperaturę czynnika suszącego.

Fakt, że temperatura materiału, w pierwszym okresie suszenia, jest znacznie niższa od temperatury czynnika suszącego, pozwala stosować do suszenia powietrze (a także spaliny) o wysokiej temperaturze. Np. dla powietrza o temperaturze  $250^\circ\text{C}$  i wilgotności

$$W_A = 0,008 \frac{\text{kg H}_2\text{O}}{\text{kg pow. suchego}}$$

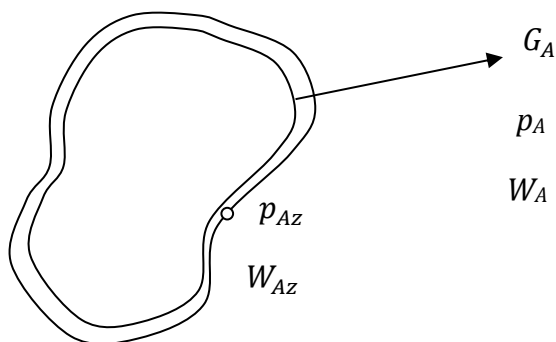
temperatura mokrego termometru wynosi  $47^\circ\text{C}$ . Przy wzroście temperatury powietrza do  $450^\circ\text{C}$  temperatura mokrego termometru wzrośnie tylko do  $64^\circ\text{C}$ .

Z tego względu, nawet do suszenia materiałów wrażliwych na działanie wysokiej temperatury można stosować gorące powietrze, a także spaliny, w szczególności przy zachowaniu w suszarce współprądowego przepływu materiału i czynnika suszącego.

### I.3.3. Czas suszenia

Obliczenie czasu wymaganego do osiągnięcia założonych parametrów materiału suszonego jest jednym z podstawowych zagadnień przy projektowaniu suszarek. Inaczej wyznacza się go w pierwszym i w drugim okresie suszenia.

W okresie stałej prędkości suszenia ( $Z_A \geq Z_{Akr}$ ) cała powierzchnia materiału jest pokryta cieczą, rys. I.28.



**Rys. I.28.** Ruch masy w pierwszym okresie suszenia

Z punktu widzenia ruchu masy mamy do czynienia z wnikaniem masy od zwierciadła cieczy do gazu, zatem proces ten można opisać równaniem

$$G_A = \beta_A F \Delta \pi_A \tau \quad (I-70)$$

w którym  $G_A$  oznacza masę wnikającej do powietrza pary wodnej,  $F$  – powierzchnię materiału suszonego  $\tau$  - czas,  $\beta$  - współczynnik wnikania masy obliczony z odpowiednich równań typu  $Sh = CRe^A Sc^B$ , w zależności od warunków przepływu gazu suszącego, a  $\Delta \pi_A$  jest modułem napędowym procesu wnikania masy i dla procesu w obecności inerty (por. cz. III [11])

$$\Delta \pi_A = \frac{\Delta W_A}{\left(\frac{M_A}{M_i} + W_A\right)_m} \quad (I-71)$$

Rozwiązując równanie (I-70) względem  $\tau$  otrzymamy czas suszenia:

$$\tau = \frac{G_A}{\beta_A F \Delta \pi_A} \quad (I-72)$$

Ilość odparowanej wody w pierwszym okresie suszenia wynosi:

$$G_A = G_S(Z_{A1} - Z_{Akr}), \quad (\text{I-73})$$

gdzie  $G_S$  oznacza masę suchego ciała stałego, a  $Z_{A1}$  początkową wilgotność materiału, czyli czas suszenia wyniesie:

$$\tau = \frac{G_S(Z_{A1} - Z_{Akr})}{\beta_A F \Delta \pi_A} \quad (\text{I-74})$$

Przekształcając równanie (I-72) otrzymamy:

$$\beta_A \Delta \pi_A = \frac{G_A}{F \tau} = \frac{dG_A}{F d\tau} = \dot{g}_A \quad (\text{I-75})$$

czyli prędkość suszenia  $\dot{g}_A$ .

Znając zatem otrzymaną z eksperymentów wartość  $\dot{g}_A$  można ominąć obliczenie wartości współczynnika wnikania masy i modułu napędowego i czas suszenia wyznaczyć z równania:

$$\tau = \frac{G_S(Z_{A1} - Z_{Akr})}{F \dot{g}_A} \quad (\text{I-76})$$

Zagadnienie obliczania czasu suszenia w pierwszym okresie można również potraktować jako proces wymiany ciepła – rys. I.29.

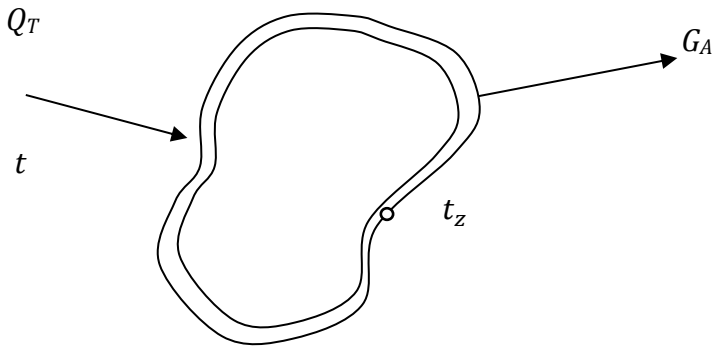
Jeżeli dostarczone przez czynnik suszący ciepło  $Q_T$  (adiabatyczne nasycenie)

$$Q_T = \alpha F (t - t_z) \tau, \quad (\text{I-77})$$

gdzie  $\alpha$  jest współczynnikiem wnikania ciepła, w całości zostanie wykorzystane do odparowania wilgoci, czyli  $Q_T = Q_P$ , to kosztem tego ciepła odparuje woda w ilości  $G_A$ , czyli

$$Q_T = Q_P = G_A r_{Az}, \quad (\text{I-78})$$

gdzie  $r_{Az}$  oznacza ciepło parowania w temperaturze na zwierciadle cieczy.



**Rys. I.29.** Ruch ciepła w pierwszym okresie suszenia

Zatem, porównując (I-77) i (I-78) i oznaczając  $(t - t_2) = \Delta t$

$$\tau = \frac{G_A r_{Az}}{\alpha F \Delta t} \quad (\text{I-79})$$

a wykorzystując (I-73)

$$\tau = \frac{G_s (Z_{A1} - Z_{Akr}) r_{Az}}{\alpha F \Delta t} \quad (\text{I-80})$$

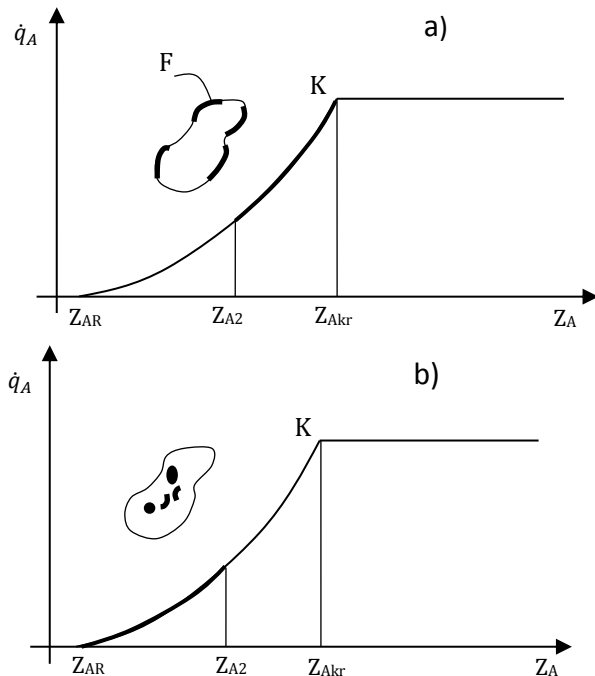
Również i w tym przypadku można przekształcić równanie (I-79) do postaci

$$\frac{\alpha \Delta t}{r_{Az}} = \frac{G_A}{F \tau} = \frac{dG_A}{F d\tau} = \dot{g}_A \quad (\text{I-81})$$

Wykorzystując wyznaczoną doświadczalnie wartość  $\dot{g}_A$ , czas suszenia można obliczyć z równania (I-76).

Wybór drogi obliczeniowej zależy od tego czy lepiej potrafimy obliczyć współczynnik wnikania masy, czy współczynnik wnikania ciepła. Należy również pamiętać, że często wartości  $\Delta \pi_A$  i  $\Delta t$  mogą zmieniać się na drodze przepływu gazu przez suszarkę i należy w odpowiednich równaniach zastosować wartości  $\Delta \pi_{Am}$  i  $\Delta t_m$ , zgodnie z regułami nauki o ruchu masy i ruchu ciepła.

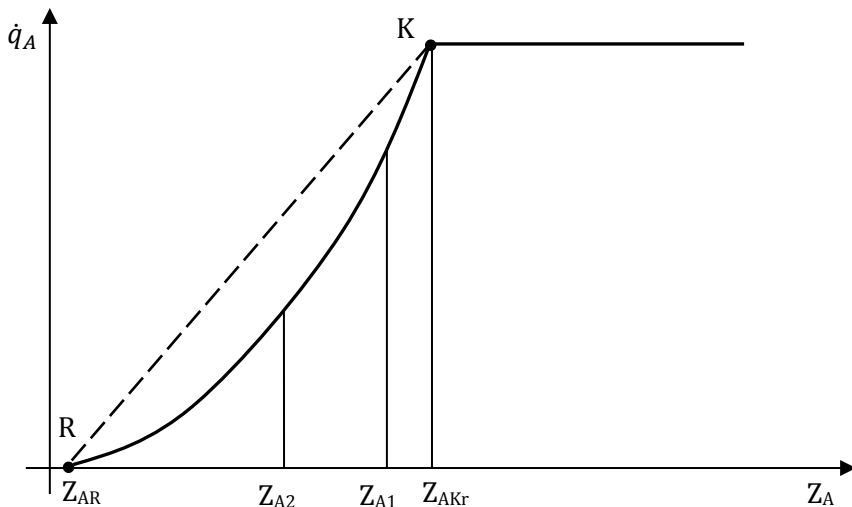
W drugim okresie suszenia należy, w ogólnym przypadku, rozpatrzeć dwa zakresy – rys. I.30.



**Rys. I.30.** Drugi okres suszenia: a) prędkość suszenia kontrolowana zmniejszaniem się powierzchni, b) prędkość suszenia kontrolowana przez dyfuzję

Najprostszym sposobem obliczenia czasu suszenia w drugim okresie jest przyjęcie, że w całym okresie, tzn. od  $Z_{AKr}$  do  $Z_{AR}$  prędkość suszenia maleje liniowo, czyli zależność  $\dot{g}_A = f(Z_A)$  można przedstawić w postaci (rys. I.31)

$$\dot{g}_A = aZ_A + b \quad (I-82)$$



**Rys. I.31.** Zależność  $\dot{g}_A = f(Z_A)$

W czasie  $d\tau$ , z powierzchni  $F$ , odparuje woda w ilości:

$$dG_A = \dot{g}_A F d\tau, \quad (I-83)$$

co spowoduje zmianę wilgotności materiału:

$$dG_A = -G_s dZ_A, \quad (I-84)$$

zatem

$$\dot{g}_A F d\tau = -G_s dZ_A \quad (I-85)$$

i

$$\frac{F}{G_s} d\tau = -\frac{dZ_A}{\dot{g}_A}, \quad (I-86)$$

a po wstawieniu (I-82)

$$\frac{F}{G_s} d\tau = -\frac{dZ_A}{aZ_A + b} \quad (I-87)$$

Całkując równanie (I-87) w granicach od  $Z_{A1}$  do  $Z_{A2}$  i odpowiadającym czasom  $\tau = 0$  i  $\tau = \tau$ , otrzymamy:

$$\tau \frac{F}{G_s} = -\frac{1}{a} \ln \frac{aZ_{A2} + b}{aZ_{A1} + b} \quad (I-88)$$



czyli:

$$\tau \frac{aF}{G_s} = \ln \frac{Z_{A1} + \frac{b}{a}}{Z_{A2} + \frac{b}{a}} \quad (\text{I-89})$$

Wartość  $\frac{b}{a}$  można wyznaczyć z warunku równowagi, bowiem dla  $Z_A = Z_{AR}$   $\dot{g}_A = 0$  i wtedy:

$$\dot{g}_A = aZ_{AR} + b = 0. \quad (\text{I-90})$$

Stąd

$$\frac{b}{a} = -Z_{AR} \quad (\text{I-91})$$

i po podstawieniu do (I-89)

$$\tau \frac{aF}{G_s} = \ln \frac{Z_{A1} - Z_{AR}}{Z_{A2} - Z_{AR}} \quad (\text{I-92})$$

Przyjmując, że  $\frac{aF}{G_s} = \text{const.}$  i podstawiając

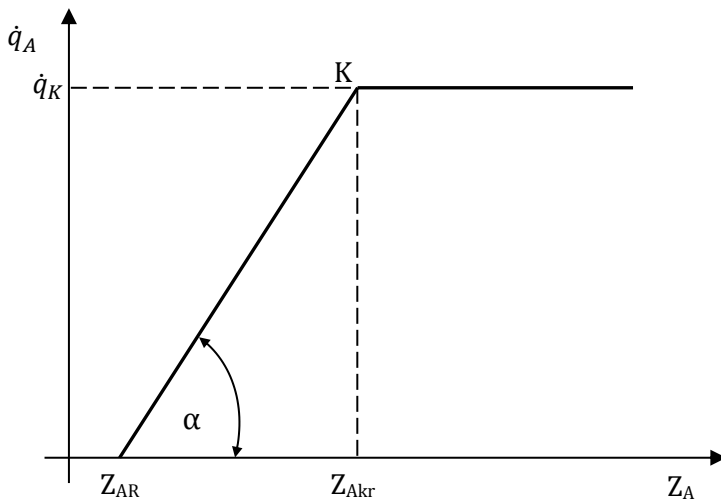
$$\frac{aF}{G_s} = K \quad (\text{I-93})$$

czas suszenia w drugim okresie wyniesie:

$$\tau = \frac{1}{K} \ln \frac{Z_{A1} - Z_{AR}}{Z_{A2} - Z_{AR}} \quad (\text{I-94})$$

Wartość wielkości  $K$  można wyznaczyć znając  $a$ , czyli współczynnik kierunkowy prostej (I-82) – rys. I.32.

$$a = tg\alpha = \frac{\dot{g}_{Ak}}{Z_{Akr} - Z_{AR}} \quad (\text{I-94})$$



**Rys. I.32.** Wyznaczanie wartości  $a$  w równaniu (I-93)

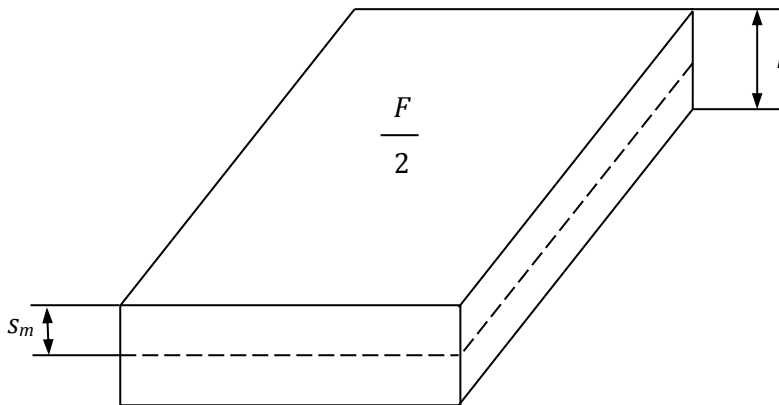
Prędkość suszenia  $\dot{g}_{Ak}$  jest prędkością suszenia w pierwszym okresie (równanie (I-75)), zatem

$$a = \frac{\beta_A \Delta \pi_A}{Z_{Akr} - Z_{AR}} \quad (\text{I-95})$$

i ostatecznie – przy uwzględnieniu (I-93):

$$K = \frac{\beta_A \Delta \pi_A F}{G_s (Z_{Akr} - Z_{AR})} \quad (\text{I-96})$$

Czasem wygodnie jest wyeliminować nieznaną wartość powierzchni  $F$  (rys. I-33), wprowadzając umowną drogę dyfuzji  $s_m$ .



**Rys. I.33.** Wyznaczanie umownej drogi dyfuzji

Na rys. I.33 drogę tę ( $s_m$ ) pokazano jako połowę grubości warstwy, w przypadku dwustronnego omywania ciała stałego przez czynnik suszący. Masa ciała suchego

$$G_s = V_s \rho_s, \quad (\text{I-97})$$

gdzie  $V_s$  jest objętością ciała suchego, a  $\rho_s$  jego gęstością. Dzieląc (I-97) przez  $F$  otrzymamy

$$\frac{G_s}{F} = \frac{V_s \rho_s}{F} \quad (\text{I-98})$$

Z drugiej strony:

$$V_s = \frac{F}{2} l = s_m F \quad (\text{I-99})$$

zatem:

$$\frac{G_s}{F} = \frac{s_m F \rho_s}{F} = s_m \rho_s \quad (\text{I-100})$$

i

$$F = \frac{G_s}{s_m \rho_s} \quad (\text{I-101})$$

Podstawiając (I-101) do (I-96) otrzymamy:

$$K = \frac{\beta_A \Delta \pi_A}{s_m \rho_s (Z_{Akr} - Z_{AR})} \quad (\text{I-102})$$

i ostatecznie, po wstawieniu do (I-94)

$$\tau = \frac{s_m \rho_s (Z_{Akr} - Z_{AR})}{\beta_A \Delta \pi_A} \ln \frac{Z_{A1} - Z_{AR}}{Z_{A2} - Z_{AR}} \quad (\text{I-103})$$

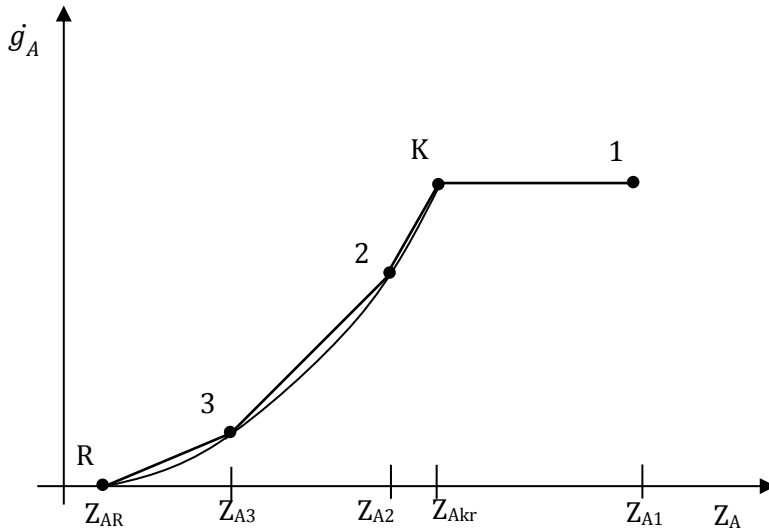
W obliczeniach praktycznych  $Z_{A1}$  najczęściej oznaczać będzie wartość  $Z_{Akr}$ , a  $Z_{A2}$  końcową zawartość wilgoci.

Traktując proces suszenia jako wymianę ciepła i obliczając współczynnik wnikania  $\alpha$  oraz używając  $\Delta t$  jako „siły napędowej” procesu, można zastąpić iloczyn  $\beta \Delta \pi_A$  wyrażeniem  $\frac{\alpha \Delta t}{r_{Az}}$ . Wtedy czas suszenia wyniesie:

$$\tau = \frac{s_m \rho_s r_{Az} (Z_{Akr} - Z_{AR})}{\alpha \Delta t} \ln \frac{Z_{A1} - Z_{AR}}{Z_{A2} - Z_{AR}} \quad (\text{I-104})$$

Podany tok postępowania, a więc przyjęcie w całym drugim okresie suszenia liniowej zmiany prędkości suszenia, w przypadkach gdy dominujący jest wpływ dyfuzji wilgoci wewnątrz materiału, może prowadzić do dużych błędów. Niektórzy autorzy radzą wtedy skorzystać z metod uwzględniających prędkość dyfuzji i podają odpowiednie równania, zawierające współczynnik dyfuzji cieczy w materiale  $D_{e,f}$ . Niestety, dokładność tych równań jest mała, a trudności z wyznaczeniem  $D_{e,f}$  – duże.

Dla potrzeb inżynierskich obliczeń projektowych najlepiej jest skorzystać z danych doświadczalnych uzyskanych w suszarce laboratoryjnej, przy zachowaniu podobnych warunków jak w projektowanej suszarce przemysłowej. Na przykład, otrzymując dla suszenia materiału, od wartości początkowej  $Z_{A1}$  do końcowej  $Z_{A3}$  – wykres jak na rys. I.34 – można, w przybliżeniu odcinki krzywej (K-2) i (2-3) zastąpić liniami prostymi o różnym pochyleniu, czyli obie linie opisać równaniami typu (I-82)  $\dot{g}_A = aZ_A + b$ , co po scałkowaniu daje



**Rys. I.34.** Przybliżenie odcinkami prostymi doświadczalnie wyznaczonej krzywej suszenia

$$d\dot{g}_A = a dZ_A, \quad (\text{I-105})$$

czyli

$$dZ_A = \frac{d\dot{g}_A}{a} \quad (\text{I-106})$$

a wykorzystując równanie (I-84)

$$\begin{aligned} dG_A &= -G_s dZ_A, \\ dG_A &= -G_s \frac{d\dot{g}_A}{a} \end{aligned} \quad (\text{I-107})$$

i wstawiając równanie (I-83)

$$\dot{g}_A F d\tau = -G_s \frac{d\dot{g}_A}{a} \quad (\text{I-108})$$

co po przekształceniu da:

$$-\frac{G_s}{a} \frac{d\dot{g}_A}{\dot{g}_A} = F d\tau \quad (\text{I-109})$$

Całkując teraz (I-109) w granicach od  $\tau = 0$  do  $\tau = \tau$  i od  $\dot{g}_A = \dot{g}_{kr}$  do  $\dot{g}_A = \dot{g}_{A_2}$  otrzymamy:

$$-\frac{G_s}{a} \ln \frac{\dot{g}_{A_2}}{\dot{g}_{Akr}} = F\tau \quad (\text{I-110})$$

i po przekształceniach

$$\tau = \frac{G_s}{aF} \ln \frac{\dot{g}_{Akr}}{\dot{g}_{A_2}} \quad (\text{I-111})$$

Mnożąc obie strony równania (I-111) przez  $(\dot{g}_{Akr} - \dot{g}_{A_2})$  i przekształcając:

$$\tau = \frac{G_s}{aF} \frac{\dot{g}_{Akr} - \dot{g}_{A_2}}{\ln \frac{\dot{g}_{Akr}}{\dot{g}_{A_2}}} \quad (\text{I-112})$$

Dodając i odejmując  $b$  oraz korzystając z (I-82)

$$\tau = \frac{G_s}{aF} \frac{(aZ_{Akr} + b) - (aZ_{A_2} + b)}{\ln \frac{\dot{g}_{Akr}}{\dot{g}_{A_2}}} \quad (\text{I-113})$$

w mianowniku (I-113) otrzymaliśmy średnią logarytmiczną

$$\dot{g}_{Am} = \frac{(\dot{g}_{Akr} - \dot{g}_{A_2})}{\ln \frac{\dot{g}_{Akr}}{\dot{g}_{A_2}}} \quad (\text{I-114})$$

i po podstawieniu do (I-113) i przekształceniach, czas suszenia od stanu  $K$  do stanu 2 (rys. I.32) wyniesie

$$\tau|_K^2 = \frac{G_s}{F} \frac{(Z_{Akr} - Z_{A_2})}{F \dot{g}_{Am}|_K^2} \quad (\text{I-115})$$

Powtarzając rozumowanie dla zakresu 2-3, uzyskamy

$$\tau|_2^3 = \frac{G_s}{F} \frac{(Z_{A_2} - Z_{A_3})}{F \dot{g}_{Am}|_2^3} \quad (\text{I-116})$$

W ogólnym przypadku, całkowity czas suszenia będzie sumą czasów w pierwszym okresie  $\tau|_1^K$  i obu czasów w okresie zwolnionego suszenia, czyli

$$\tau = \frac{G_s}{F} \left[ \frac{Z_{A1} - Z_{Akr}}{\dot{g}_{Akr}} + \frac{Z_{Akr} - Z_{A2}}{\dot{g}_{Am}|_K^2} + \frac{Z_{A2} - Z_{A3}}{\dot{g}_{Am}|_2^3} \right] \quad (\text{I-117})$$

Czas suszenia może być zrealizowany jako czas jednego cyklu suszenia w suszarce okresowej, bądź jako czas przebywania w suszarce ciągłej

$$\tau = \frac{V_{ap}}{\dot{V}_{mat}} \quad [\text{s}] \quad (\text{I-118})$$

gdzie  $V_{ap}$  [ $\text{m}^3$ ] jest częścią aparatu zajmowaną przez materiał. Aby zapewnić odpowiednią wartość  $\dot{V}_{mat}$  należy dobrać prędkość przesuwania się materiału z relacji:

$$\dot{V}_{mat} = w_{mat} f, \quad (\text{I-119})$$

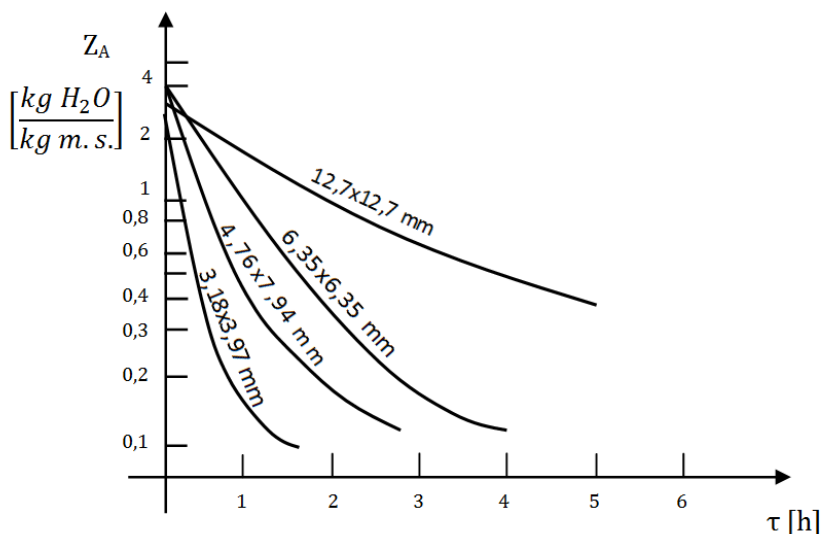
gdzie  $f$  jest zajęta przez materiał częścią przekroju suszarki.

Kilka wartości czasu suszenia różnych materiałów podano w tabeli I.4, natomiast przykładowy wpływ wielkości cząstek ciała stałego na czas suszenia pokazano na rys. I.35.

**Tabela I.4**

Czas suszenia różnych materiałów

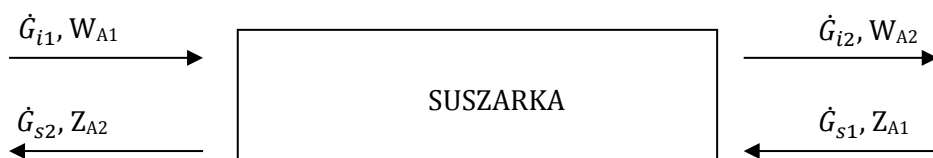
Materiał	Temperatura °C	Czas suszenia
Jabłka krojone	80	6,5 godz.
Fasola	60	18 godz.
Cegła zwykła	80	30 min
Marchew surowa	60	5 godz.
Kawa	82	24 godz.
Klej kostny w arkuszach	25	5–180 dni
Drewno twarde zielone	35–70	6 godz.
Groch	60	15 min



Rys. I.35. Wpływ wielkości cząstek na czas suszenia ziemniaków w temperaturze 70°C

#### I.4. Bilanse suszarek

Bilans masowy suszarki rozpatrzmy na przykładzie suszarki przeciwprądowej działającej w sposób ciągły, rys. I.36.



Rys. I.36. Oznaczenia do bilansu masowego suszarki

Można przyjąć, że strumienie wlotowe i wylotowe powietrza suchego i materiału suchego są sobie równe, czyli:

$$\dot{G}_{i2} = \dot{G}_{i1} = \dot{G}_i, \quad (\text{I-120})$$

$$\dot{G}_{s1} = \dot{G}_{s2} = \dot{G}_s. \quad (\text{I-121})$$

Wilgoć (woda) doprowadzana i wyprowadzana jest z powietrzem i materiałem. Bilans masowy wody przyjmie zatem postać

$$\dot{G}_i W_{A1} + \dot{G}_s Z_{A2} = \dot{G}_i W_{A2} + \dot{G}_s Z_{A1}. \quad (\text{I-122})$$

Strumień odparowanej wody, pochłoniętej przez powietrze wyniesie zatem:

$$\dot{G}_A = \dot{G}_i (W_{A2} - W_{A1}) = \dot{G}_s (Z_{A1} - Z_{A2}). \quad (\text{I-123})$$

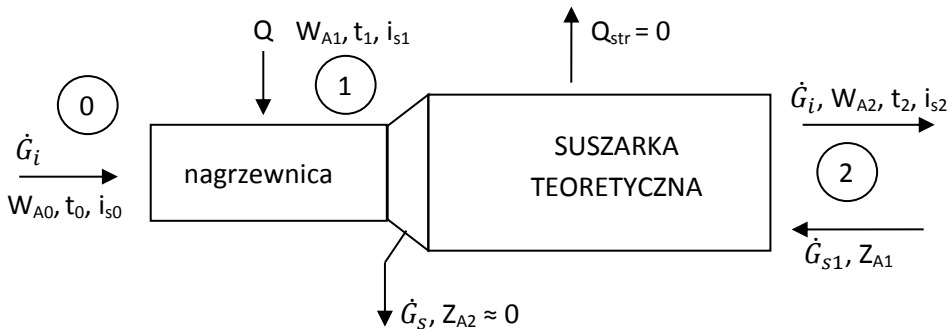
Z równania (I-123) można obliczyć zapotrzebowanie powietrza potrzebnego do przeprowadzenia procesu suszenia:

$$\dot{G}_i = \dot{G}_s \frac{Z_{A1} - Z_{A2}}{W_{A2} - W_{A1}} \quad (\text{I-124})$$

Wartości  $Z_{A1}$  i  $Z_{A2}$  oraz  $\dot{G}_s$  są zwykle znane, jako założenia projektowe. Wilgotność początkową powietrza można określić w zależności od warunków otoczenia, pamiętając, że latem temperatura i wilgotność powietrza są wyższe niż zimą. Do wyznaczenia pozostaje zatem strumień powietrza i jego wilgotność wylotowa. Ograniczeniem jest stan nasycenia, tzn.  $W_{A2} < W_{A \text{ nasycenia}}$  ( $\varphi_2 < 100\%$ ).

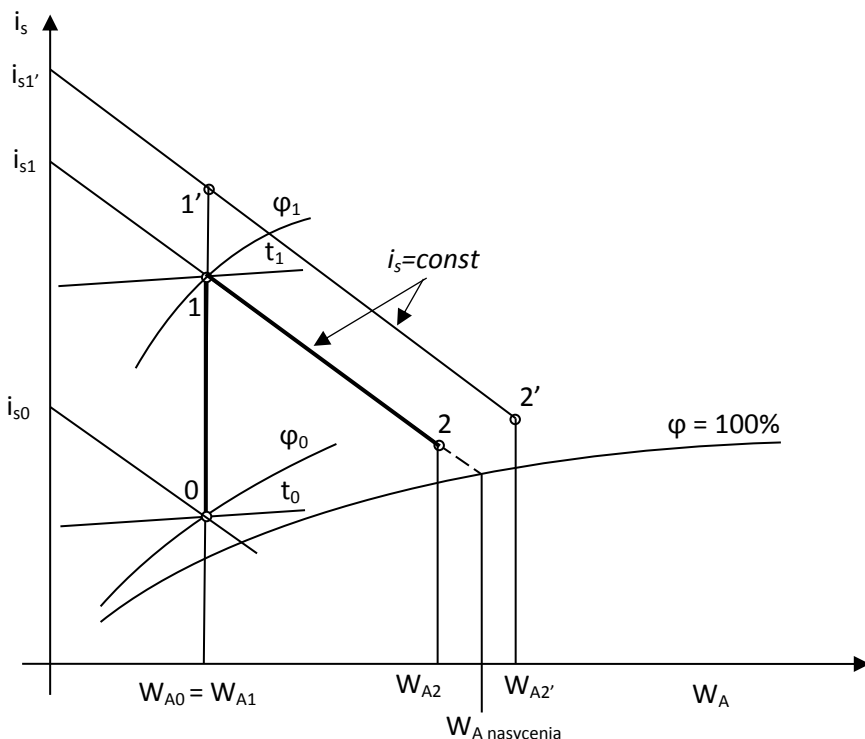
Rozpatrzmy teraz proces suszenia w suszarce teoretycznej. Suszarkę teoretyczną nazywamy suszarkę bez strat ciepłych, w której jedynym źródłem ciepła, potrzebnego do odparowania wody z ciała stałego, jest ciepło oddawane przez wstępnie podgrzane powietrze. Jeśli przyjmiemy, że temperatura materiału doprowadzanego wynosi  $0^\circ\text{C}$ , ciepło właściwe materiału suchego  $c_s$  będzie równe 0, a wilgotność końcowa materiału  $Z_{A2}$  bardzo mała, to w suszarce tej będzie zrealizowany proces teoretycznego suszenia (p. rozdział I.2), przebiegający wzdłuż linii  $i_s = \text{const}$  (suszenie izentalpowe). Schemat takiej suszarki wraz z nagrzewnicą zewnętrzną powietrza pokazano na rys. I.37, a przebieg procesu na wykresie  $i_s - W_A$  na rys. I.38.

Parametry powietrza na wlocie do nagrzewnicy określa punkt 0 (warunki otoczenia). W nagrzewnicy następuje ogrzanie powietrza do temperatury  $t_1$  (punkt 1). Podczas ogrzewania zmienia się entalpia  $i_s$  i wilgotność względna  $\varphi$ , natomiast  $W_A$  nie zmienia się, czyli  $W_{A0} = W_{A1}$ .



Rys. I.37. Schemat suszarki teoretycznej





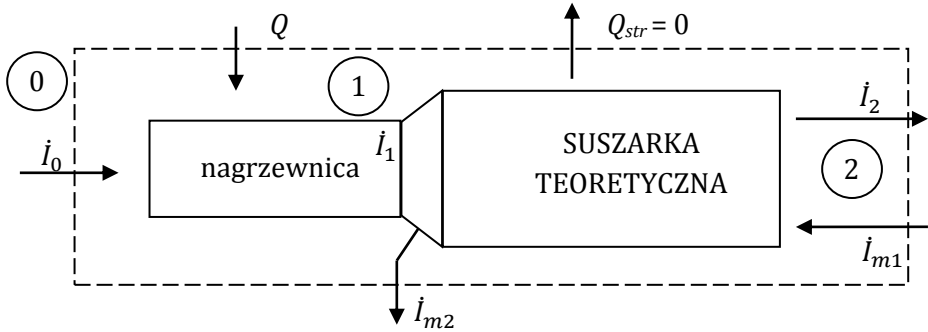
**Rys. I.38.** Suszenie teoretyczne na wykresie  $i_s - W_A$

Powietrze o parametrach punktu 1 kierowane jest do suszarki i nasyca się wilgocią pobieraną od ciała suszonego. Proces przebiega izentalpowo, wzdłuż linii  $i_s = const.$ , aż do stanu końcowego (punkt 2) czyli  $i_{s1} = i_{s2}$ ; stan 2 musi spełniać podany wcześniej warunek  $W_{A2} > W_{A \text{ nasycenia}}$ .

Z wykresu widać, że różnica  $W_{A2} - W_{A1} = \Delta W_A$ , występująca w równaniu (I-124) zależy od podgrzania powietrza w nagrzewnicy (punkt 1) i stopnia jego nasycenia (punkt 2). Jeśli powietrze podgrzejemy do temperatury  $t'_1$  (punkt 1') i nasycimy do stanu 2', to wartość  $\Delta W_A$  wypadnie znacznie większa niż poprzednio i zapotrzebowanie powietrza  $\dot{G}_i$  będzie mniejsze.

W praktyce, aby zapewnić odpowiednią intensywność suszenia przyjmuje się wilgotność  $\varphi_2$  ok. (50-60)%. Dobierając temperaturę  $t_1$ , do której podgrzewa się powietrze, należy mieć na uwadze rodzaj materiału. W innych warunkach można suszyć piasek, a w innych delikatny produkt spożywczy.

Aby określić ilość ciepła potrzebnego do przeprowadzenia procesu, należy wykonać bilans cieplny; dla suszarki teoretycznej jest on wyjątkowo prosty – rys. I.39.



Rys. I.39. Oznaczenia do bilansu cieplnego suszarki teoretycznej

Skoro  $Q_{str} = 0$ , to nie ma również strat ciepła z materiałem suszonym, czyli

$$\dot{I}_{m1} = \dot{I}_{m2} = 0. \quad (\text{I-125})$$

Całkowite entalpie powietrza wlotowego i wylotowego są sobie równe

$$\dot{I}_1 = \dot{I}_2, \quad (\text{I-126})$$

czyli

$$\dot{G}_i i_{s1} = \dot{G}_i i_{s2}. \quad (\text{I-127})$$

Bilans cieplny suszarki teoretycznej przyjmie zatem postać

$$Q + \dot{I}_0 = \dot{I}_2, \quad (\text{I-128})$$

czyli

$$Q = \dot{I}_2 - \dot{I}_0 = \dot{I}_1 - \dot{I}_0. \quad (\text{I-129})$$

Strumień ciepła dostarczonego do nagrzewnicy wyniesie:

$$\dot{Q} = \dot{G}_i (i_{s2} - i_{s0}) = \dot{G}_i (i_{s1} - i_{s0}). \quad (\text{I-130})$$

Różnicę entalpii ( $i_{s2} - i_{s0}$ ) najłatwiej znaleźć na wykresie  $i_s - W_A$  (rys. I.38), można ją także obliczyć korzystając z odpowiednich równań (I-27).

Porównaniu ze sobą różnych wariantów suszenia może służyć „właściwe zużycie ciepła”  $\dot{q}_s$

$$\dot{q}_s = \frac{\dot{Q}}{G_A} \frac{\text{kJ}}{\text{kg H}_2\text{O}} \quad (\text{I-131})$$

będące stosunkiem zużytego ciepła do ilości odparowanej wody. Podstawiając do (I-131) równanie (I-130) i (I-123) otrzymamy:

$$\dot{q}_s = \frac{i_{s1} - i_{s0}}{W_{A2} - W_{A1}} \quad (\text{I-132})$$

Na wykresach  $i_s - W_A$  często naniesiona jest z boku skala właściwego zużycia ciepła, określająca wartości współczynnika kierunkowego przemiany, na rys.

I-40 oznaczona jako  $\frac{\Delta i}{\Delta W_A}$ .

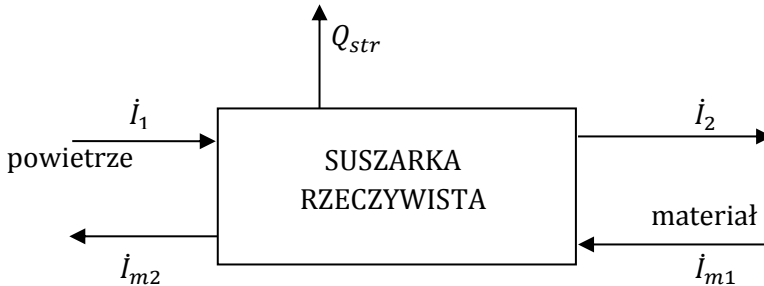


stałego, jak w suszarce teoretycznej, ale również pokryć wszelkie straty,  $\dot{I}_1 \neq \dot{I}_2$  oraz  $\dot{I}_{m1} \neq \dot{I}_{m2} \neq 0$ . Przy oznaczeniach jak na rys. I.41, bilans cieplny suszarki rzeczywistej (bez nagrzewnicy) przyjmie postać:

$$\dot{I}_1 + \dot{I}_{m1} = \dot{I}_2 + \dot{I}_{m2} + Q_{str}, \quad (\text{I-135})$$

stąd

$$(\dot{I}_1 - \dot{I}_2) = \Delta \dot{I}_{str} = (\dot{I}_{m2} - \dot{I}_{m1}) + Q_{str}. \quad (\text{I-136})$$



Rys. I.41. Oznaczenia do bilansu cieplnego suszarki rzeczywistej

Entalpię materiału mokrego można potraktować jako sumę entalpii materiału suchego i entalpię wody

$$\dot{I}_m = \dot{G}_s c_s t + \dot{G}_s Z_A c_A t, \quad (\text{I-137})$$

zatem

$$\Delta \dot{I}_m = \dot{G}_s [c_s (t_2 - t_1) + c_A (Z_{A2} t_2 - Z_{A1} t_1)] + \dot{Q}_{str}. \quad (\text{I-138})$$

W bilansie (I-138), należy szczególną uwagę zwrócić na temperaturę materiału doprowadzanego do suszarki. W zimie część wody w ciele stałym może znajdować się w postaci lodu, trzeba to uwzględnić w obliczeniach. Temperaturę materiału na wyjściu z suszarki omówiono wcześniej (rozdz. I.3.2).

Jeżeli materiał jest wprowadzany do suszarki na urządzeniu transportującym, np. na przenośniku, należy to dodatkowo uwzględnić:

$$Q_{trans} = \dot{G}_{trans} c_{trans} (t_2 - t_1). \quad (\text{I-139})$$

Starannego obliczenia, zgodnie z regułami nauki o ruchu ciepła, wymaga obliczenie  $Q_{str}$  do otoczenia.

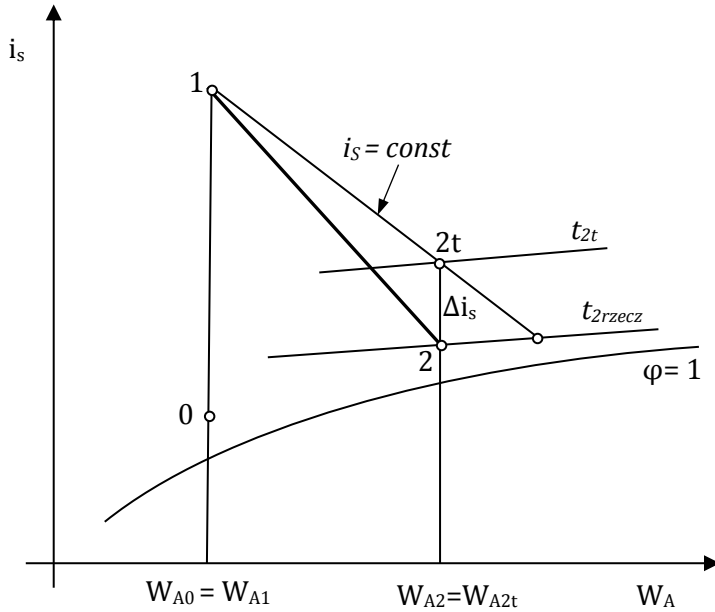
Ogólnie, po uwzględnieniu wszystkich strat, korzystając z (I-136), otrzymamy:

$$(\dot{I}_1 - \dot{I}_2) = \Delta \dot{I}_{str} = \dot{G}_i (i_{s1} - i_{s2}) \quad (\text{I-140})$$

oraz

$$(i_{s1} - i_{s2}) = \frac{\Delta \dot{I}_{str}}{\dot{G}_i} = \Delta i_{s, str} \quad (\text{I-141})$$

Ilustrację procesu suszenia w suszarce rzeczywistej przedstawiono na rys. I.42.



**Rys. I.42.** Przebieg suszenia w suszarce rzeczywistej przy  $W_{A2t} = W_{A2}$

Najpierw, przyjmując identyczne jak w przypadku suszarki teoretycznej podgrzanie powietrza w nagrzewnicy od temperatury  $t_0$  do  $t_1$ , nanosimy na wykres  $i_s - W_A$  przebieg procesu w suszarce teoretycznej wzdłuż linii  $0 - 1 - 2t$ . Następnie odkładamy od punktu  $2t$ , wzdłuż linii  $W_A = const.$ , odcinek  $2t - 2$ , odpowiadający, w odpowiedniej skali – wartości  $\Delta i_{s, str}$ , (r. I-141). W ten sposób znajdujemy parametry powietrza odlotowego w suszarce rzeczywistej  $t_2, \varphi_2, i_{s2}$ . Łącząc punkty 1 i 2 otrzymujemy przebieg procesu rzeczywistego. Odłożenie odcinka odpowiadającego wartości  $\Delta i_{s, str}$  pionowo w dół od  $2t$  powoduje, że  $W_{A2} = W_{A2t}$ , czyli zapotrzebowanie powietrza pozostanie niezmienione w porównaniu z suszarką teoretyczną, gdyż zgodnie z (I-124)

$$\dot{G}_i = \dot{G}_s \frac{Z_{A1} - Z_{A2}}{W_{A2} - W_{A1}}$$

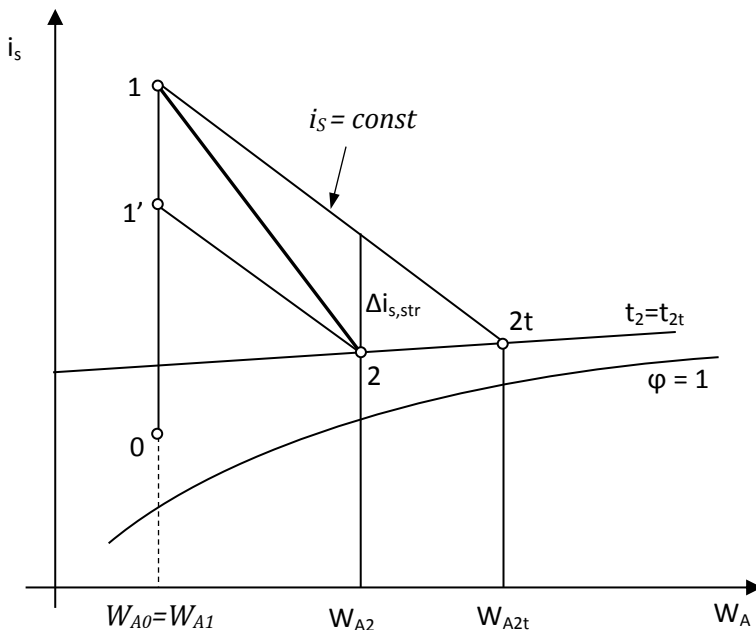
Przy przyjętych założeniach ( $W_{A2} = W_{A2t}$ ), zapotrzebowanie ciepła dostarczonego do nagrzewnicy również prawie nie zmieni się, bo wg (I-130)

$$Q = \dot{G}_i (i_{s1} - i_{s0}) .$$

Należy tylko uwzględnić straty ciepła samej nagrzewnicy –  $\dot{Q}_{str, nag}$ . W rzeczywistości suszarka rzeczywista będzie działała gorzej,  $\varphi_2$  będzie wyższe, niż  $\varphi_{2t}$  moduł napędowy procesu mniejszy, odparowanie wolniejsze i czas suszenia dłuższy.

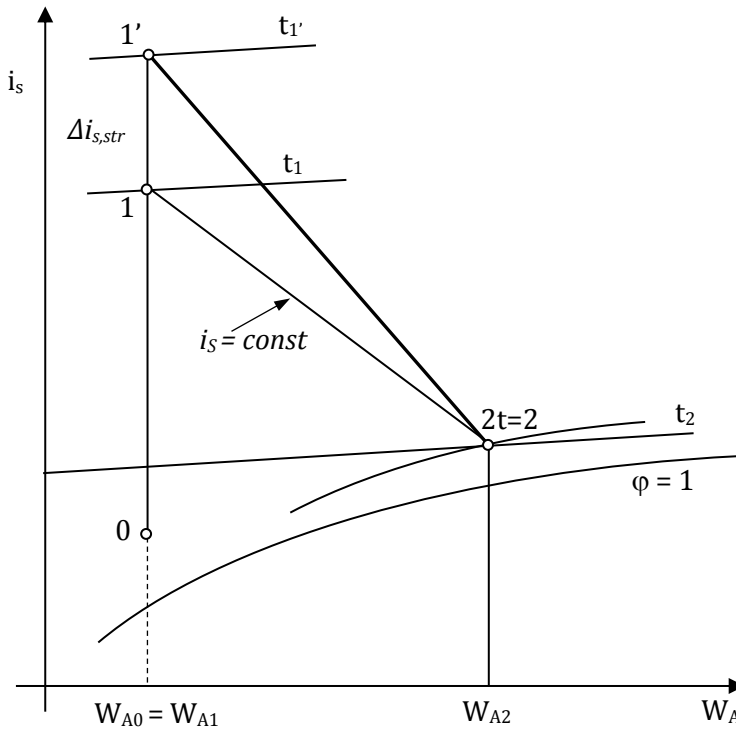
Jeżeli w porównaniu suszarki rzeczywistej z teoretyczną przyjmiemy równość temperatur końcowych, tzn.  $t_{2t} = t_2$  (rys. I.43), to końcowa wartość  $W_{A2}$  wypadnie mniejsza niż  $W_{A2t}$ . Połączenie na wykresie  $i_s - W_A$  punktów 1 i 2 linią prostą, co zwykle jest robione ze względu na prostotę postępowania jest tylko przybliżeniem, gdyż w rzeczywistości straty ciepła nie muszą zmieniać się liniowo wzdłuż suszarki.

Chcąc w suszarce rzeczywistej utrzymać identyczne jak w suszarce teoretycznej parametry powietrza wilgotnego (punkt 2t), należy bardziej podgrzać powietrze w nagrzewnicy – rys. I.44 (punkt 1’).



**Rys. I.43.** Przebieg suszenia w suszarce rzeczywistej przy  $t_{2t} = t_2$

Należy jednak zdawać sobie sprawę, że wartość  $\Delta i_{s,str}$  jest na ogół niewielka w porównaniu z  $(i_{s1} - i_{s0})$ . Wynika to z różnicy między ciepłem parowania wody ( $r_A \approx 2200$  kJ/kg) a ciepłem właściwym wody ( $c_A \approx 4,2$  kJ/kg), materiału suszonego (np. piasku  $c_m \approx 0,84$  kJ/kg i materiału elementów transportujących (np. stali  $c_{tr} \approx 0,44$  kJ/kg). Tak więc traktowanie procesu rzeczywistego jako proces teoretyczny jest dość dobrym przybliżeniem.



Rys. I.44. Przebieg suszenia w suszarce rzeczywistej przy  $W_{A2t} = W_{A2}$

## I.5. Systemy suszenia

Opisane w poprzednim rozdziale suszenie przeciwprądowe, jednostopniowe jest jednym z najprostszych, ale też bardzo często stosowanym, systemem suszenia; istnieje również wiele innych systemów.

### I.5.1. Suszenie z częściową cyrkulacją powietrza

Schemat suszenia z cyrkulacją przedstawiono na rysunku I.45. Część powietrza wylotowego o parametrach punktu 2, zasysana przez wentylator  $S$  jest zawracana i mieszana z powietrzem świeżym, o parametrach punktu 0. Ta mieszanina, o parametrach  $M$ , ogrzewana jest w nagrzewnicy do temperatury  $t_1$  i kierowana do suszarki. Do regulacji stopnia cyrkulacji służą zawory  $B_1$  i  $B_2$ . Rozwiązanie takie pozwala na prowadzenie procesu suszenia w sposób bardziej „łagodny”, wymagany np. przy suszeniu drewna i materiałów ceramicznych, zapobiegając ich pękaniu. Temperatura początkowa powietrza może być niższa i utrzymywana na stałym poziomie, niezależnie od zmiennych warunków otoczenia, a wilgotność początkowa wyższa.





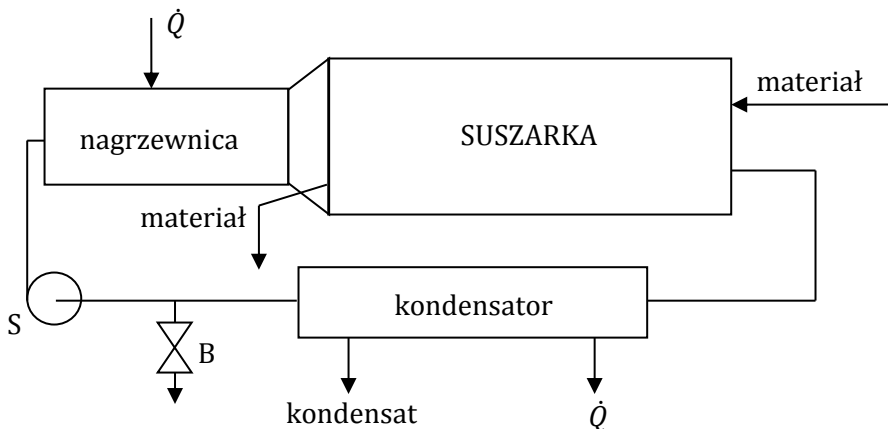
Zatem, zapotrzebowanie powietrza wypadnie identyczne jak przy suszeniu bez cyrkulacji, zgodnie z równaniem (I-124)

$$\dot{G}_i = \dot{G}_s \frac{Z_{A1} - Z_{A2}}{W_{A2} - W_{A1}}$$

Również taki sam jak w suszarce bez cyrkulacji będzie strumień ciepła dostarczanego do nagrzewnicy i, co za tym idzie, takie same będzie właściwe zapotrzebowanie ciepła  $\dot{q}_s$ , gdyż punkty O, M i 2 leżą na tej samej prostej. Zwiększy się, w porównaniu z suszarką bez cyrkulacji, czas suszenia i zużycie energii przez wentylator.

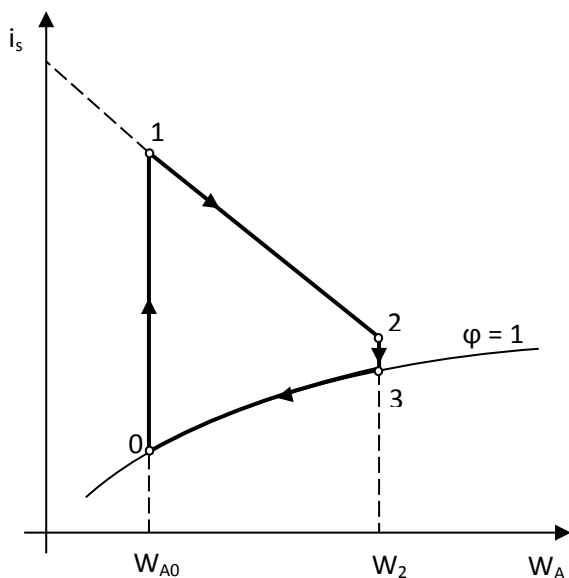
### I.5.2. Suszenie z cyrkulacją zamkniętą i kondensacją

Schemat suszarki z cyrkulacją zamkniętą pokazano na rys. I.47. W tym systemie suszenia powietrze wylotowe w całości jest zawracane do obiegu. System ten stosuje się w przypadku gdy np. zależy aby nie wprowadzić do materiału suszonego pyłu lub bakterii, które może wnieść powietrze atmosferyczne. Czasem cząstki unoszone z materiału lub opary mogą być szkodliwe i nie należy odprowadzać ich do atmosfery.



Rys. I.47. Schemat suszarki z cyrkulacją zamkniętą

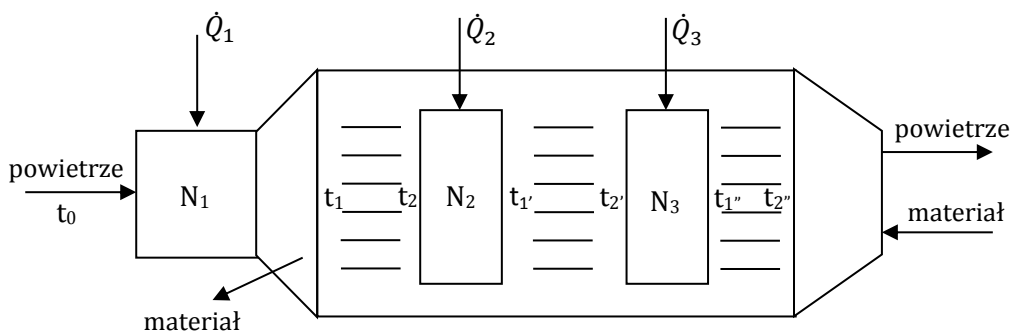
Ilustrację procesu na wykresie  $i_s - W_A$  pokazano na rys. I.48. Odcinek  $(0 - 1)$  reprezentuje podgrzewanie powietrza, a  $1 - 2)$  suszenie teoretyczne. Linia  $2 - 3 - 0$  ilustruje proces zachodzący w kondensatorze. Odcinek  $(2 - 3)$  to schładzanie gazu do punktu rosy (suche chłodzenie), a gałąź  $(3 - 0)$  to wykraplanie cieczy z mieszaniny powietrza i pary, aż do osiągnięcia wilgotności  $W_{A0}$  (mokre chłodzenie).



Rys. I.48. Suszenie z cyrkulacją zamkniętą

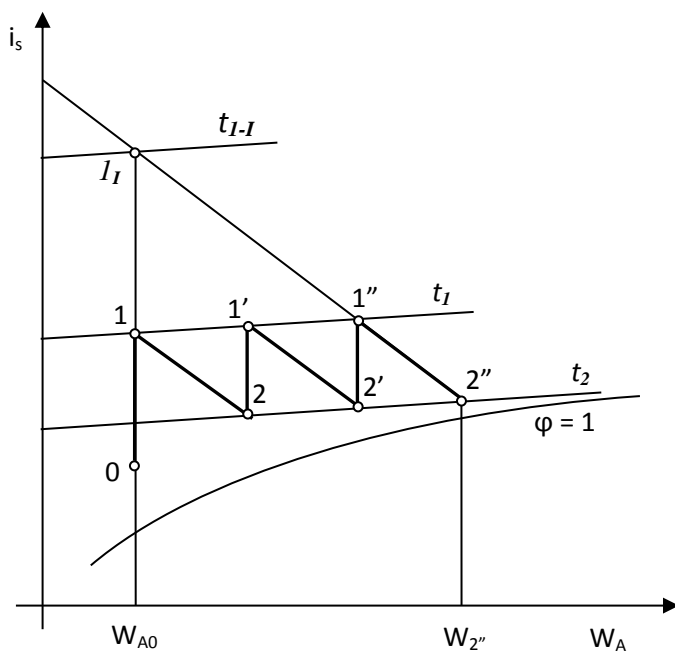
### I.5.3. Suszenie z ogrzewaniem międzystopniowym

Schemat suszarki z ogrzewaniem międzystopniowym pokazano na rys. I.47. Świeże powietrze jest ogrzewane w nagrzewnicy  $N_1$  do temperatury  $t_1$  i kierowane do pierwszego stopnia suszarki, w którym zachodzi typowy proces suszenia (w rozpatrywanym przykładzie – suszenia teoretycznego).



Rys. I.49. Suszarka z ogrzewaniem międzystopniowym

Powietrze opuszczające pierwszy stopień z temperaturą  $t_2$  ogrzewa się w nagrzewnicy  $N_2$  do temperatury  $t_{1'}$  i płynie do drugiego stopnia suszarki, który opuszcza z temperaturą  $t_{1''}$  itd. Powietrze można nagrzewać w kolejnych nagrzewnicach do różnych temperatur w zależności od wymagań technologicznych lub, jak pokazano na rys. I.50, do tej samej temperatury.



**Rys. I.50.** Suszenie adiabatyczne z ogrzewaniem międzystopniowym

Jak widać z wykresu (rys. I.50) suszenie z ogrzewaniem międzystopniowym przebiega „łagodniej” niż w suszarce jednostopniowej. Uzyskanie tego samego efektu końcowego (ta sama wartość  $W_{A2''}$ ) wymagałoby nagrzania powietrza w suszarce jednostopniowej do temperatury  $t_{1-I}$  (punkt  $I_I$ ), znacznie wyższej od  $t_1$ . Teoretyczne zużycie ciepła w suszarce z ogrzewaniem wielostopniowym jest takie same jak w jednostopniowej, bowiem suma odcinków  $(0-1) + (2-1') + (2'-1'')$  jest równa odcinkowi  $0-1_I$ , zatem i właściwe zużycie ciepła  $\dot{q}_s$  będzie takie same.

#### I.5.4. Suszenie spalinami

W przypadkach gdy suszony materiał jest odporny na działanie wysokiej temperatury i na kontakt z gorącymi spalinami, wykorzystanie gazów spalinyowych jako czynnika suszącego jest celowe. Do suszenia mogą być użyte spaliny powstałe w innym procesie technologicznym lub wytworzone specjalnie w wyniku spalania paliwa. Temperatura spalin wykorzystywanych przy suszeniu wynosi na ogół  $(300-800)^\circ\text{C}$ , a temperaturę tę można obniżyć mieszając spaliny z zimnym powietrzem.

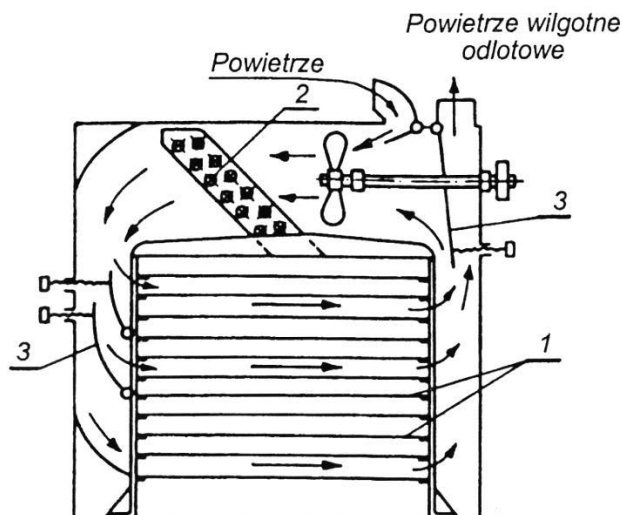
Ponieważ ciepło właściwe spalin nieznacznie różni się od ciepła właściwego powietrza, do obliczeń z powodzeniem można stosować dane dla powietrza wilgotnego oraz korzystać z wykresów  $i_s - W_A$ . Niemniej parametry i skład

spalin, szczególnie zawartość pary wodnej, muszą być wyznaczone drogą obliczeń procesu spalania określonego paliwa w określonych warunkach.

## **I.6. Rodzaje suszarek**

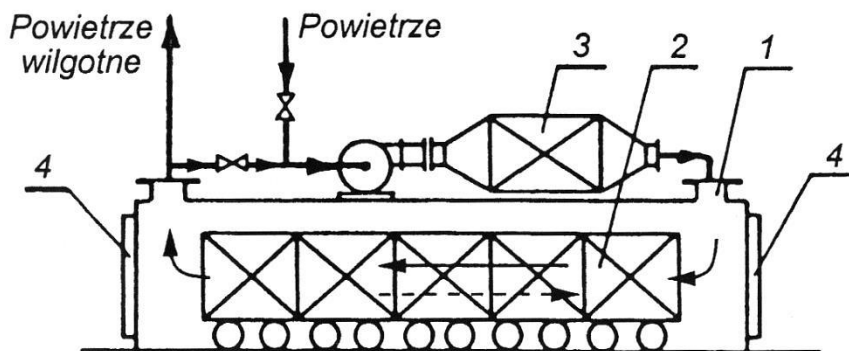
Materiały podlegające suszeniu mają tak różną postać, właściwości i wymiary, że muszą być suszone w bardzo różnych warunkach i różnych aparatach. Stąd też ogromne różnorodności suszarek. Ogólnie można je podzielić na kilka grup, wg pewnych cech charakterystycznych.

1. Rodzaj działania, a mianowicie okresowe i ciągłe.
2. Sposób dostarczenia ciepła. Najpopularniejsze są suszarki konwekcyjne, w których ciepło potrzebne do odparowania wody zawartej w materiale suszonym dostarczane jest przez gorące powietrze (ewentualnie spaliny). W suszarkach kontaktowych następuje bezpośredni kontakt materiału suszonego z gorącą powierzchnią, jak ma to miejsce np. w suszarkach walcowych. W suszarkach radiacyjnych ciepło przekazywane jest drogą promieniowania od specjalnych elementów grzejnych.
3. Kierunki przepływu w suszarce, materiału suszonego i powietrza, mogą być różne; współprąd, przeciwprąd i prąd mieszany. Współprąd stosowany jest w przypadkach, gdy materiał wysuszony nie powinien stykać się z gorącym powietrzem, tak jak ma to miejsce w przypadku przeciwprądu. Np. wysłodki w cukrowni suszy się współprądowo; gorący gaz styka się z mokrymi wysłodkami. Wydajność suszarki współprądowej jest mniejsza niż przeciwprądowej, ale współprąd zapewnia „łagodniejszy” przebieg suszenia. Np. wyroby ceramiczne suszone w suszarce przeciwprądowej mogą pękać, również owoce – przy szybkim wysychaniu skórki – mogą pękać.
4. Ciśnienie parujące w suszarce. Rozróżniamy suszarki atmosferyczne i próżniowe. Suszenie pod próżnią stosuje się w celu obniżenia temperatury procesu. Suszenie próżniowe polega na odsysaniu pary uchodzącej z ogrzewanego materiału, gdyż w suszarkach próżniowych nie stosuje się zazwyczaj gazu suszącego.
5. Zasada działania i konstrukcja. Tytułem przykładu omówione zostaną niektóre rozwiązania suszarek. Do najprostszych należą suszarki komorowe, działające okresowo, w których materiał umieszczony jest w specjalnych pojemnikach lub rozłożony na tacach – rys. I.51.



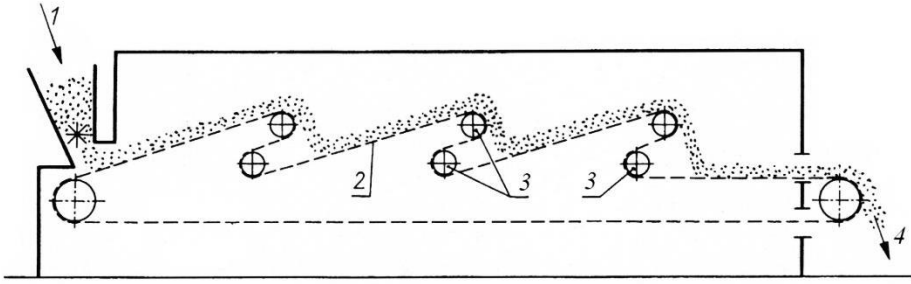
**Rys. I.51.** Suszarka komorowa: 1 – półki 2 – nagrzewnica, 3 – klapy regulacyjne

Podobne do komorowych są suszarki tunelowe, działające w sposób ciągły, rys. I.52. W suszarce, po szynach poruszają się wózki z umieszczonymi na nich półkami, na których znajduje się materiał suszony. Suszarki takie mogą być wyposażone w system ogrzewania międzystrefowego, a czas przebywania materiału w suszarce jest regulowany prędkością ruchu wózków. Suszarki tunelowe stosowane są do dużego przerobu, a długość tuneli dochodzi do 60 m.



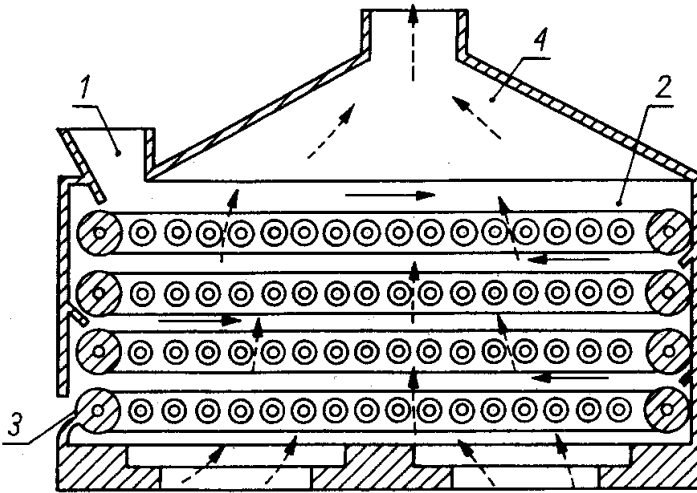
**Rys. I.52.** Suszarka tunelowa przeciwpądowa: 1 – tunel 2 – wózek z materiałem suszonym, 3 – nagrzewnica, 4 – drzwi załadunkowo-wyładunkowe;  
 —————> - kierunek przepływu powietrza  
 <----- - kierunek ruchu materiału

Podobne w działaniu są suszarki taśmowe, służące do suszenia materiałów o niewielkich wymiarach. Materiał suszony znajduje się na przenośniku taśmowym – rys. I.53. W przypadku zastosowania taśmy perforowanej powietrze suszące może przepływać przez warstwy materiału.



**Rys. I.53.** Suszarka jednotaśmowa z poziomym ułożeniem taśmy: 1 – suszony materiał (nadawa), 2 – taśma transportująca, 3 – bębny zwrotne, 4 – odbiór produktu

Korzystne warunki suszenia panują w komorowych suszarkach wielotaśmowych (rys. I.54), w których materiał jest przesypywany z taśmy na taśmę.



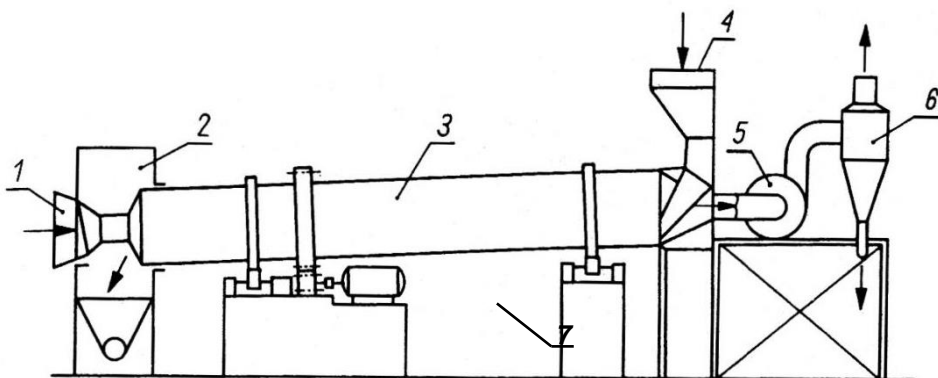
**Rys. I.54.** Suszarka wielotaśmowa: 1 – suszony materiał (nadawa), 2 – taśma transportująca, 3 – wylot produktu, 4 – odciąg gazów.

Dużą popularność zyskały suszarki bębnowe, w których przestrzeń suszącą stanowi wolno obracający się bęben, lekko pochylony w stosunku do poziomu – rys. I.55. Materiał wprowadzony do bębna w jego górnym końcu, dzięki obrotom i pochyleniu bębna, przesuwa się ku końcowi dolnemu, gdzie jest odbierany.

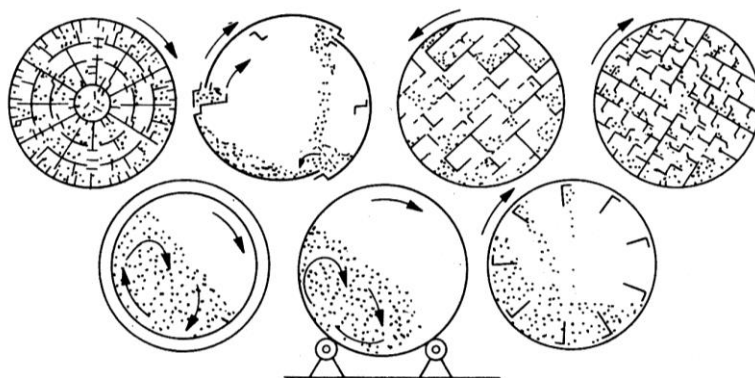
Stopień napełnienia bębna

$$\phi = \frac{V_{\text{materiału}}}{V_{\text{bębna}}}$$

zależy od rodzaju materiału suszonego i rodzaju zastosowanych przegród – rys. I.56 – wynosi na ogół (0,1 – 0,25).

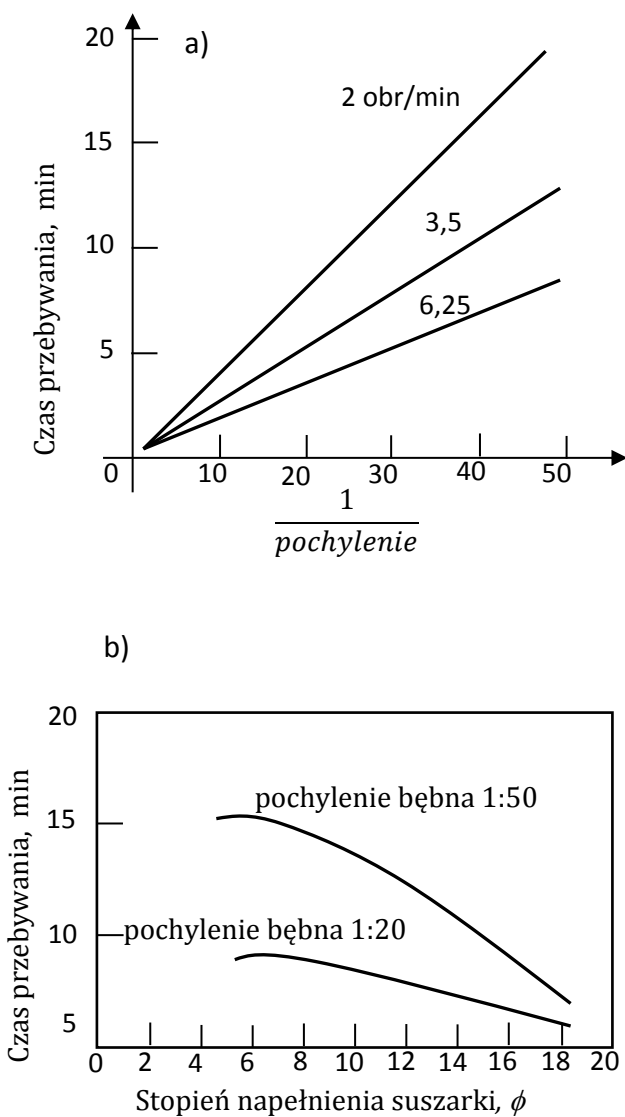


Rys. I.55. Suszarka bębnowa: 1 – wlot gazów gorących 2 – odbieralnik produktu, 3 – bęben obrotowy, 4 – suszony materiał (nadawa), 5 – wentylator, 6 – cyklon, 7 – układ napędowy bębna



Rys. I.56. Przegrody w bębnach suszarek – zabudowy wewnątrz

Stosowana liczba obrotów suszarek bębnowych to  $(0,5 - 8) \frac{1}{min}$ , średnica bębnowych wynosi  $(1 - 3)$  m, a długość  $(3 - 16)$  m i więcej. Czas przebywania materiału regulowany jest liczbą obrotów i pochyleniem bębna – rys. I.57.

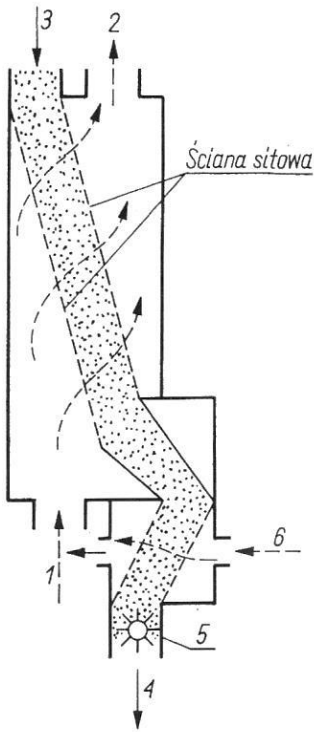


**Rys. I.57.** Czas przebywania materiału w suszarce bębnowej: a) w zależności od pochylenia bębna, b) w zależności od stopnia napełnienia

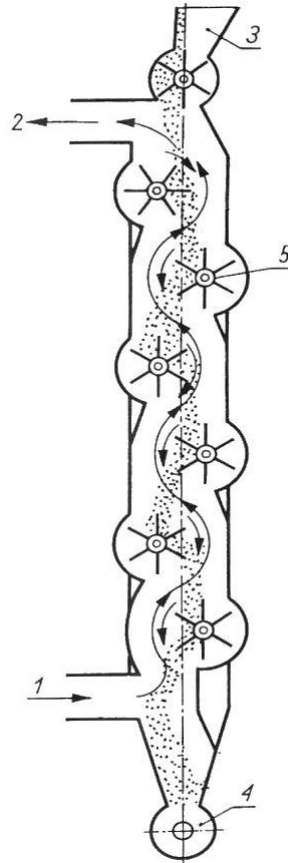
Suszarki pionowe-przesypowe stosowane do suszenia materiałów ziarnistych pokazano na rys. I.58. Suszony materiał przesypuje się grawitacyjnie w dół poprzez kolejne elementy komory suszarniczej, a jego ruch może być wspomagany dodatkowymi podajnikami, przy współprądowym lub przeciwnym przepływie gazu suszącego.



a)

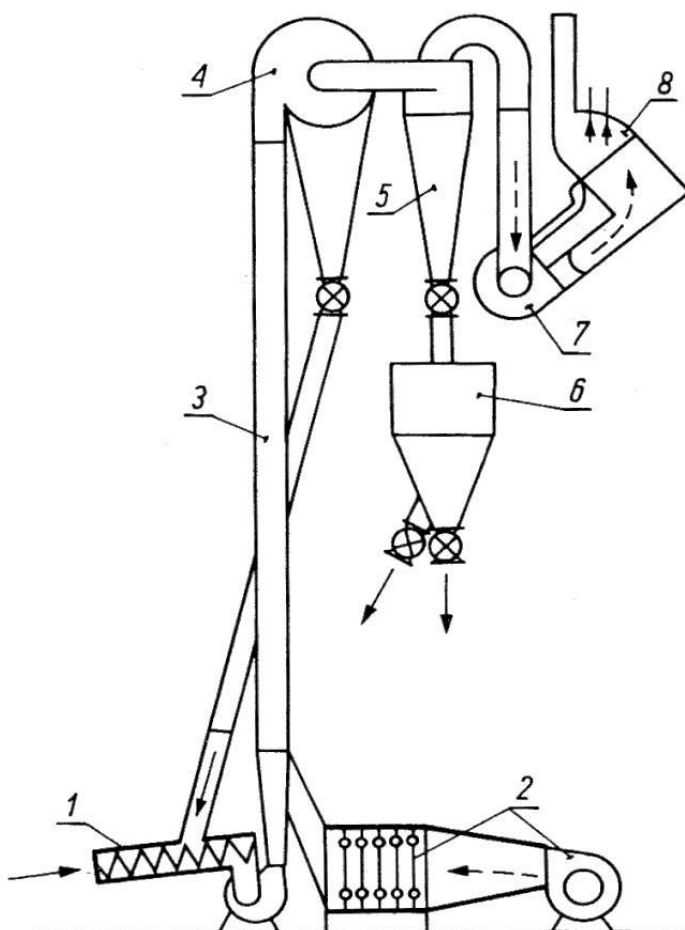


b)



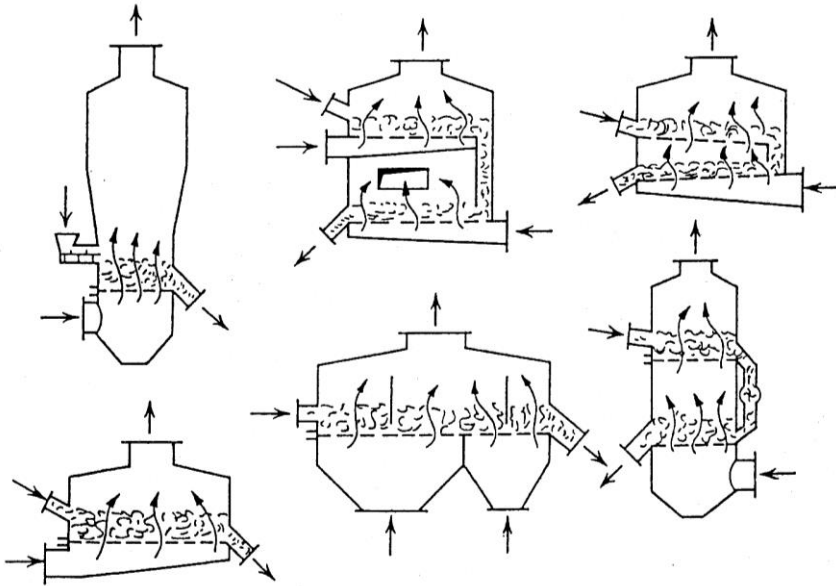
**Rys. I.58.** Suszarka pionowa – przesypowa: a) z przesypem grawitacyjnym, b) z przesypem wspomaganym za pomocą podajników; 1 – wlot gorących gazów, 2 – wylot gazów, 3 – suszony materiał (nadawa), 4 – wylot produktu, 5 – podajnik przesypowy, 6 – wlot gazu chłodzącego

Materiały, które dają się transportować pneumatycznie, można w czasie transportu jednocześnie suszyć. Suszarkę taką w układzie transportu pionowego pokazano na rys. I.59. Typowe materiały suszone w takich suszarkach to torf, miął węglowy, gips, granulaty tworzyw sztucznych, pasze itp. Suszarki te charakteryzują się dużą intensywnością suszenia dzięki czemu można w nich suszyć również materiały wrażliwe termicznie. Niemniej mogą one być stosowane do suszenia materiałów łatwo schnących, gdyż czas przebywania jest zazwyczaj bardzo krótki i wynosi najwyżej kilka sekund. Jak w każdym systemie transportu pneumatycznego suszarka taka jest dodatkowo wyposażona w układy separacji faz.

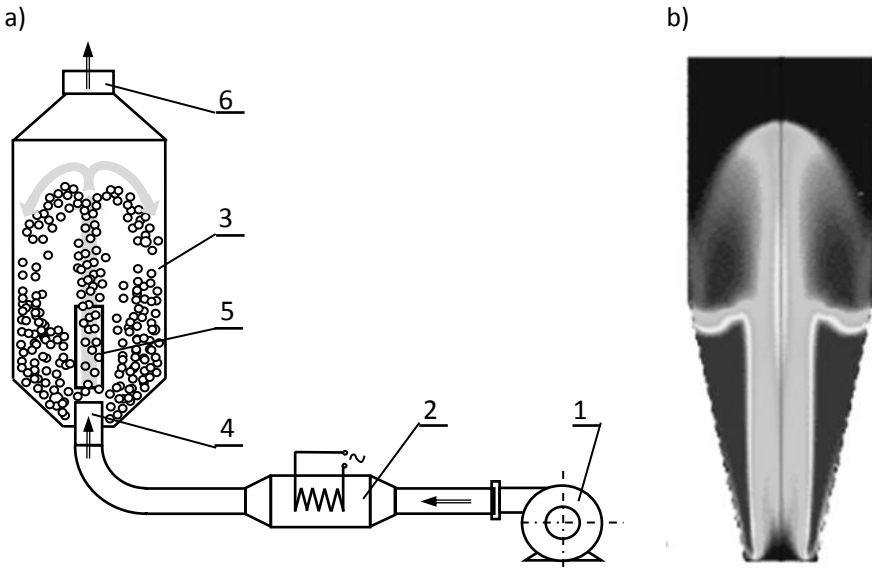


**Rys. I.59.** Suszarka pneumatyczna: 1 – dozownik ślimakowy, 2 – wentylator z nagrzewnicą, 3 – rura transportowa, 4 – głowica zwrotna suszonego materiału, 5 – cyklon, 6 – separator powietrzny, 7 – wentylator, 8 – odpylacz mokry.

Fluidyzacja złoża materiału wilgotnego przez strumień gorącego powietrza stwarza bardzo dobre warunki suszenia. W suszarkach fluidalnych, oprócz klasycznych złoż fluidalnych wykorzystywane bywają złoża fontannowe. Zasadę działania różnych suszarek fluidyzacyjnych przedstawiono na rys. I.60, a fontannowej na rys. I.61.



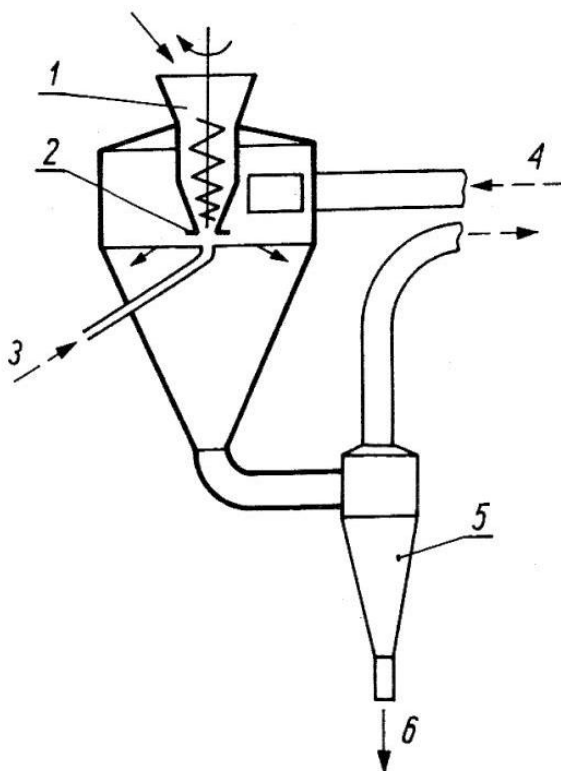
**Rys. I.60.** Schematy suszarek fluidyzacyjnych – różne warianty rozwiązań aparaturowych



**Rys. I.61.** Schemat suszarki ze złożem fontannowym\*): a) instalacja suszarki, b) modelowe złożo fontannowe; 1- wentylator, 2- nagrzewnica gazu, 3- komora suszenia, 4- dysza zasilająca, 5- rura cyrkulacyjna, 6 – króciec odlotowy gazu

\*) za Sobieski W.: *Numerical analysis of sensitivity of Eulerian multiphase model for a spouted bed grain dryer*. Drying Technology Vol. 26, No. 12(2008), pp. 1438-1456

Do suszenia materiałów ciekłych stosowane bywają suszarki rozpryskowe, używane np. przy produkcji mleka w proszku czy ekstraktów kawy. Materiał ciekły rozpryskiwany jest w komorze suszenia za pomocą różnego rodzaju rozpylaczy – mechanicznych lub pneumatycznych, jednocześnie do komory wprowadzane jest powietrze suszące. Produkt otrzymywany jest w postaci proszku, granulek lub aglomeratów. Przykładowy schemat suszarki rozpryskowej pokazano na rys. I.62.

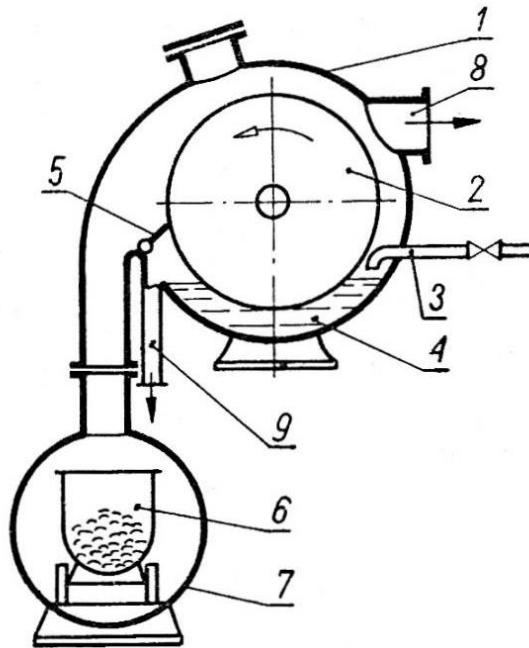


**Rys. I.62.** Suszarka rozpryskowa: 1 – wlot surowca, 2 – dysza rozpryskowa, 3 – wlot sprężonego gazu, 4 – wlot gorącego gazu suszącego, 5 – cyklon, 6 – wylot produktu

Przykładem suszarki kontaktowej może być suszarka walcowa, stosowana do suszenia materiałów w postaci bardzo lepkich cieczy i ich roztworów, past itp., a zatem materiałów zalepiających inne typy suszarek – na rys. I.63 pokazano schemat suszarki jednowalcowej.

Suszony materiał w postaci cienkiej warstwy (0,1-1 mm) nakładany jest na powierzchnię obracającego się walca, który jest ogrzewany od wewnątrz. Susz jest zeskrobywany z walca i przekazywany do izotermicznego zasobnika.

Suszarki tego typu są stosowane do suszenia past i zawiesin, które nie ulegają degradacji przy krótkotrwałym kontakcie z nagrzaną do wysokiej temperatury powierzchnią walca. Znane też są rozwiązania z zewnętrznymi bębniami suszącymi z odciąganiem oparów.



**Rys. I.63.** Suszarka jednowalcowa z zasilaniem zanurzeniowym: 1 – obudowa  
 2 – wałek suszący, 3 – dopływ surowca, 4 – rynna surowca, 5 – skrobak suszu,  
 6 – zbiornik suchego materiału, 7 – obudowa zbiornika, 8 – odprowadzenie oparów,  
 9 – przelew

Podstawowe zalety suszarek kontaktowych wynikają z możliwości zachowania dużej czystości suszącego materiału, gdyż nie znajduje się on w kontakcie z czynnikiem suszącym, a także możliwość stosowania dużej powierzchni grzejnej walca. Do wad z kolei zaliczyć należy znaczny koszt inwestycyjny oraz prowadzenie suszenia najczęściej w sposób okresowy.

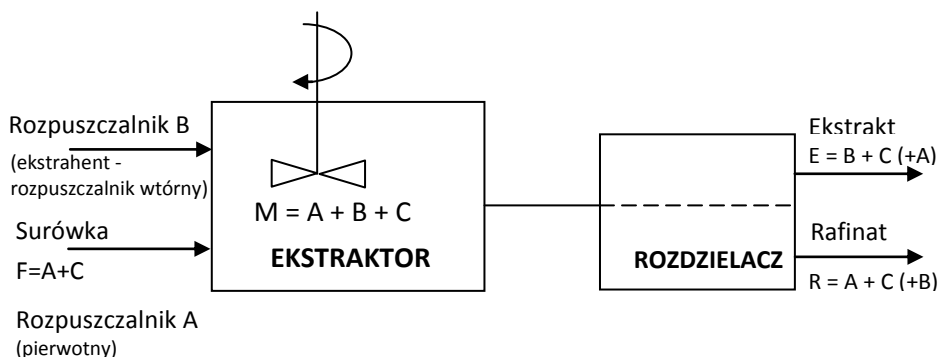


## II. EKSTRAKCJA

### II.1. Wprowadzenie i równowaga międzyfazowa ciecz-ciecz

Ekstrakcją nazywamy proces częściowego lub całkowitego rozdziału mieszaniny ciekłej lub stałej za pomocą rozpuszczalnika. Proces ten polega zatem na wydzieleniu (ekstrahowaniu) składnika C z nośnika (materiału) ciekłego lub stałego A, za pomocą ciekłego rozpuszczalnika B. Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz czasem bywa nazywana ekstrakcją właściwą, a ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz, szczególnie w przypadku wody – ługowaniem.

Podczas ekstrakcji pierwotną mieszaninę składników ciekłych lub stałych, zwaną surówką ekstrakcyjną, doprowadza się do intensywnego kontaktu z odpowiednio dobranym rozpuszczalnikiem (ekstrahentem), wykazującym selektywną rozpuszczalność w stosunku do składników surówki. Do ekstraktora (rys. II.1) doprowadza się surówkę F, składającą się ze składników A i C, składnik A bywa nazywany rozpuszczalnikiem pierwotnym, w którym rozpuszczony jest, podlegający wydzieleniu, składnik C. Do ekstraktora dopływa także składnik B – ekstrahent (rozpuszczalnik wtórny). W aparacie następuje dobre wymieszanie obu strumieni, składnik C rozpuszcza się w ekstrahencie dając tzw. ekstrakt, a pozostałość poekstrekcyjna nosi nazwę rafinatu. Aby ekstrakcję można było przeprowadzić, rozpuszczalnik B powinien być nierozpuszczalny, lub tylko częściowo rozpuszczalny, w składniku A; tylko wtedy mogą powstać dwie fazy ciekłe – ekstrakt i rafinat, które są rozdzielane, zazwyczaj grawitacyjnie, w rozdzielaczu.



**Rys. II.1.** Schemat procesu ekstrakcji

W dalszych rozważaniach będziemy używać następujących oznaczeń i terminów, najczęściej stosowanych w ekstrakcji:

A – rozpuszczalnik pierwotny, nośnik, w którym rozpuszczona jest ciecz C

F – surówka ekstrakcyjna będąca mieszaniną (A + C)

B – rozpuszczalnik wtórny, ekstrahent

C – ciekły składnik surówki, który podlega ekstrakcji (wydzieleniu).

W procesie periodycznym symbole A, B, C, F oznaczają masę poszczególnych składników wyrażaną w kg lub kmol. W procesie ciągłym  $\dot{A}$ ,  $\dot{B}$ ,  $\dot{C}$  to strumienie kg/s lub kmol/s:

$x_{iR}$  udział molowy składnika w rafinacie ( $i = A, B, C$ )

$x_{iE}$  udział molowy składnika w ekstrakcie ( $i = A, B, C$ )

W przypadku operowania masą wyrażoną w kg, używać będziemy udziałów masowych, oznaczanych również  $x_i$ , czasem wygodnie będzie stosować stosunki molowe  $X_i$ .

Ekstrakcję prowadzi się na ogół przy niezbyt dużej temperaturze, zazwyczaj poniżej 150°C, a w przemyśle spożywczym poniżej 70°C. Maksymalną możliwą temperaturę procesu wyznacza temperatura wrzenia. Ekstrakcja jest zatem procesem zachowawczym, na ogół znacznie tańszym niż inne metody rozdzielania np. destylacja. Ekstrakcja może być prowadzona jako proces periodyczny lub ciągły.

Ekstrakcja jest stosowana przy rozdzielaniu alkoholi, węglowodorów alifatycznych, otrzymywaniu niektórych olejów z ciężkich frakcji ropy naftowej. Ogólnie w przypadku rozdzielania mieszanin o bardzo bliskiej jedności lotności względnej, mieszanin azeotropowych oraz wrażliwych na wysoką temperaturę.

W przemyśle spożywczym podstawowe znaczenie ma ekstrakcja cukru z buraków cukrowych oraz wydzielanie tłuszczów roślinnych z roślin oleistych, a także przy produkcji ekstraktów kawy, herbaty, koncentratów owocowych itp.

Przy doborze odpowiedniego rozpuszczalnika dla danego procesu technologicznego, należy zwrócić uwagę głównie na następujące jego właściwości:

- gęstość rozpuszczalnika powinna różnić się od gęstości surówki,
- rozpuszczalnik powinien rozpuszczać tylko składnik wydzielany (ekstrahowany).

Odrębnym problemem jest odzysk rozpuszczalnika wtórnego B z ekstraktu i rafinatu. Często dokonuje się tego drogą destylacji lub rektyfikacji i zwraca rozpuszczalnik do obiegu.

Jeśli przyjmiemy, że składniki A i B nie rozpuszczają się wzajemnie i surówkę ( $A + C$ ) zmieszamy z rozpuszczalnikiem B, to otrzymamy dwie fazy ciekłe. W danej temperaturze składnik C podzieli się między obie fazy w ściśle określonym stosunku:

$$K = \frac{\text{stężenie składnika C w ekstrakcie}}{\text{stężenie składnika C w rafinacie}} = \frac{x_{CE}^*}{x_{CR}} \quad (\text{II-1})$$

gdzie  $x_{CR}$  i  $x_{CE}^*$  to odpowiednio udziały molowe składnika C w rafinacie i ekstrakcie w stanie równowagi.

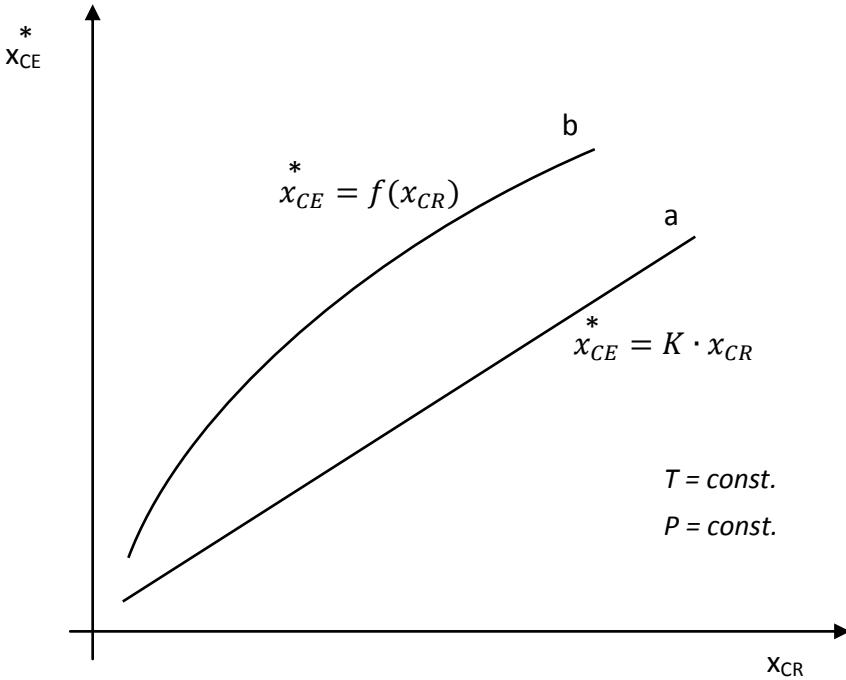
$K$  nosi nazwę stałej (współczynnika) podziału Nernsta, jest wielkością indywidualną dla danej pary rozpuszczalników i składnika ekstrahowanego C i zależy od temperatury i ciśnienia.

Jeśli  $K$  jest wielkością stałą to obrazem równania



$$x_{CE}^* = K x_{CR} \quad (\text{II-2})$$

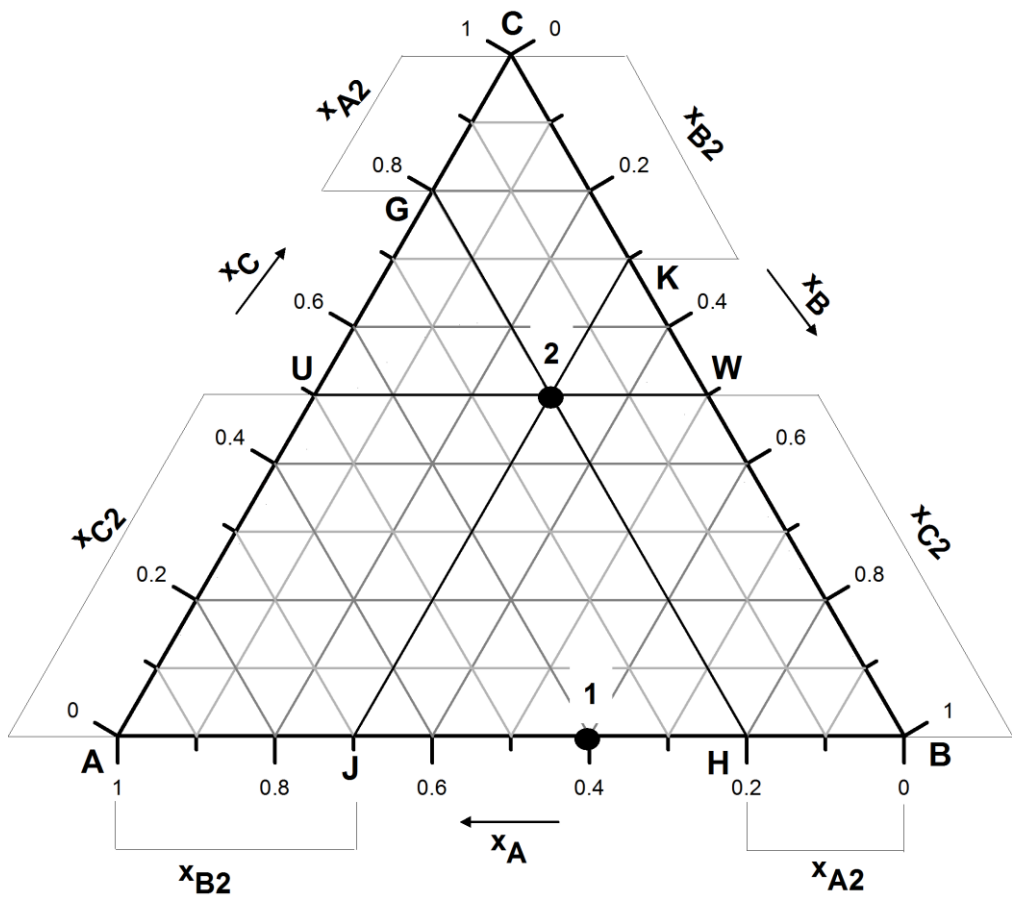
jest linia prosta. W przypadku odchylenia od prawa Nernsta linia równowagi przestaje być prostą – rys. II.2.



**Rys. II.2.** Równowaga ekstrakcyjna dla układów całkowicie nierozpuszczalnych: a) stosujących się do prawa Nernsta, b) wykazujących odchylenie od prawa Nernsta

Warto zauważyć, że im stała  $K$  ma większą wartość, tym łatwiej jest wyekstrahować składnik  $C$  z rozpuszczalnika pierwotnego. Dla małych stężeń  $C$  udziały molowe można z powodzeniem zastąpić stosunkami molowymi  $X$ .

W przypadku częściowej wzajemnej rozpuszczalności, w każdej z faz ciekłych występują trzy składniki i konieczne staje się posłużenie wykresem trójkątnym równobocznym Gibbsa, rys II.3.



Rys. II.3. Wykres trójkątny Gibbsa dla mieszaniny trójskładnikowej

Wierzchołki trójkąta przedstawiają czyste składniki A, B, C (odpowiednio  $x_A = 1$ ,  $x_B = 1$ ,  $x_C = 1$ ), a boki – mieszaniny dwuskładnikowe AB, AC i BC. Np. bok AB odnosi się do mieszaniny dwuskładnikowej AB i oznacza stany, dla których  $x_C = 0$ . W punkcie 1 udział składnika C –  $x_{C1} = 0$ , a składników A i B odpowiednio  $x_{A1} = 0,4$  i  $x_{B1} = 0,6$ .

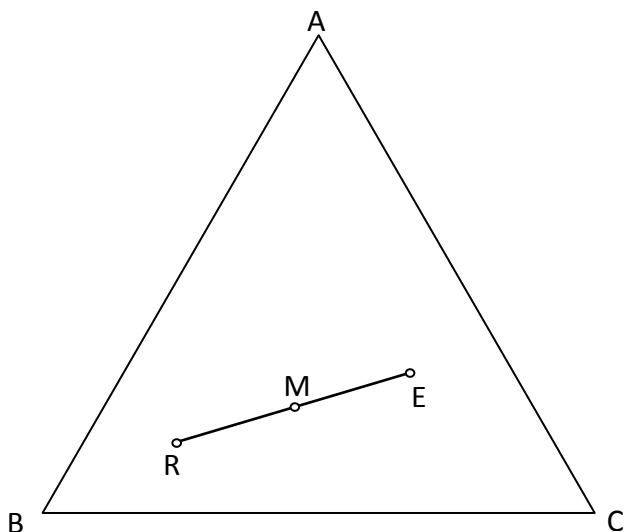
Punkty leżące na powierzchni trójkąta określają układy mieszanin trójskładnikowych A, B, C, np. punkt 2. Punkty przecięć linii równoległych do boków trójkąta, poprowadzonych przez punkt 2, z bokami trójkąta (H, G, K, J, U, W), określają skład mieszaniny w tym punkcie. I tak linia UW określa mieszaninę o udziale składnika  $x_{C2} = 0,5$ , co można odczytać na boku BC (odcinek  $\overline{BW}$ ) lub na boku AC (odcinek  $\overline{AU}$ ). Analogicznie linia JK, równoległa do boku AC wyznacza wartość  $x_{B2} = 0,3$  (odcinki  $\overline{KC}$  i  $\overline{AJ}$ ). To samo dotyczy linii GH pozwalającej znaleźć  $x_{A2} = 0,2$  (odcinki  $\overline{GC}$  i  $\overline{BH}$ ).

Z prostych zależności geometrycznych w trójkątach równobocznych wynika, że

$$x_A + x_B + x_C = 1, \quad (\text{II-3})$$

jeśli przyjmiemy każdy z boków trójkąta za jednostkę.

Na wykresie trójkątnym Gibbsa można przedstawić różne stany mieszanin trójskładnikowych, np. określić skład mieszaniny powstałej ze zmieszania dwóch różnych mieszanin wyjściowych. Jeżeli  $R$  kmoli mieszaniny o składzie odpowiadającym punktowi  $R$  (rys. II.4) zmieszamy z  $E$  kmolami mieszaniny o składzie odpowiadającym punktowi  $E$ , to skład mieszaniny wynikowej  $M$  znajdziemy na prostej łączącej punkty  $R$  i  $E$ .



**Rys. II.4.** Mieszanie dwóch cieczy trójskładnikowych

Położenie tego punktu zależy od stosunku masy mieszanin  $R$  i  $E$

$$\frac{R}{E} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}} \quad (\text{II-4})$$

bowiem ogólny bilans masowy da:

$$E + R = M. \quad (\text{II-5})$$

Bilans składnika A:

$$Ex_{AE} + Rx_{AR} = Mx_{AM}, \quad (\text{II-6})$$

a składnika B:

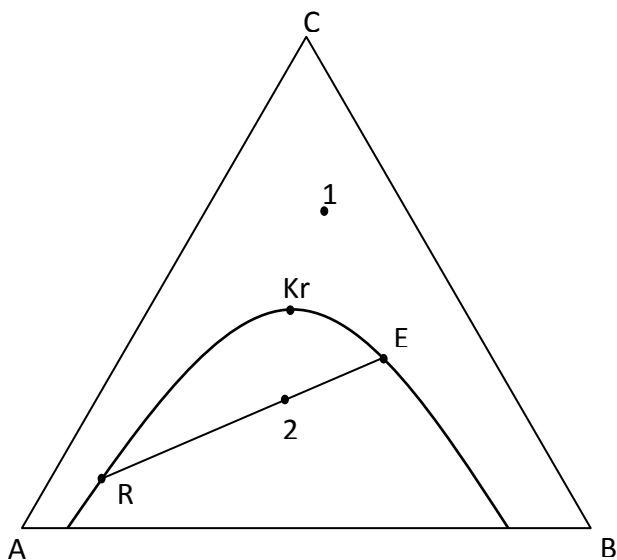
$$Ex_{BE} + Rx_{BR} = Mx_{BM}. \quad (\text{II-7})$$

Podstawiając (II-5) do r. (II-6) otrzymamy:

$$Ex_{AE} + Rx_{AR} = Ex_{AM} + Rx_{AM} \quad (\text{II-8})$$



W miarę dodawania, w stałej temperaturze, do mieszaniny dwufazowej AB cieczy C, zmienia się stosunek ilościowy  $\overline{SM}/\overline{MT}$ , aż do momentu gdy zniknie faza ciekła z maksymalną zawartością C i powstanie jednorodna, jednofazowa mieszanina trójskładnikowa ABC – odpowiada temu punkt  $M'$ , zwany punktem nasycenia. Podobne doświadczenie można przeprowadzić z mieszaninami o innym składzie, np. odpowiadającym punktom P i Q na osi AB i otrzymać w punktach P' i Q' stany nasycenia. Otrzymamy w ten sposób krzywą graniczną zwaną też izotermą rozpuszczalności lub linią podziału. Krzywa graniczna oddziela układy trójskładnikowe jednorodne od ciekłych układów dwufazowych. Każdy punkt leżący na zewnątrz tej linii, jak np. punkt 1 na rys. II.6, reprezentuje mieszaninę jednofazową. Natomiast punkt znajdujący się pod krzywą, np. punkt 2, odpowiada mieszaninie trójskładnikowej o dwóch współistniejących fazach ciekłych. Jeżeli fazy te znajdują się w stanie równowagi fizykochemicznej, to składy faz znajdziemy na linii granicznej. Jedna z tych faz ma skład oznaczony punktem R (rafinat), ze znacznym udziałem składnika A, a skład drugiej fazy reprezentuje punkt E (ekstrakt) z dużym udziałem składnika B. Linia łącząca te dwa punkty i przechodząca przez punkt 2 nazywa się cięciwą równowagową.



**Rys. II.6.** Krzywa graniczna i cięciwa równowagowa

W miarę wzrostu stężenia składnika C, cięciwy leżą coraz wyżej i stają się krótsze, a punkty R i E zbliżają się do siebie, aż schodzą się w punkcie Kr – punkcie krytycznym, w którym składy obu faz stają się identyczne.

Nachylenie cięciw równowagowych zależy od wartości stałej podziału Nernsta. Dla  $K > 1$  cięciwy nachylane są pod kątem ostrym, przy  $K < 1$  – rozwartym, a dla  $K = 1$  cięciwy biegną poziomo. Dane równowagowe, pozwalające

dla różnych układów wykreślić linie graniczne i cięciwy równowagowe są do znalezienia w odpowiedniej literaturze.

W tabeli II.1 podano dane równowagowe dla układu 1,1,2 – trójchloroetan (A) – woda (B) – aceton (C), a na rys. II.7 linię graniczną dla tego układu wraz z cięciwami równowagowymi, opisanymi w tabeli II.2.

**Tabela II.1.**

Równowaga ciecz-ciecz dla układu 1,1,2 – trójchloroetan-woda (B) – aceton (C)  
w temp. 25°C (dane w procentach masowych)

Krzywa graniczna

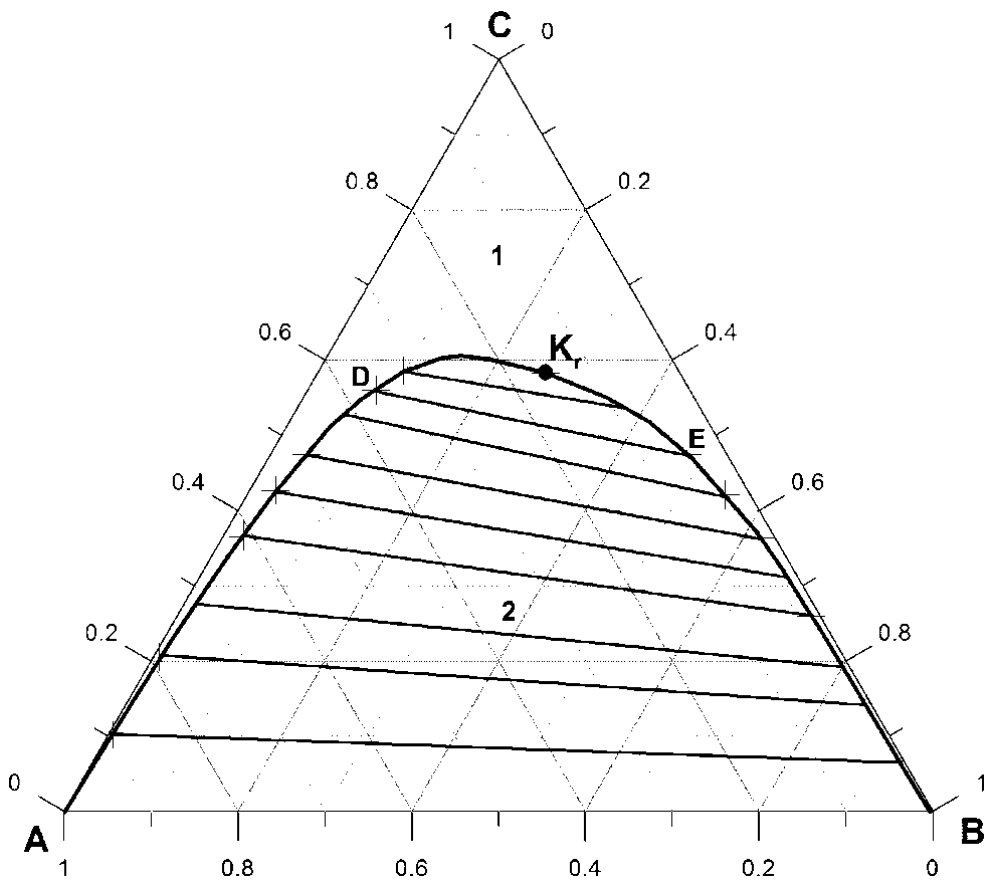
Trójchloroetan (A)	Aceton (C)	Woda (B)
99,9	0,0	0,1
94,7	5,0	0,3
84,6	14,8	0,6
75,7	23,3	1,0
70,4	28,2	1,4
64,2	34,0	1,9
54,9	42,1	3,0
43,9	51,1	5,0
38,3	54,8	6,8
31,7	58,5	9,8
26,4	60,3	13,3
24,0	60,6	15,4
20,7	60,0	19,3
15,4	58,3	26,3
10,0	55,0	35,0
6,8	51,9	41,3
4,3	47,2	48,5
1,7	37,2	61,1
1,2	32,2	66,6
1,0	27,2	71,8
0,9	24,6	74,5
0,6	11,7	87,6
0,5	4,8	94,7
0,4	0,0	99,6

**Tabela II.2.**

Cięciwy równowagowe

Aceton w warstwie

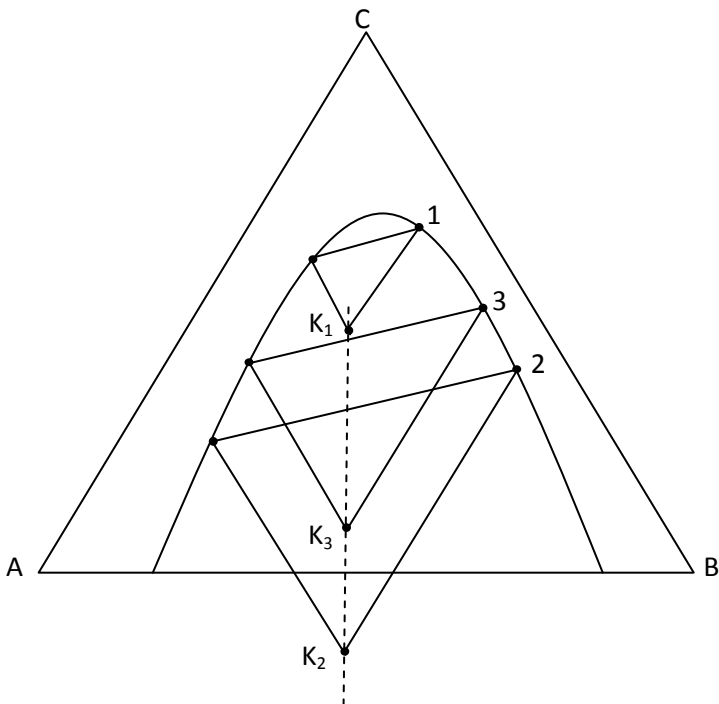
Trójchloro- etanowej A	10,3	20,8	27,7	37,1	43,0	48,2	54,0	57,4	50,3	58,0 p. kryt.
Wodnej B	6,5	14,0	19,0	26,0	30,9	35,7	40,9	46,1	51,8	



**Rys. II.7.** Krzywa graniczna i cięciwy równowagowe dla układu 1,1,2 – trójchloroetan (A) – woda (B) – aceton (C)

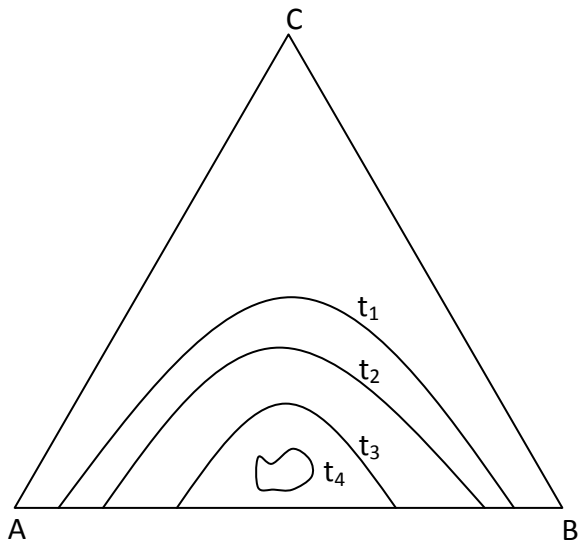
Położenia ciętyw równowagowych wyznaczane są na ogół doświadczalnie. W przypadku gdy dysponujemy zbyt małą liczbą ciętyw, przebieg następnych można wyznaczyć za pomocą następującej konstrukcji – rys. II.8.

Polega ona na poprowadzeniu przez końce ciętyw danych (1 i 2 na rys. II.8) linii równoległych do boków w trójkącie ABC. Punkty przecięć ( $K_1$  i  $K_2$ ) tych linii leżą w przybliżeniu na linii prostej, co pozwala na wykreślenie nowych ciętyw, np. ciętiwy 3.



**Rys. II.8.** Graficzne wyznaczenie cięciw równowagi ekstrakcyjnej

Wpływ temperatury na położenie linii granicznej jest znaczny. Zwykle następuje zmniejszenie się obszaru dwufazowego wraz ze wzrostem temperatury, czasem aż do jego zupełnego zniknięcia (rys. II.9).



**Rys. II.9.** Wpływ temperatury na położenie linii granicznych  $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$

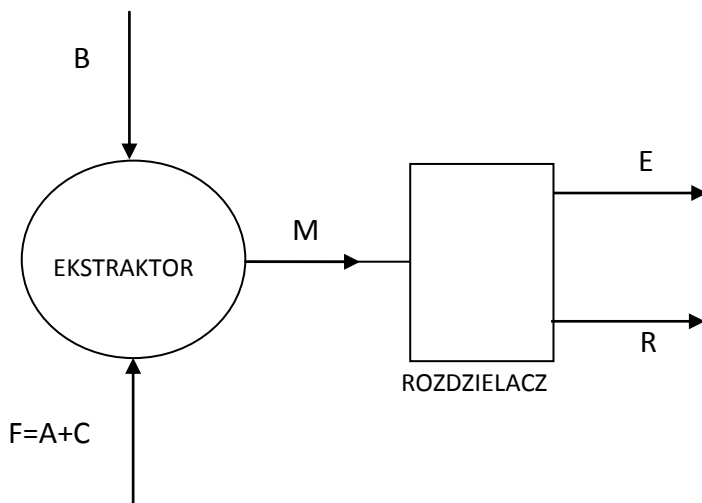


## II.2. Sposoby ekstrakcji ciecz-ciecz

### II.2.1. Ekstrakcja jednostopniowa okresowa

Zasadę działania ekstrakcji jednostopniowej pokazano na schemacie – rys. II.10. Surówka ekstrakcyjna  $F = A + C$  zostaje dokładnie zmieszana w ekstraktorze z rozpuszczalnikiem B, a następnie przepływa do rozdzielacza, w którym następuje rozdzielenie ekstraktu E od rafinatu R.

Przy założeniu, że między fazami E i R został osiągnięty stan równowagi fizykochemicznej, taki układ nosi nazwę stopnia teoretycznego lub doskonałego.



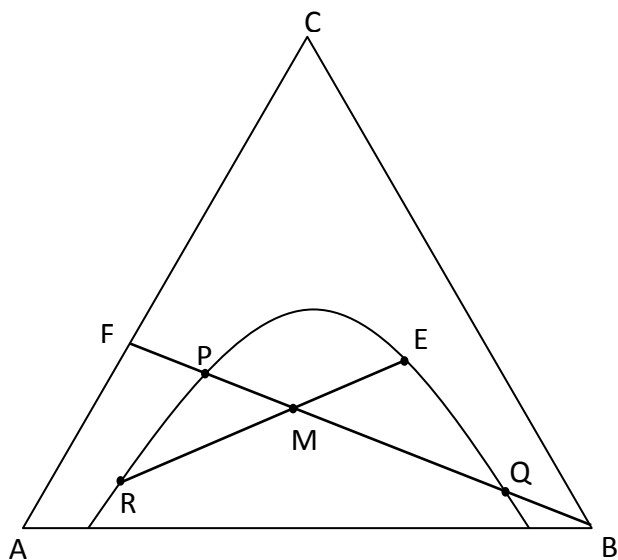
Rys. II.10. Schemat ekstrakcji jednostopniowej

Bilans masowy stopnia przyjmuje postać:

$$(A + C) + B = F + B = M = R + E . \quad (\text{II-13})$$

Przyjmując, że skład surówki określony jest położeniem punktu F (rys. II.11), to po zmieszaniu jej z rozpuszczalnikiem B, skład mieszaniny określa punkt leżący na linii BF.

Jednocześnie skład mieszaniny musi być taki, aby powstał układ dwufazowy, czyli punkt M musi znaleźć się poniżej linii granicznej.



**Rys. II.11.** Trójkąt Gibbsa dla ekstrakcji jednostopniowej

Z reguły dźwigni wynika, że:

$$F(\overline{FM}) = B(\overline{BM}), \quad (\text{II-14})$$

gdzie odcinki  $(\overline{FM})$  i  $(\overline{BM})$  reprezentują odpowiednie różnice stężeń, i

$$\frac{B}{F} = \frac{(\overline{FM})}{(\overline{BM})} \quad (\text{II-15})$$

a zapotrzebowanie rozpuszczalnika, dla założonego składu mieszaniny, czyli położenia punktu M wyniesie:

$$B = F \frac{(\overline{FM})}{(\overline{BM})} \quad (\text{II-16})$$

Wykreślając teraz, na podstawie danych równowagowych, cięciwę równowagową przechodzącą przez punkt M, znajdziemy na linii granicznej składy ekstraktu i rafinatu, określone położeniem punktów E i R.

Położenie punktu M zależy od ilości dodanego do surówki rozpuszczalnika. Minimalne zapotrzebowanie rozpuszczalnika określa punkt krytyczny przecięcia się linii BF z krzywą graniczną (punkt P na rys. II.11). Podobnie, maksymalna ilość rozpuszczalnika wynika z położenia punktu Q. Reguła dźwigni pozwala obliczyć

$$B_{min} = F \frac{\overline{FP}}{(\overline{BP})} \quad (\text{II-17})$$

oraz

$$B_{max} = F \frac{(\overline{FQ})}{(\overline{BQ})} \quad (\text{II-18})$$

Ilość rozpuszczalnika musi zatem spełniać warunek

$$B_{min} < B < B_{max} . \quad (\text{II-19})$$

Mając ilość rozpuszczalnika, tzn. ustalone położenie punktu M, masy ekstraktu E i rafinatu R można znaleźć z bilansu ogólnego

$$E + R = M \quad (\text{II-20})$$

i bilansu składnika C

$$Ex_{CE} + Rx_{CR} = M_{CM} . \quad (\text{II-21})$$

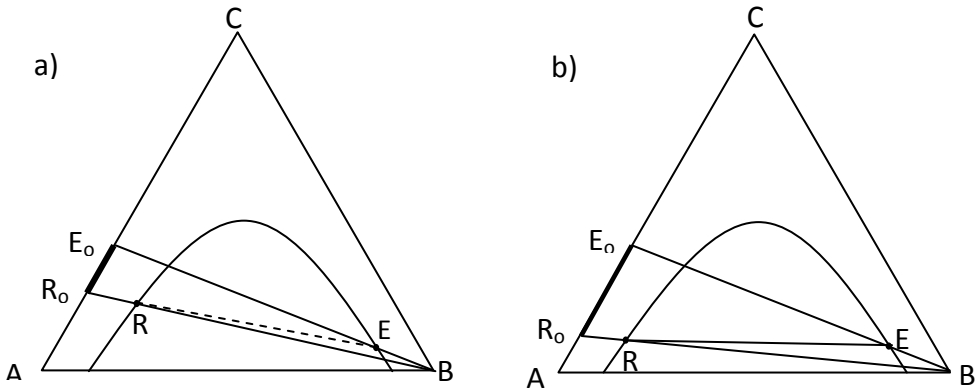
Po przekształceniach, ilość ekstraktu

$$E = M \frac{x_{CM} - x_{CR}}{x_{CE} - x_{CR}} \quad (\text{II-22})$$

i rafinatu

$$R = M - E \quad (\text{II-23})$$

Istotne znaczenie ma dobór ekstrahentu odpowiednio selektywnego, a więc umożliwiającego jak największe zróżnicowanie zawartości składnika ekstrahowanego w ekstrakcie i rafinacie. Problem ten również można rozpatrzyć na wykresie trójkątnym Gibbsa (rys. II.12).



**Rys. II.12.** Rozpuszczalnik o mniejszej (a) i większej (b) selektywności

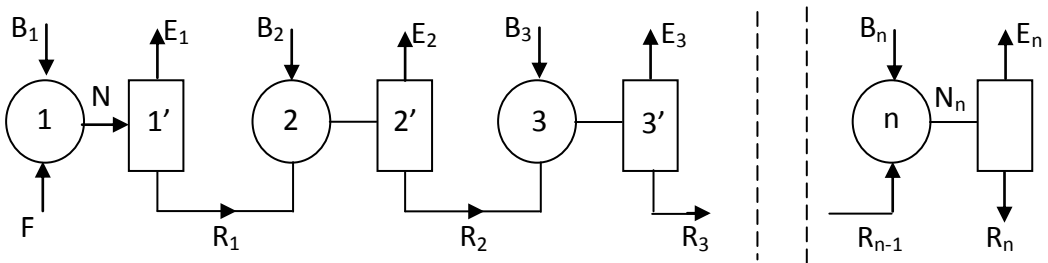
Położenie punktów  $E$  i  $R$ , odpowiadających składom ekstraktu i rafinatu wynika z kształtu linii granicznej i przebiegu cięciwy równowagowej. Punkty  $E_0$  i  $R_0$  reprezentują stany po całkowitym usunięciu rozpuszczalnika ( $B = 0$ ) z ekstraktu i rafinatu. Odległość między punktami  $E_0$  i  $R_0$  jest miarą selektywności. Im odległość ta jest większa, tym rozpuszczalnik bardziej selektywny. Wskazane jest również aby rozpuszczalnik, oprócz dobrej selektywności, wykazywał się możliwie dużą wartością stałej podziału Nernsta, najlepiej większą od jedności. Inne cechy dobrego rozpuszczalnika podano poprzednio.

Jak wynika z dotychczasowych rozważań, dobór warunków procesu ekstrakcji jest złożonym problemem optymalizacyjnym.

Ekstrakcja jednostopniowa, jakkolwiek najprostsza aparaturowo, nie pozwala na ogół na uzyskanie odpowiednio dużej wydajności, ani dostatecznie dobrego stopnia wyekstrahowania. Można temu zaradzić powtarzając wielokrotnie ekstrakcję jednostopniową.

## II.2.2. Ekstrakcja wielostopniowa współprądowa

Ekstrakcja wielostopniowa współprądowa jest właściwie wielokrotnym powtórzeniem ekstrakcji jednostopniowej z tym, że rafinat z rozdzielacza pierwszego stopnia  $1'$  (rys. II.13) stanowi surówkę dla stopnia drugiego, gdzie zostaje zmieszany z porcją świeżego rozpuszczalnika wtórnego  $B_2$ .

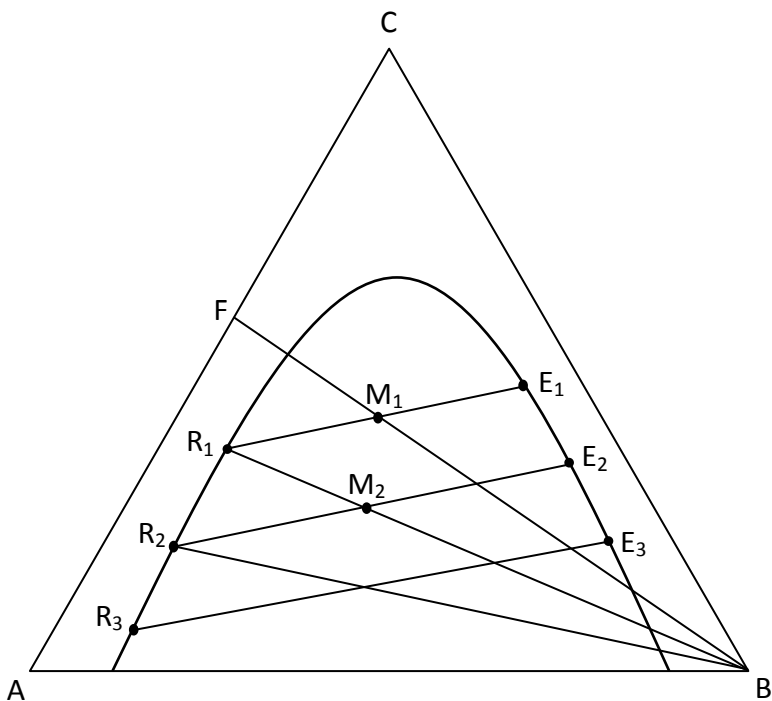


Rys. II.13. Schemat ekstrakcji wielostopniowej współprądowej

W rezultacie otrzymuje się dowolnie czysty rafinat oraz szereg coraz słabszych ekstraktów, które mogą być odbierane oddzielnie i poddawane dalszej przeróbce, albo łączone razem i kierowane do odzysku rozpuszczalnika wtórnego B.

Proces ekstrakcji wielostopniowej współprądowej można przedstawić na wykresie trójkątnym Gibbsa (rys. II.14), traktując każdy ze stopni jako teoretyczny i powtarzając rozumowanie oraz konstrukcję graficzną jak dla ekstrakcji jednostopniowej.

Zmieszanie w pierwszym stopniu surówki F z rozpuszczalnikiem w ilości  $B_1$  daje mieszaninę  $M_1$ . Na podstawie reguły linii prostej i reguły dźwigni można określić położenie punktu  $M_1$  a zatem i skład ekstraktu  $E_1$  oraz rafinatu  $R_1$ . Rafinat  $R_1$  jest jako surówka, kierowany do ekstraktora 2 i miesza się z rozpuszczalnikiem w ilości  $B_2$ . W zależności od ilości  $R_1$  i  $B_2$  określa się punkt  $M_2$ , a poprowadzona przez niego cięciwa równowagowa wyznacza punkt  $E_2$  i  $R_2$ . Postępowanie takie prowadzi się aż do ostatniego stopnia, tzn. do uzyskania założonego składu rafinatu  $R_n$ . Z położenia punktów  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$  można określić składy ekstraktów, a znając ich ilość można, w przypadku ich łączenia, obliczyć średni skład ekstraktu.

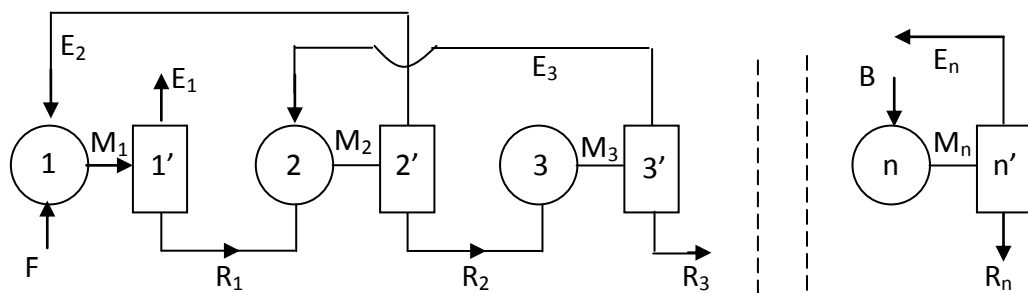


**Rys. II.14.** Ekstrakcja współprądowa trójstopniowa

Całkowita ilość rozpuszczalnika  $B = B_1 + B_2 + B_3 + \dots + B_n$  może być dzielona w różny sposób między poszczególne stopnie, czym można wpływać na składy ekstraktów z poszczególnych stopni.

### II.2.3. Ekstrakcja wielostopniowa przeciwpądowa

Zastosowanie ekstrakcji wielostopniowej przeciwpądowej umożliwia otrzymanie ekstraktu o stałym stężeniu składnika ekstrahowanego C, zmniejszenie ilości użytego rozpuszczalnika wtórnego oraz otrzymania rafinatu o stosunkowo małej zawartości składnika C. Schemat instalacji pokazano na rys. II.15.



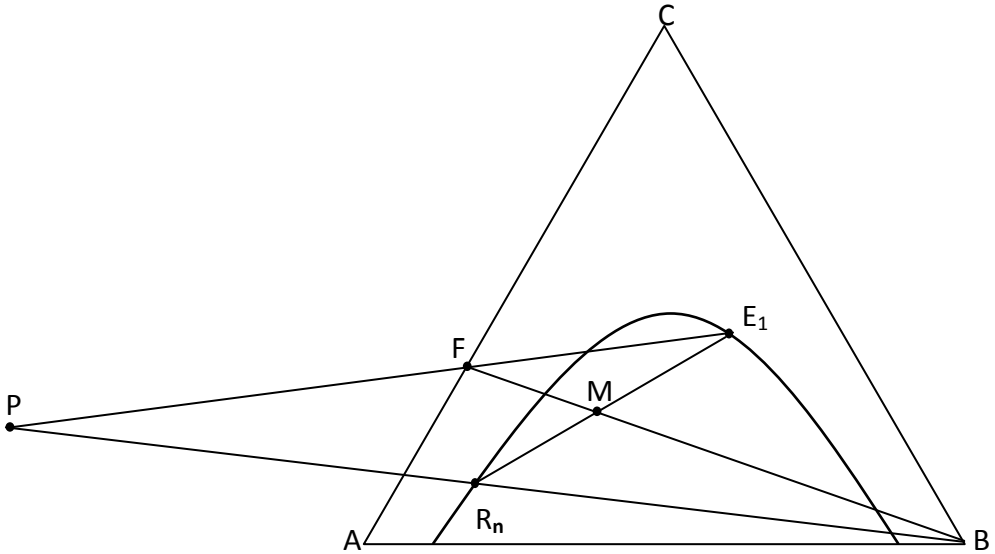
**Rys. II.15.** Schemat ekstrakcji wielostopniowej przeciwpądowej

Surówkę wprowadza się do pierwszego ekstraktora (1), a rozpuszczalnik wtórny do ekstraktora ostatniego (n). Ekstrakt i rafinat przepływają przeciwnieprądowo przez poszczególne stopnie, aby w końcu uzyskać z pierwszego rozdzielacza (1') ekstrakt najbardziej wzbogacony w składnik C, a najuboższy w składnik C rafinat odprowadzić z ostatniego rozdzielacza n'.

Bilans masowy ogólny ma postać:

$$F + B = M = E_1 + R_n . \quad (\text{II-24})$$

Położenie punktu M daje reguła dźwigni – rys. II.16.



**Rys. II.16.** Ekstrakcja wielostopniowa przeciwnieprądowa

Mieszanina dwóch strumieni dopływających  $B + F$ , dzieli się na dwa strumienie odpływające  $E_1 + R_n$ . Wymagania odnośnie do czystości rafinatu lub mocy ekstraktu muszą być założone z góry. W takim przypadku, przy znajomości składu jednego ze strumieni odpływowych ( $E_1$  lub  $R_n$ ) skład drugiego znajdziemy na linii granicznej za pomocą reguły linii prostej. Jeśli uzyskany skład nie odpowiada nam, należy zmienić położenie punktu M przez zmianę ilości rozpuszczalnika B.

Równanie (II-24) można napisać w postaci:

$$F - E_1 = R_n - B = P . \quad (\text{II-25})$$

Wartość  $P$  oznacza różnicę między ilością wprowadzonej surówki i odprowadzonego ekstraktu ( $F - E_1$  albo różnicę między odbieranym rafinatem i doprowadzonym rozpuszczalnikiem ( $R_n - B$ ). Po przekształceniu

$$F = P + E_1 \quad (\text{II-26})$$

i

$$R_n = P + B . \quad (\text{II-27})$$

Można przyjąć, że  $P$  jest fikcyjną mieszaniną, która dodana do ekstraktu  $E_1$ , daje surówkę  $F$ , lub dodana do rozpuszczalnika daje rafinat  $R_n$ . Położenie punktu  $P$ , zwanego biegunem operacyjnym, można znaleźć stosując regułę linii prostej w odniesieniu do punktów  $F$  i  $E_1$  oraz  $R_n$  i  $B$ , kreśląc przez nie linie proste (rys. II.16).

Równania (II-25), (II-26) i (II-27) są słuszne również dla każdego stopnia ekstrakcyjnego i dla dowolnej grupy stopni, gdyż różnica między ilością ekstraktu i rafinatu w każdym stopniu jest jednakowa. Np. dla pierwszych dwóch stopni:

$$F + E_3 = R_2 + E_1, \quad (\text{II-28})$$

czyli

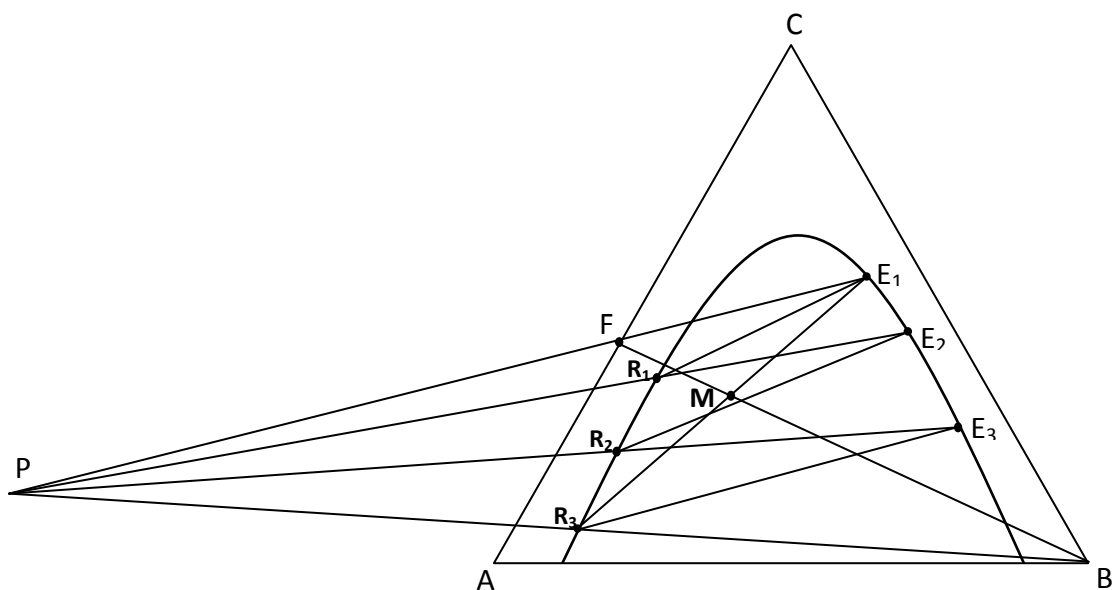
$$F - E_1 = R_2 - E_3 = P \quad (\text{II-29})$$

i ogólnie dla stopnia  $i$ :

$$F - E_1 = R_{i+1} - E_i = P. \quad (\text{II-30})$$

Powyższe rozważania są podstawą wyznaczania liczby stopni przeciwprądowej ekstrakcji wielostopniowej. Przykład postępowania (dla 3 stopni) podano na rys. II.17.

Na wykres trójkątny Gibbsa nanosimy dane równowagowe, tzn. linię graniczną i siatkę cięciw równowagowych, sporządzoną np. w oparciu o konstrukcję pokazaną na rys. II.7. W zależności od składu surówki ustalamy położenie punktu  $F$ , a dla przyjętej ilości rozpuszczalnika  $B$  – położenie punktu  $M$ . Następnie nanosimy na linii granicznej przyjęty skład ekstraktu  $E_1$  i znajdujemy na prostej  $E_1M$  skład rafinatu –  $R_n$  (w tym przypadku dla  $R_3$ ). Linie poprowadzone przez punkty  $B$  i  $R_3$  oraz  $E_1$  i  $F$  dadzą położenie bieguna operacyjnego  $P$ . Cięciwa równowagowa przechodząca przez punkt  $E_1$  określi, na linii granicznej, skład rafinatu  $R_1$ , będącego w równowadze z ekstraktem  $E_1$  w stopniu pierwszym. Przedłużenie linii przechodzącej przez punkty  $P$  i  $R_1$  wyznaczy na krzywej granicznej punktu  $E_2$ , a prowadząc przez ten punkt cięciwę równowagową znajdziemy  $R_2$ , a zatem skład rafinatu w stopniu drugim. Linia prosta wykreślona przez  $R_2$  i  $P$  wyznaczy na krzywej granicznej punkt  $E_3$ . W podobny sposób postępujemy aż do osiągnięcia składu  $R_n$  (w rozpatrywanym przypadku  $R_3$ ).

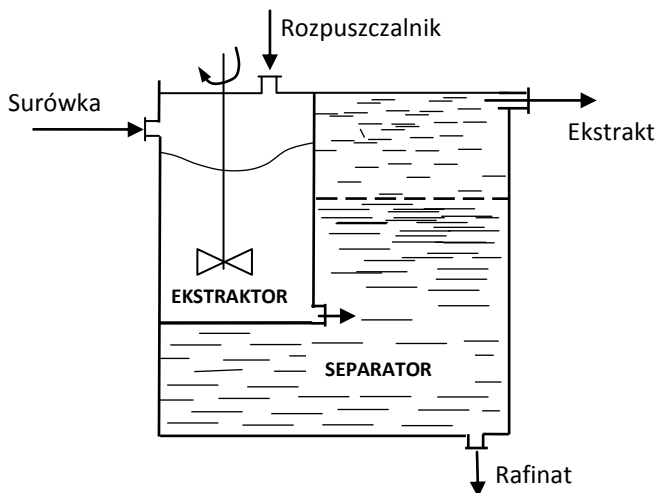


**Rys. II.17.** Wyznaczanie liczby stopni ekstrakcji przeciwwądowej

#### II.2.4. Ekstrakcja ciągła

Wszystkie omówione dotąd sposoby ekstrakcji ciecz-ciecz mogą być prowadzone jako okresowe bądź ciągłe, nawet najprostsza ekstrakcja jednostopniowa – rys. II.18.

W takim przypadku, przy opisie i obliczeniach ilości mieszanin i składników trzeba zastąpić strumieniami.

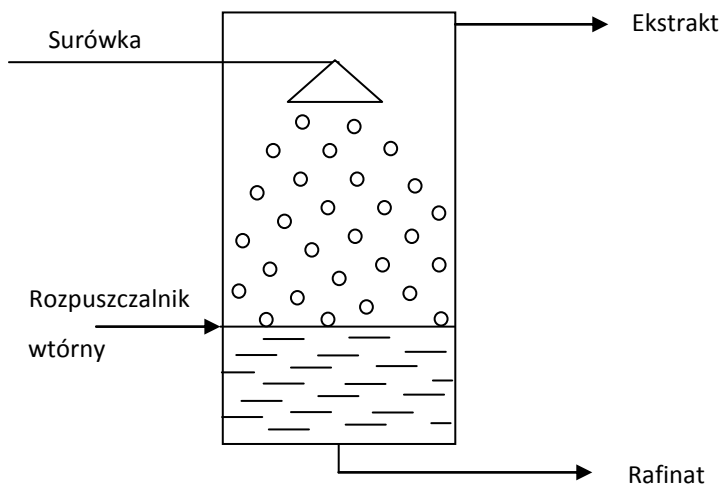


**Rys. II.18.** Aparat do jednostopniowej ekstrakcji ciągłej



Ekstrakcję ciągłą, szczególnie przy dużych wydajnościach, prowadzi się często w kolumnowych aparatach przeciwwrządowych. W zależności od gęstości surówki, rozpuszczalnika wtórnego, ekstraktu i rafinatu dokonuje się wyboru kierunku przepływu oraz decyduje która z faz ciekłych ma być ciągłą, a która rozproszoną.

W przykładzie pokazanym na rys. II.19 przyjęto, że surówka ma większą gęstość niż rozpuszczalnik wtórny i jest wprowadzana u góry kolumny w postaci kropeł, które opadają w dół przez rozpuszczalnik, płynący jako faza zwarta ku górze i wypływający u szczytu w postaci ekstraktu; u dołu kolumny odbierany jest rafinat.



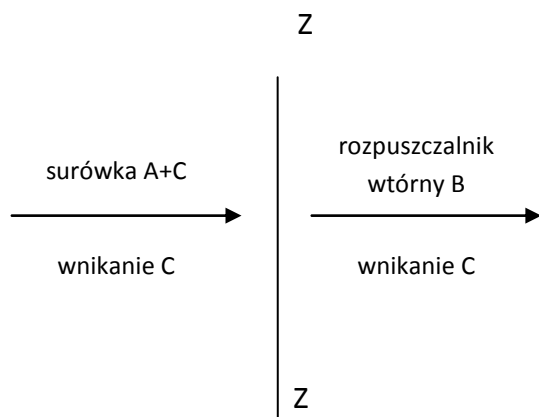
**Rys. II.19.** Schemat ekstrakcji ciągłej w kolumnie przeciwwrządowej

Proces ten można zrealizować inaczej, a mianowicie surówkę wprowadzić jako fazę ciągłą, a zdyspergować rozpuszczalnik. Niezależnie od wyboru kierunku i formy przepływu, w kolumnie zachodzi ciągłe kontaktowanie się faz i przenikanie masy, które można rozdzielić na dwa procesy cząstkowe:

- wnikanie składnika C z głębi surówki (rozpuszczalnika pierwotnego) do powierzchni międzyfazowej,
- wnikanie składnika C z powierzchni międzyfazowej w głąb rozpuszczalnika wtórnego (rys. II.20).

Do ekstrakcji mogą być wykorzystywane również kolumny półkowe i wypełnione.

Bliższa analiza przenikania masy podczas ekstrakcji wskazuje, że proces ten jest bardzo podobny do opisanej wcześniej (*Notatki autoryzowane. Cz. 3* [12]) absorpcji i w związku z tym do jego obliczania mogą być stosowane podobne metody.



**Rys. II.20.** Przenikanie składnika C podczas ekstrakcji

Jedną z nich jest metoda wykorzystująca pojęcie stopnia (półki) teoretycznego – WRPT (wysokość równoważna półce teoretycznej). Literatura podaje odpowiednie zależności do obliczenia wysokości równoważnej półce teoretycznej. Warto wiedzieć, że wartości liczbowe WRPT dla ekstrakcji wypadają kilkakrotnie większe niż dla rektyfikacji, często (1,5–3) m.

Dokładniejsze wyniki daje, ale jest trudniejsze w stosowaniu, postępowanie wykorzystujące teorię ruchu masy. Wyznacza się wtedy współczynniki wnikań masy składnika C w układach kroplowych, współczynnik przenikania masy i moduł napędowy, a obliczenia wysokości wypełnienia dokonuje się metodą Colburna [12].

### II.3. Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz

Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz, często nazywana ługowaniem, szczególnie w przypadku stosowania wody jako rozpuszczalnika, polega na ekstrahowaniu rozpuszczalnikiem B składnika C (ciekłego lub stałego) zawartego w ciele stałym (nośniku) A.

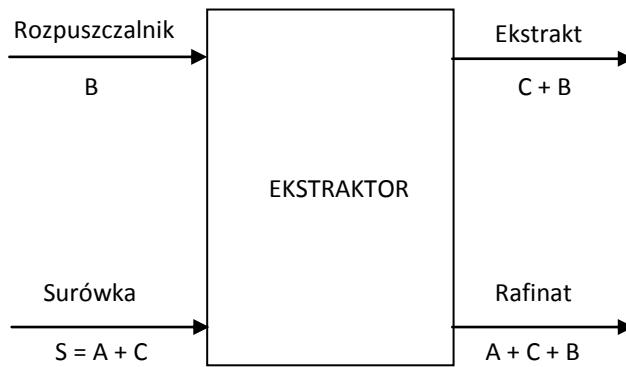
Ciała stałe poddawane ekstrakcji mają zazwyczaj strukturę kapilarnoporowatą, tak więc proces ekstrakcji składa się z czterech etapów.

- transportu rozpuszczalnika do porów ciała stałego,
- rozpuszczeniu składnika ekstrahowanego C w rozpuszczalniku B,
- transportu substancji ekstrahowanej przez pory ciała stałego do powierzchni rozdziału faz,
- wnikiwanie substancji ekstrahowanej od powierzchni międzyfazowej w głąb rozpuszczalnika.

Prędkość dwóch pierwszych procesów jest często znacznie większa niż dwóch pozostałych i bywa pomijana w rozważaniach. Tak więc ekstrakcja ma charakter dyfuzyjny i na jej prędkość wpływa rozwinięcie powierzchni kontaktu, a więc stopień rozdrobnienia ciała stałego i wzrost współczynników wnikań masy, poprzez stosowanie dużych prędkości przepływu (intensywne mieszanie).

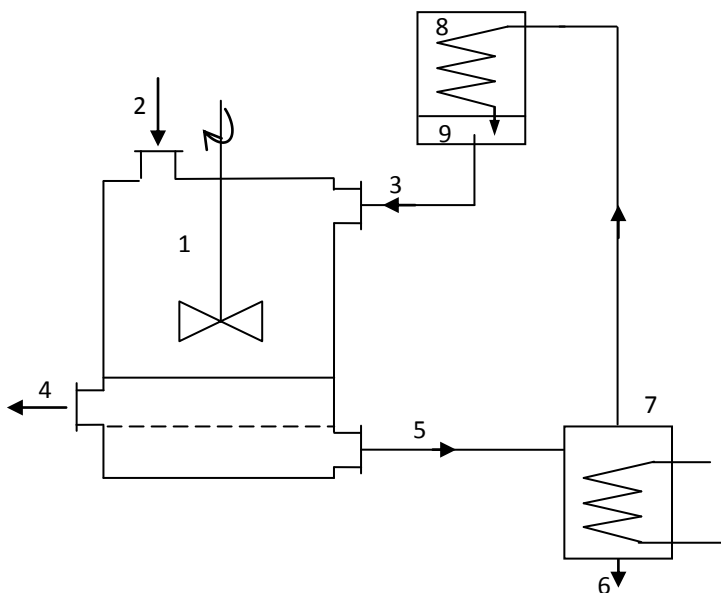
Ługowanie może być prowadzone w sposób okresowy lub ciągły, jednostopniowo lub wielostopniowo. Różnica między procesem w układzie ciało stałe-ciecz a procesem ciecz-ciecz polega na tym, że w układzie ciało stałe-ciecz nie ma możliwości osiągnięcia stanu równowagi. W kapilarach zawsze pozostaje trochę rozpuszczalnika z pewną zawartością składnika C, a i powierzchnia ciała stałego pozostaje „mokra”, pokryta warstwą cieczy zawierającej składnik ekstrahowany C. Mówi się o „pozornym stanie równowagi”, gdy stężenie składnika C w rozpuszczalniku w porach jest takie same jak na powierzchni ciała stałego. Eksperymentalnie wyznacza się linią określającą ilość rozpuszczalnika związanego z ciałem stałym po oddzieleniu ekstraktu i rafinatu (linia LR na rys II.23).

Ekstrakcję w układzie ciało stałe-ciecz, omówimy na przykładzie jednostopniowej ekstrakcji okresowej, której schemat pokazano na rys. II.21, a przykład rozwiązania aparaturowego na rys. II.22.



**Rys. II.21.** Schemat ekstrakcji ciało stałe-ciecz

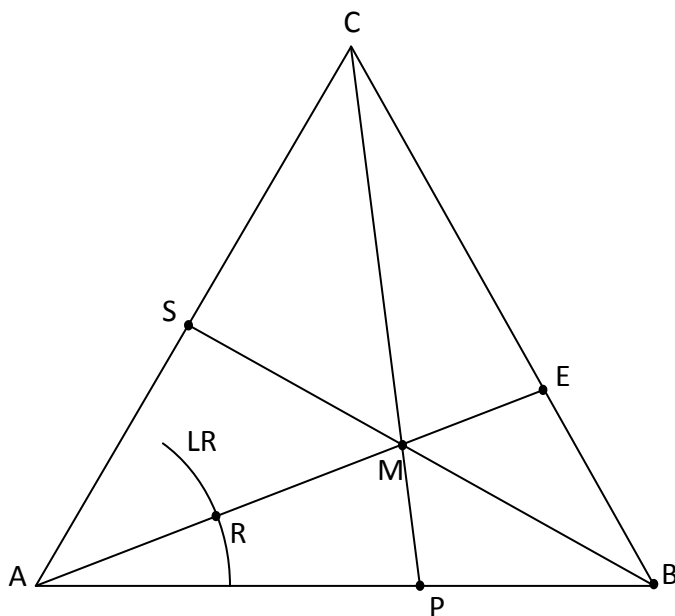
Proces prowadzony jest w wyposażonym w mieszadło ekstraktorze, do którego wprowadza się surówkę będącą mieszaniną rozdrobnionego nośnika A (ciało stałe) i ekstrahenta C oraz doprowadza się rozpuszczalnik B. Pod wpływem mieszania tworzy się zawiesina ciała stałego w cieczy i rozpoczyna się proces ekstrakcji. Po osiągnięciu pożądanego stężenia składnika C w cieczy (ekstrakcie E), ekstrakt kieruje się do rozdzielania – często na drodze destylacji, podczas której następuje oddzielenie składnika C od rozpuszczalnika B. W ekstraktorze pozostaje rafinat będący mieszaniną stałego nośnika A wraz z resztą niewyekstrahowanego składnika C oraz znajdującą się w porach cieczą. Po zakończeniu procesu z aparatu usuwa się rafinat, z którego można odzyskać rozpuszczalnik.



**Rys. II.22.** Instalacja do ekstrakcji ciała stałego:

- 1 – ekstraktor z mieszadłem i przydennym separatorem rafinatu, 2 – doprowadzenie ciała stałego, 3 – rozpuszczalnik, 4 – odprowadzenie ciała stałego,
- 5 – odprowadzenie ekstraktu, 6 – składnik wyekstrahowany, 7 – kocioł destylacyjny,
- 8 – chłodnica rozpuszczalnika, 9 – zbiornik rozpuszczalnika

Ilustrację procesu pokazano na wykresie trójkątnym Gibbsa na rys. II.23.



**Rys. II.23.** Wykres Gibbsa dla jednostopniowej ekstrakcji ciała stałego

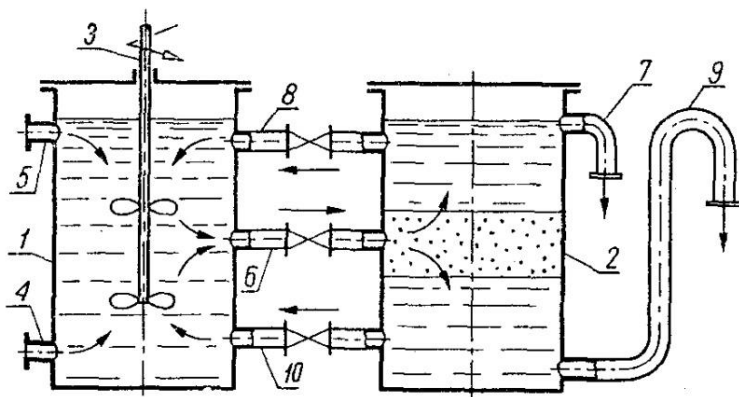
Stan mieszaniny w ekstraktorze, po zmieszaniu surówki z rozpuszczalnikiem określa punkt M, znajdujący się na przecięciu linii SB i PC. Położenie punktu S wynika ze składu surówki (zawartości C w nośniku A), a punktu P z ustalonej ilości rozpuszczalnika w stosunku do surówki. Stan wilgotnego ciała stałego (rafinatu) określa punkt R na przecięciu linii AM z doświadczalnie wyznaczoną linią pozornych stanów równowagi LR. Przedłużenie linii ARM do przecięcia z bokiem BC daje skład ekstraktu E.

Należy zaznaczyć, że „cięciwy równowagi”, w przypadku ekstrakcji ciał stałych są liniami prostymi wychodzącymi z punktu A, gdyż skład mieszaniny nad ciałem stałym jest taki sam jak w porach ciała stałego.

Łącząc szeregowo kilka ekstrakcji jednostopniowych otrzymuje się – podobnie jak przy ekstrakcji ciecz-ciecz – ekstrakcję wielostopniową z doprowadzeniem rozpuszczalnika do każdego stopnia. Możliwe jest takie prowadzenie procesu wielostopniowego przeciwprądowego.

#### II.4. Aparaty do ekstrakcji

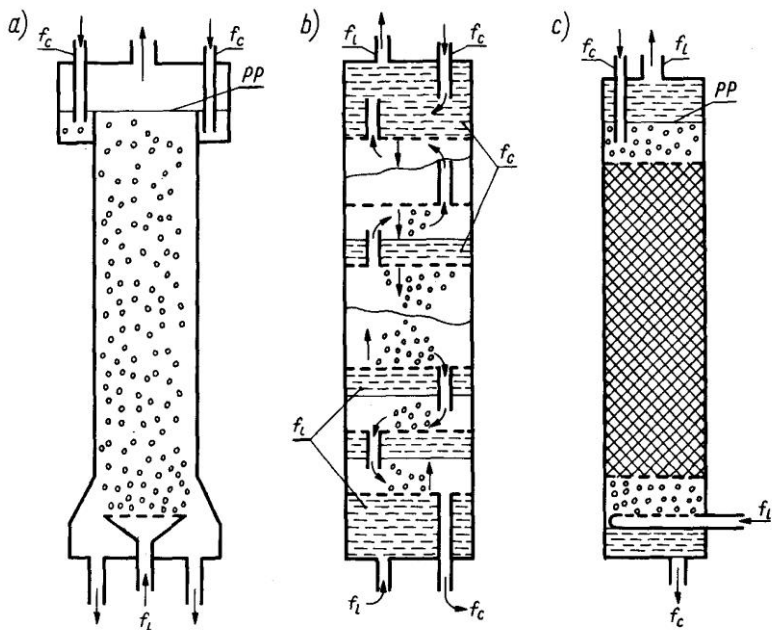
Na rys. II.24 pokazano ekstraktor mieszalnikowo-odstojnikowy do jedno-stopniowej ekstrakcji okresowej w układzie ciecz-ciecz. Tego typu ekstraktory mogą być łączone w baterie, dając układy wielostopniowe, współprądowe bądź przeciwprądowe.



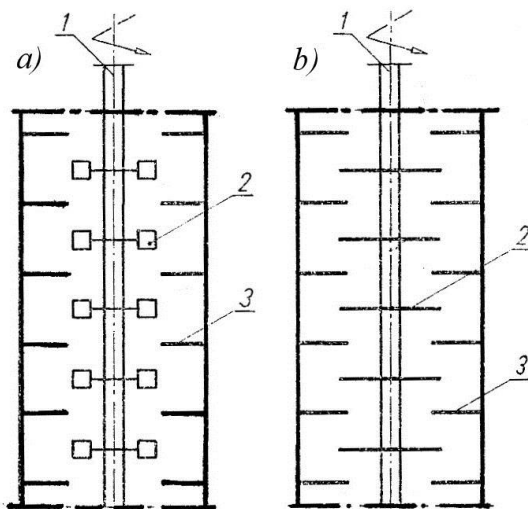
**Rys. II.24.** Ekstraktor mieszalnikowo-odstojnikowy:

- 1 – mieszalnik, 2 – odstojnik, 3 – wał z mieszadłami, 4 – dopływ cieczy o mniejszej gęstości, 5 – dopływ cieczy o większej gęstości, 6 – przewód odpływu emulsji z mieszalnika, 7 – przelew cieczy o mniejszej gęstości, 8 – przewód zawróconej do obiegu części fazy lekkiej do mieszalnika, 9 – odpływ fazy cięższej, 10 – przewód zawróconej do mieszalnika części fazy cięższej

W sposób ciągły działają ekstraktory kolumnowe (rys. II.25). W celu intensyfikacji wymiany masy w kolumnach ekstrakcyjnych stosuje różnego rodzaju przegrody i mieszadła (rys. II.26), a czasem pulsacje, co służy intensyfikacji procesu.

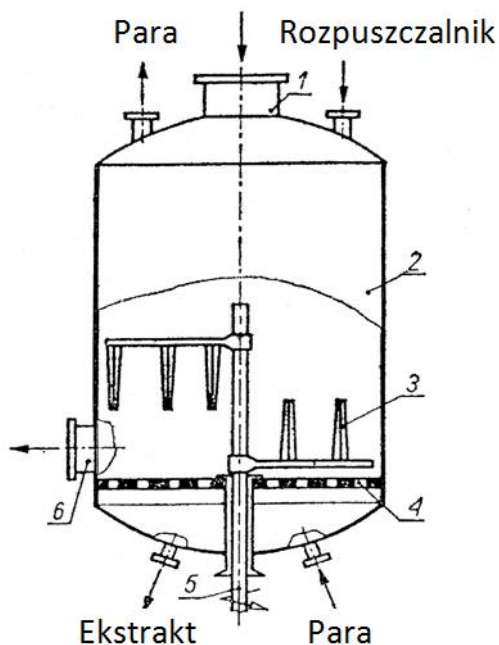


**Rys. II.25.** Przewidywane kolumny ekstrakcyjne: a) rozpryskowa, b) z półkami sitowymi, c) z wypełnieniem; pp – płaszczyzna podziału faz,  $f_l$  – faza lżejsza,  $f_c$  – faza cięższa



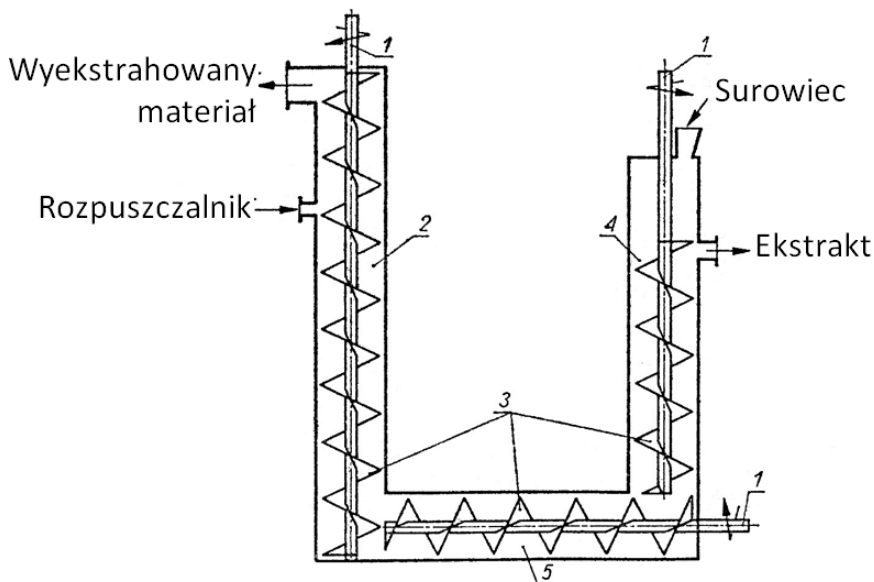
**Rys. 26.** Kolumny ekstrakcyjne z elementami rotującymi i z przegrodami pierścieniowymi: a) z mieszadłami dyspergującymi, b) z mieszadłami dyskowymi; 1 – wał napędowy, 2 – mieszadła, 3 – przegrody (stator)

Jednostopniowy ekstraktor periodyczny do ekstrakcji w układzie ciało stałe-ciecz pokazano na rys. II.27. Ekstraktory tego typu współpracują na ogół z innymi aparatami, jak pokazano na rys. II.22.



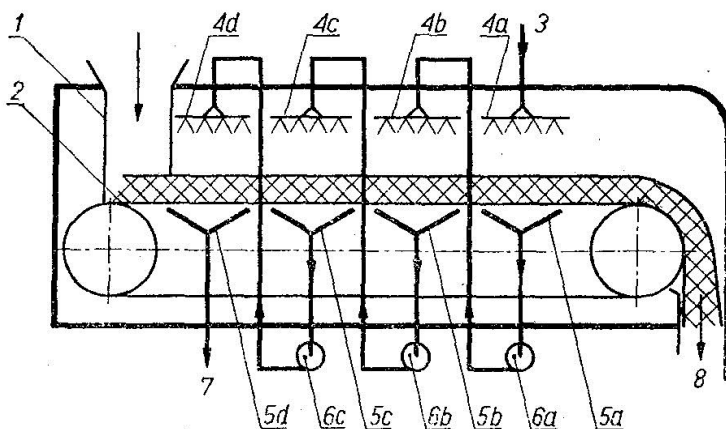
**Rys. 27.** Ekstraktor periodyczny do ekstrakcji ciało stałe-ciecz:  
 1 – doprowadzenie ciała stałego, 2 – korpus, 3 – mieszadło palczaste,  
 4 – przegroda sitowa, 5 – mieszadło, 6 – wyladunek ciała stałego

W sposób ciągły działają ekstraktory ślimakowe, jedno lub wielokolumnowe; poziome, pionowe lub pochyle. Na rys. 28 pokazano ekstraktor trójślیمakowy, działający w układzie przeciwwprądowym. We wszystkich trzech częściach znajdują się przenośniki ślimakowe z perforowanymi płaszczyznami nośnymi. Faza ciekła wypełnia cały aparat. Ruch fazy stałej w poszczególnych częściach może odbywać się z różną prędkością, a odbiór powyżej poziomu cieczy pozwala na częściowe odsączenie rozpuszczalnika.



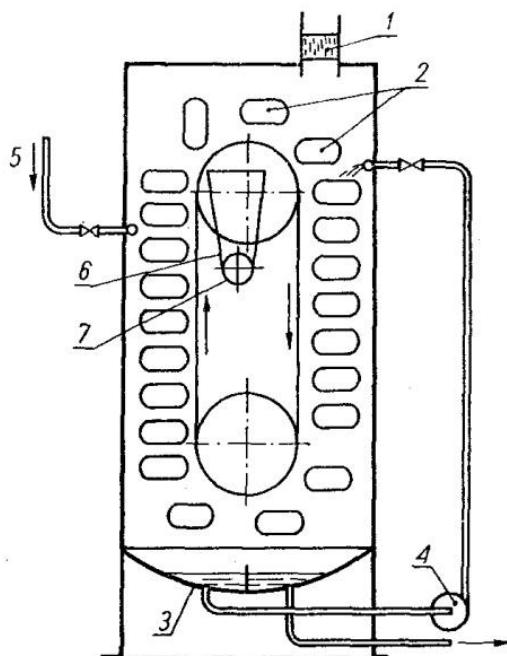
**Rys. II.28.** Ekstraktor ślimakowy trójczłonowy:  
 1,3 – przenośniki ślimakowe, 2, 4 – kolumny ekstrakcyjne pionowe,  
 5 – ekstraktor poziomy,

Umieszczając pojedyncze ekstraktory periodyczne na przenośniku taśmowym lub kubełkowym otrzymuje się ciągły ekstraktor taśmowy (rys. II.28), bądź koszowy (rys. II.29).



**Rys. II.29.** Ekstraktor taśmowy:  
 1 – lej załadowczy, 2 – taśma z siatki, 3 – dopływ rozpuszczalnika,  
 4a-d – zraszacze, 5a-d – rynny zbiorcze, 6a-c – pompy, 7 – odpływ ekstraktu,  
 8 – odprowadzenie pozostałości po ekstrakcji





**Rys. II.30.** Ekstraktor koszowy:

- 1 – lej załadowczy, 2 – kosze, 3 – zbiornik rozcieńczonego ekstraktu,  
 4 – pompa obiegowa, 5 – dopływ świeżego rozpuszczalnika,  
 6 – zbiornik, 7 – przenośnik ślimakowy

Istnieje również wiele innych konstrukcji ekstraktorów, a w literaturze podaje się wiele wskazówek dla wyboru najbardziej odpowiedniego ekstraktora do danego procesu technologicznego. Należy jednocześnie stwierdzić, że wybór ten jest niejednokrotnie bardzo utrudniony, a cenne w tej mierze wskazówki otrzymuje się wciąż na podstawie badań doświadczalnych oraz praktyki przemysłowej.



### III. KRYSTALIZACJA

Kryształizacja jest procesem wydzielania z roztworu ciała stałego w postaci krystalicznej. Tak nazywany jest też proces powstawania fazy stałej w postaci krystalicznej podczas krzepnięcia substancji będącej w stanie ciekłym, a także bezpośrednio z fazy gazowej (z pominięciem fazy ciekłej) wskutek desublimacji. W każdym przypadku w wyniku krystalizacji następuje wydzielanie produktu w postaci stałej albo oczyszczanie roztworu macierzystego lub gazu. Są to jednocześnie bardzo skomplikowane procesy powstawania nowej fazy w warunkach jednoczesnej wymiany ciepła i masy.

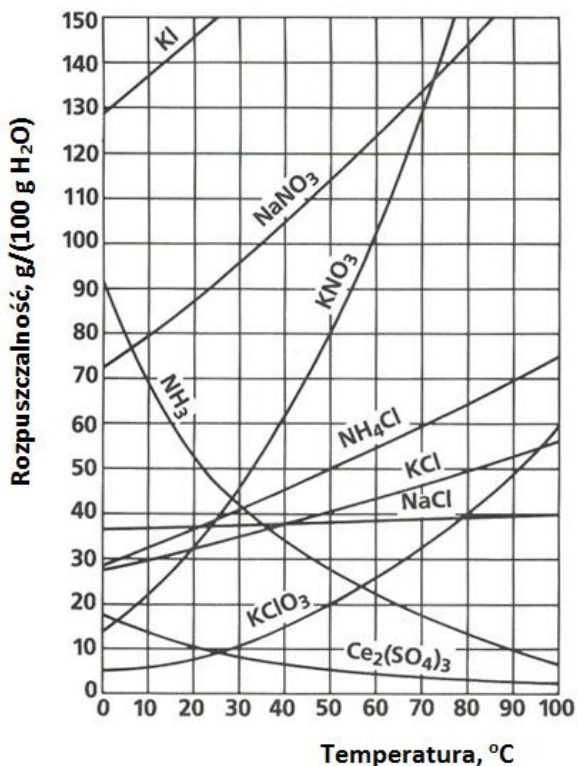
Z wymienionych procesów największe zastosowanie ma krystalizacja z roztworów, zwana krystalizacją masową, która polega na wykorzystaniu ograniczonej rozpuszczalności substancji stałych w cieczach. W ten sposób wytwarza się wiele produktów krystalicznych (sól kuchenna, cukier, nawozy sztuczne, środki farmaceutyczne itp.) a stanowi ona też końcowy etap wielu procesów technologicznych. W odróżnieniu od otrzymywania pojedynczych kryształów w warunkach laboratoryjnych (niekiedy specjalnymi technikami), krystalizacja masowa prowadzi do wytworzenia i wyodrębnienia mnogiej ich liczby z całej objętości roztworu. Krystalizacja z roztworu jest też typowym przykładem procesu rozdziału substancji na drodze termicznej i zasadniczo jedynie to zagadnienie będzie tutaj omówione.

#### III.1. Krystalizacja z roztworu

Kryształizacja z roztworu jest możliwa tylko z roztworu przesyconego, tzn. z takiego, w którym zawartość substancji rozpuszczonej jest większa od stężenia nasycenia. Roztwór jest nasycony, jeżeli zawiera maksymalną ilość substancji rozpuszczonej w danej ilości rozpuszczalnika w określonej temperaturze, co w danych warunkach odpowiada stanowi równowagi roztworu z krystalicznym ciałem stałym. Jeżeli roztwór zawiera większą ilość substancji rozpuszczonej, wówczas nazywa się go przesyconym, jeżeli natomiast zawiera on mniejszą od równowagowej ilość substancji, to nazywa się nienasyconym. Roztwory przesycone są nietrwałe – wydziela się z nich nadmiar substancji rozpuszczonej, tj. następuje proces krystalizacji. Po wydzieleniu kryształów roztwór staje się nienasyconym, a roztwór taki nazywa się macierzystym. Roztwory nienasycone są roztworami trwałymi, a przy dodawaniu do takiego roztworu substancji stałej będzie ona rozpuszczała się dopóty, dopóki roztwór nie stanie się nasycony (w danej temperaturze) – wtedy substancja stała znajdzie się w równowadze z roztworem nasyconym. Siłą napędową procesu krystalizacji stanowi przesylenie roztworu, określane jako różnica stężeń pomiędzy stężeniem substancji krystalizującej z roztworu, a stężeniem nasycenia. Zdolność do przesylenia roztworu, określana jako stosunek aktualnego stężenia do stężenia równowagowego, zależy od rodzaju substancji i jest bezpośrednio powiązana z rozpuszczalnością substancji.

Rozpuszczalność może być definiowana jako stężenie roztworu nasyconego. Zależy ona od temperatury oraz właściwości substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika. Dla większości substancji stałych rozpuszczalność wzrasta wraz ze wzrostem temperatury (rys. III.1), lecz są i takie, dla których rozpuszczalność z podwyższeniem temperatury zmniejsza się.

Warto pamiętać, że istotny wpływ na rozpuszczalność czystych substancji mają inne substancje rozpuszczone, których obecność w roztworach przemysłowych znacznie zmienia właściwości tych roztworów względem ich idealnego składu (niektóre dodawane substancje wpływają na wzrost rozpuszczalności, a w niektórych przypadkach prowadzą do jej obniżenia).

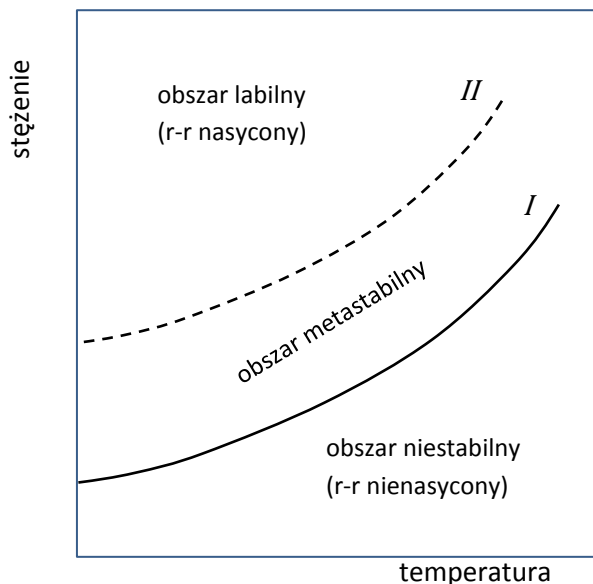


Rys. III.1. Krzywe rozpuszczalności wybranych substancji

Dla substancji o tzw. normalnej rozpuszczalności, dla której stężenie nasycenia zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury – rys. III.2 – wyodrębnić można trzy charakterystyczne obszary, a mianowicie:

- a) stabilny, leżący poniżej krzywej nasycenia (*I*), w którym wobec ujemnej dla roztworu nienasyconego siły napędowej krystalizacja substancji z roztworu jest niemożliwa,
- b) metastabilny, leżący pomiędzy krzywą nasycenia a tzw. krzywą przesylenia granicznego (*II*), odpowiadającą maksymalnemu w danej temperaturze prze-

- syceniu roztworu, przy którym nie jest jeszcze możliwe spontaniczne powstawanie kryształów fazy stałej,
- c) labilny, leżący powyżej krzywej przesylenia granicznego, obejmujący stan gwałtownego i niekontrolowanego powstawania mnogiej liczby kryształów.



**Rys. III.2.** Wpływ temperatury na zmianę stężenia roztworu:  
I – krzywa nasycenia, II – krzywa granicznego przesylenia

Niezbędny do prowadzenia procesu krystalizacji stan przesylenia można wytworzyć stosując jeden z poniższych sposobów:

- chłodzenie roztworu, wykorzystywane przy krystalizacji roztworów, których rozpuszczalność zmniejsza się wraz z obniżaniem temperatury (jak również przy krystalizacji stopów),
- stopniowe zagęszczenie roztworu, polegające na uprzednim odparowaniu części rozpuszczalnika, np. w wyparkach – najczęściej stosowane gdy wraz z obniżeniem temperatury roztworu rozpuszczalność powiększa się (lub nieznacznie zmniejsza albo prawie nie zmienia się),
- odparowanie ekspansyjne poprzez obniżenie ciśnienia,
- sposób mieszany, polegający na jednoczesnym wykorzystaniu zarówno techniki chłodzenia jak i odparowania roztworu.

Krystalizację można również prowadzić poprzez tzw. wysalanie, tj. dodanie do roztworu substancji trzecich, najczęściej w postaci soli, obniżających rozpuszczalność wydzielanej substancji. Takimi substancjami są np. substancje wiążące wodę (krystalizacja siarczanu sodowego po dodaniu alkoholu lub amoniaku), a także związki zawierające wspólny jon z dodawaną solą (krystalizacja chlorku sodowego po dodaniu chlorku magnezowego itp.).

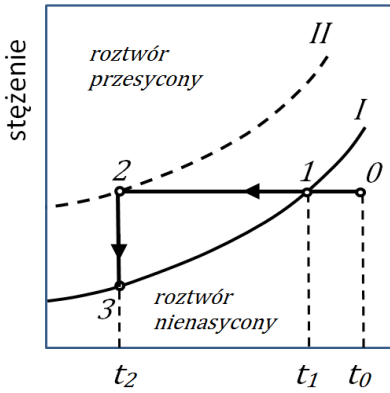
Interpretację graficzną niektórych sposobów osiągnięcia stanu przesylenia roztworu, pokazano na rys. III.3. W każdym przypadku skład początkowy nienasyconego roztworu oznaczono punktem 0, natomiast sam przebieg procesu krystalizacji wynika ze zmiany temperatury, bądź składu roztworu w obszarze jego przesylenia.

W wyniku chłodzenia roztworu (linia 0–1–2) obniża się jego temperatura – rys. III.3a – natomiast stężenie nie zmienia się. Po osiągnięciu granicznego stanu przesylenia roztworu zachodzi spontaniczna krystalizacja (odcinek 2–3), której towarzyszy obniżenie stężenia rozpuszczonej substancji krystalizującej. Taka metoda krystalizacji nazywa się izohydryczną, tzn. przebiegającą przy stałej ilości rozpuszczalnika.

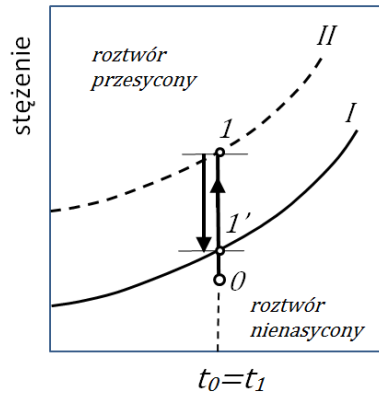
Podczas odparowania rozpuszczalnika (pod określonym ciśnieniem) – rys. III.3b – w pierwszym etapie następuje zagęszczenie roztworu (odcinek 0-1'), a po osiągnięciu stanu granicznego przesylenia (pkt 1) stężenie roztworu gwałtownie obniża się w wyniku krystalizacji, lecz co najwyżej do stanu nasycenia (pkt 1'). Jest to tzw. metoda izotermiczna, w zakresie której danej temperaturze odpowiadają dwie wartości stężenia roztworu (1-1') ograniczające obszar jego metastabilności.

Wykres na rys. III.3c dotyczy z kolei sytuacji, gdy odparowanie prowadzi się w próżni sposób ekspansyjny, tj. poprzez gwałtowne obniżenie ciśnienia. Część czynnika odparowuje przy jednoczesnym obniżeniu temperatury roztworu (odcinek 0–1–2) do momentu osiągnięcia temperatury stanu przesylenia granicznego. Wówczas w tej samej temperaturze następuje krystalizacja do momentu osiągnięcia stanu nasycenia (pkt 3).

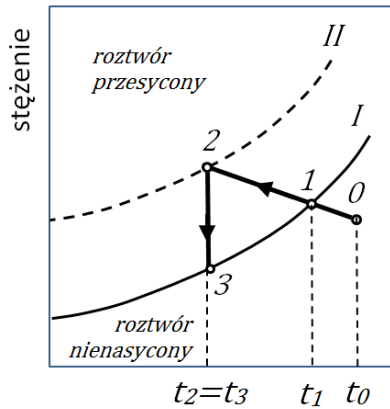
a)



b)

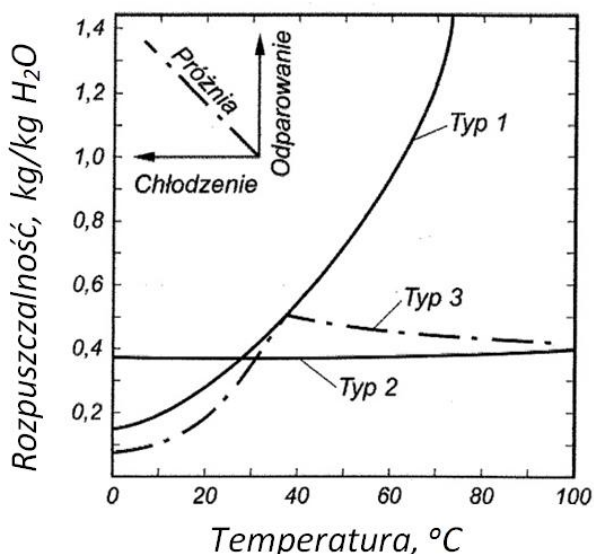


c)



**Rys. III.3.** Interpretacja graficzna mechanizmów krystalizacji: a) chłodzenie roztworu, b) odparowanie izotermiczne, c) ekspansja próżniowa; I – krzywa nasycenia, II – krzywa granicznego przesylenia, 0 – stan początkowy

Dobór metody krystalizacji, a tym samym krystalizatora, zależy głównie od charakteru krzywej rozpuszczalności krystalizowanej substancji. Na rysunku III.4 przedstawiono trzy typy takiej krzywej, odpowiadające zarazem trzem różnym typom substancji. Substancje pierwszego typu (1), które charakteryzują się wzrostem rozpuszczalności wraz ze wzrostem temperatury (jak np. azotan sodu lub potasu – rys. 3.1), poddaje się zazwyczaj krystalizacji poprzez schłodzenie roztworu. W przypadku substancji typu drugiego (2), tj. podczas nieznacznego wzrostu rozpuszczalności wraz ze wzrostem temperatury (np. jak dla chlorku sodu), łatwiej jest osiągnąć stan przesylenia roztworu poprzez częściowe odparowanie rozpuszczalnika w warunkach ekspansji próżniowej. Dla trzeciego typu roztworów (3), czyli takich dla których wzrost wartości temperatury prowadzi do obniżenia rozpuszczalności krystalizującej substancji (np. siarczanu sodu), najkorzystniejszą metodą krystalizacji będzie z kolei krystalizacja izotermiczna z odparowaniem rozpuszczalnika.



Rys. III.4. Rodzaje (typy) krzywych rozpuszczalności

W każdym przypadku przebieg krystalizacja jest procesem dwustopniowym, obejmującym powstawanie zarodków kryształów (etap tzw. nukleacji) oraz ich wzrost do odpowiednich rozmiarów. W warunkach krystalizacji masowej oba te zjawiska zachodzą jednocześnie i trudno je jednoznacznie rozgraniczyć. Niemniej, w ujęciu fenomenologicznym zarodkowanie ma miejsce w obszarze metastabilnym, natomiast wzrost kryształów jest zasadniczo możliwy jedynie z roztworu przesyconego (obszar labilny). Krystalizacja może być przyspieszona poprzez tzw. zaszczepienie, tj. wniesienie do roztworu drobnych cząstek substancji krystalizującej, które stają się zarodkami kryształów. W przypadku tym, krystalizacja przebiega więc zasadniczo na wskutek wzrostu znajdujących się już w roztworze kryształków szczepionki krystalizacyjnej. W takim przypadku celem otrzymania kryształów o jak największych rozmiarach, ilość dostarczonej w ten sposób szczepionki krystalizacyjnej nie powinna być zbyt duża.

Rozmiary kryształów mają znaczenie dla ich dalszej obróbki. Duże kryształy łatwiej oczyścić i wysuszyć, a także separować od roztworu macierzystego, a przy tym zatrzymują mniej wilgoci podczas tych operacji. Z kolei kryształy drobne łatwo rozpuszczają się i zwykle są czystsze od tych większego rozmiaru, lecz zatrzymują większą ilość roztworu macierzystego, są trudne do filtracji i mycia, a także mają większą tendencję do zbrylania się.

### III.2. Tworzenie się zarodków kryształów

Zarodki kryształów powstają w wyniku łączenia się w roztworze jonów lub cząsteczek w siatkę krystaliczną, począwszy od najmniejszych tworów, które w miarę trwania procesu mogą urosnąć do postaci makrokrystalicznej. Jeżeli



stężenie utrzymywane w roztworze przekroczy granicę rozpuszczalności to zaistnieją warunki do powstania zarodka. Jest to okres tzw. nukleacji zarodków, a zarazem pierwszy etap procesu krystalizacji.

Samo zarodkowanie może być homogeniczne oraz heterogeniczne. Pierwsze zachodzi w homogenicznej fazie płynnej i ma miejsce, kiedy kryształy fazy stałej powstają samorzutnie poprzez wzajemne łączenie się atomów (cząsteczek) tylko ze sobą. Zarodkowanie takie zachodzi tylko w bardzo czystych substancjach, najczęściej w warunkach laboratoryjnych i w praktyce przemysłowej prawie się nie zdarza. Heterogeniczne zarodkowanie polega natomiast na powstawaniu zarodków na cząstkach obcych, rysach (szczelinkach) ścianek, czyli „na czymś”. W krystalizatorach technicznych zarodki powstają przede wszystkim przez tzw. zarodkowanie wtórne, tj. na cząstkach powstałych już wcześniej dużych kryształów rozdrobionych w wyniku intensywnej cyrkulacji roztworu w krystalizatorze.

Ważną wartością, określającą ilość i wielkość tworzących się kryształów jest szybkość powstawania zarodków. Wyraża ona liczbę zarodków ( $N_v$ ) powstających w jednostce czasu i objętości roztworu. Liczba ta jest funkcją wielu parametrów, takich jak: stopień przesylenia roztworu, napięcie powierzchniowe, charakter ruchu płynu, lepkość i kwasowość roztworu, obecność substancji trzecich, wstrząsów mechanicznych i termicznych, czy innych bodźców zewnętrznych. Z uwagi na niezwykle dużą złożoność samego zjawiska nukleacji, kinetyka powstawania zarodków jest często opisywana modelami półempirycznymi, spośród których dla warunków krystalizacji przemysłowej często stosuje się równanie

$$\frac{dN_v}{d\tau} = k'_N (\Delta C_o)^x, \quad (\text{III.1})$$

w którym  $k'_N$  jest stałą szybkości zarodkowania ( $\text{m}^{2x-x}/(\text{s} \cdot \text{kg}^x)$ ), natomiast  $\Delta C_o$  średnim przesyleniem roztworu ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ), jakie utrzymuje się w czasie  $\tau$ . Występujący w tym równaniu parametr  $x$  wskazuje na tzw. rząd szybkości zarodkowania, którego wartość zależy od rodzaju substancji i zawiera się zwykle w granicach  $x=(2-9)$ .

Niekiedy bardziej przydatne może być równanie opisujące proces zarodkowania, wyrażone nie liczbą zarodków krystalicznych, lecz ich masą w jednostce objętości. Wówczas

$$m_{N_v} = N_v a \rho_s L_N^3 \quad (\text{III.2})$$

gdzie:

$a$  – współczynnik geometryczny kryształów,

$\rho_s$  – gęstość kryształów,

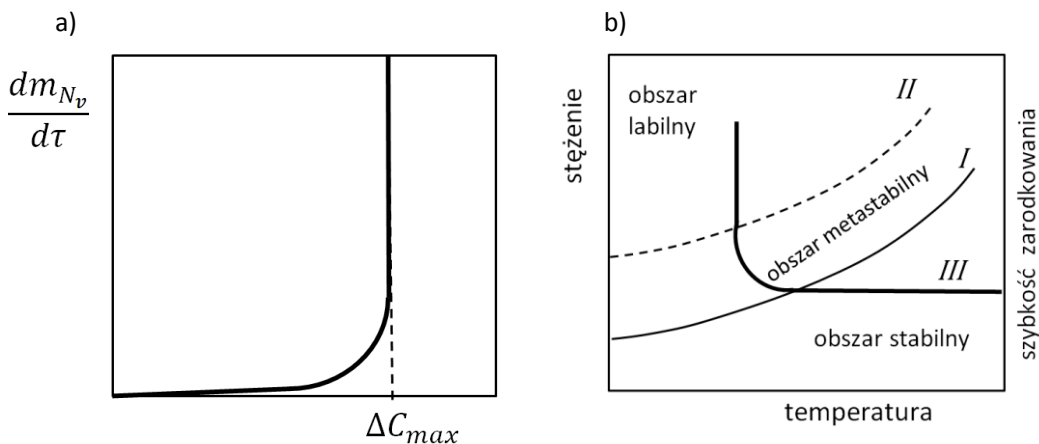
$L_N$  – wymiar charakterystyczny zarodków kryształu.

Na podstawie obu powyższych równań otrzymuje się

$$\frac{dm_{N_v}}{d\tau} = k'_N a \rho_s L_N^3 (\Delta C_o)^x = k_N (\Delta C_o)^x \quad (\text{III.3})$$

gdzie  $k_N$  oznacza nową stałą szybkości zarodkowania,  $\text{kg}^{1-x} \cdot \text{m}^{3x-3}/\text{s}$ .

Opisaną równaniem (III.3) zależność szybkości zarodkowania, jako funkcję przesycenia, przedstawiono schematycznie na rys. III.5a. Z rysunku tego wynika, że jeśli przesycenie roztworu osiąga pewną maksymalną wartość ( $\Delta C_{max}$ ), odpowiadającą górnej granicy obszaru niestabilnego, to następuje gwałtowny wzrost szybkości zarodkowania.



**Rys. III.5.** Wpływ stopnia przesycenia roztworu na szybkość powstawania zarodków: a) krzywa kinetyczna, b) krzywa szybkości (III) na tle krzywych nasycenia (I) i przesycenia granicznego (II)

Jednocześnie, jak to pokazano na rys. III.5b, w zakresie roztworu nienasyconego szybkość zarodkowania jest zerowa, a niewiele wzrasta przy przesyceniu odpowiadającym obszarowi metastabilnemu. Powstałe przy takim przesyceniu zarodki zaczynają wprawdzie rosnąć, lecz jednocześnie mniejsze z nich ulegają rozpuszczaniu, co nie sprzyja przyrostowi ich liczby. Dopiero w obszarze labilnym, kiedy to roztwór jest przesycony, występują dobre warunki do gwałtownego przyrostu liczby zarodków i ich wzrostu. Oczywiście, dodatek do roztworu obcych cząstek, czy rozdrabnianie macierzystych kryształów na drobniejsze, stanowi dodatkową okoliczność sprzyjającą przyrostowi zarodków.

### III.3. Wzrost kryształów i szybkość krystalizacji

Powstawanie zarodków kryształów i wzrost kryształów są to dwa następujące po sobie etapy krystalizacji. Pod względem fenomenologicznym etapy te jest bardzo trudno rozdzielić w czasie, ponieważ powstające zarodki zaczynają od razu zwiększać swoje rozmiary kosztem substancji dyfundującej z roztworu ku ich powierzchni. Mechanizm procesu jest jeszcze bardziej złożony gdyż nowe zarodki mogą także powstawać podczas wzrostu już istniejących, w związku z czym poszczególne kryształy różnią się między sobą czasem istnienia. W warunkach przemysłowej krystalizacji zawsze otrzymuje się więc kryształy zróżnicowanej wielkości, będące wynikiem różnego czasu ich narastania.

Jako kryterium oceny produktu krystalizacji często przyjmuje się skład granulometryczny kryształów, który może być jednocześnie wskaźnikiem procesowym charakteryzującym warunki prowadzenia krystalizacji w danym aparacie.

Szybkość wzrostu kryształów, która zależy od stopnia przesylenia roztworu, czyli nadwyżki jego stężenia w stosunku do stężenia odpowiadającego roztworowi nasyconemu (w danej temperaturze), może być wyznaczona z analogicznego do (III.3) równania empirycznego

$$\frac{dm_{Nv}}{d\tau} = k_N F_s (\Delta C_A)^y \quad (\text{III.4})$$

w którym  $F_s$  oznacza sumaryczną powierzchnię kryształów, natomiast  $y$  jest stałą szybkości wzrostu kryształów, której wartość najczęściej jest równa jedności, aczkolwiek może też przyjmować wartości większe, aż do  $y=3$ .

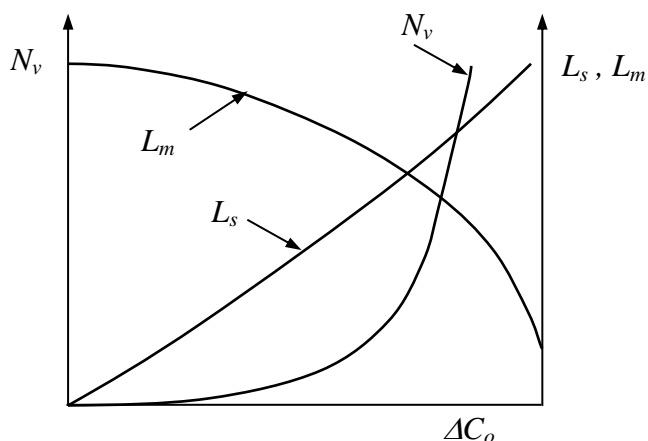
Przy rozwiązywaniu zagadnień praktycznych, dotyczących szybkości wzrostu kryształów, często zamiast przyrostu masy używa się wprost przyrostu wymiaru liniowego kryształów ( $L_s$ ), definiując liniową szybkość wzrostu kryształów jako

$$\frac{dL_s}{d\tau} = K_G (\Delta C_o)^y \quad (\text{III.5})$$

gdzie  $K_G$  jest stałą liniowej szybkości wzrostu kryształów ( $\text{m}^{3y+1}/(\text{s}\cdot\text{kg}^y)$ ).

Niekiedy, zwłaszcza przy dużych przesyleniach roztworu, zależności te jednak zawodzą, gdyż wskutek jednocześnie wzrastającej lepkości roztworu maleje współczynnik dyfuzji w fazie ciekłej, co przy szybkim przechłodzeniu może prowadzić do zahamowania tworzenia się kryształów oraz ograniczenia ich wzrostu.

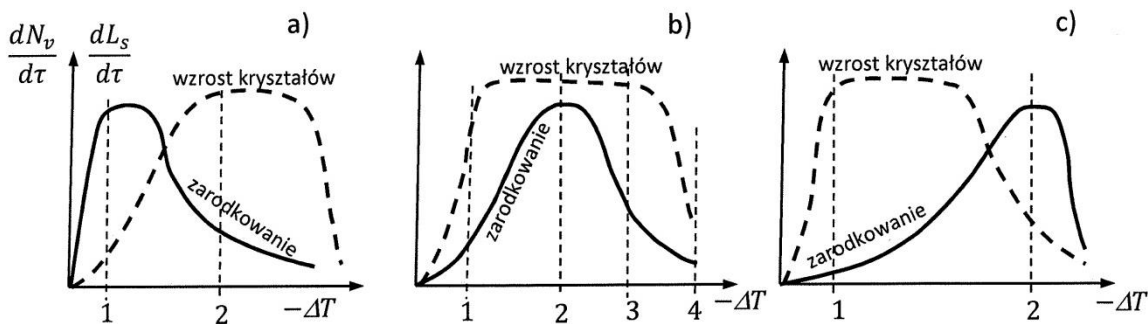
Charakterystyczny jest wpływ stopnia przesylenia na liczbę oraz szybkość wzrostu kryształów. Według równań (III.1) i (III.5) parametry te są proporcjonalne do przesylenia w odpowiedniej potęgde. Porównanie przy danym przesyleniu wartości wykładników potęgowych  $x$  w równaniu (III.1) i  $y$  w równaniu (III.5) wskazuje jednocześnie na znacznie szybszy wzrost krzywej  $\frac{dN_v}{d\tau} = f(\Delta C_o)$ , aniżeli krzywej  $\frac{dL_s}{d\tau} = f(\Delta C_o)$ , co poglądowo zobrazowano na rys. III.6.



**Rys. III.6.** Wpływ stopnia przesylenia roztworu na szybkość powstawania zarodków ( $N_v$ ), ich liniową szybkość wzrostu ( $L_s$ ) oraz średni rozmiar produktu krystalicznego ( $L_m$ )

Szybkość powstawania zarodków oraz szybkość ich wzrostu stanowią dwie podstawowe składowe szybkości krystalizacji. W zależności od ich wartości otrzymuje się kryształy o mniejszych lub większych rozmiarach. Szybkość tworzenia zarodków i szybkość wzrostu kryształów mogą osiągać maksimum albo przy tym samym, albo przy różnym stopniu przechłodzenia (przesycenia) roztworu. Z wykresów na rys. III.7 wynikają przy tym pewne praktyczne wnioski dotyczące kontroli i kierowania procesem krystalizacji.

W pierwszym przypadku (rys. III.7a), poprzez chłodzenie roztworu przy niewielkim stopniu przesylenia (stan 1) otrzymuje się znaczną liczbę powoli rosnących kryształów, co wynika z dużej szybkości tworzenia się zarodków, przy małej szybkości wzrostu kryształów. Z kolei przy dużym stopniu przechłodzenia (stan 2) otrzymuje się małą liczbę dużych kryształów.



**Rys. III.7.** Wpływ stopnia przechłodzenia roztworu na szybkość tworzenia się zarodków i wzrostu kryształów

W drugim przypadku (rys. III.7b) w punkcie 1 uzyskuje się małą szybkość tworzenia zarodków, przy dużej szybkości wzrostu kryształów, co prowadzi do produktu gruboziarnistego. W punkcie 3 warunki krystalizacji są podobne (otrzymany produkt jest także gruboziarnisty), podczas gdy w strefie środkowej (2) będą drobnoziarniste. Szybkie przechłodzenie roztworu do stanu 4 skutkuje otrzymaniem produktu o strukturze szkliwa bezpostaciowego.

Przypadek trzeci (rys. III.7c) charakteryzuje się tym, że przy małym stopniu przechłodzenia (stan 1) otrzymuje się małą liczbę dużych kryształów, natomiast przy przechłodzeniu do punktu 2 – znaczną liczbę kryształów bardzo wolno narastających, a więc kryształów drobnych.

Warto podkreślić, że w zależności od warunków temperaturowych prowadzenia procesu ta sama substancja może krystalizować w postaci produktu o różnym składzie granulometrycznym. Od warunków prowadzenia procesu zależy także stopień rozdziału jaki można uzyskać podczas krystalizacji z roztworu.

### III.4. Obliczanie krystalizatorów

Obliczanie krystalizatorów polega na określeniu wydajności (masy) wytwarzanych kryształów, sporządzeniu bilansu cieplnego oraz wyznaczenia powierzchni wymiany ciepła.

#### III.4.1. Bilans materiałowy i cieplny krystalizatora

Na rys. III.8 przedstawiono schemat zbiornikowego krystalizatora do pracy ciągłej (krystalizacja przez odparowanie lub chłodzenie), wraz z zaznaczeniem podstawowych strumieni. Przy dopływie strumienia surówki  $S$  o stężeniu ciała stałego  $C_S$  (kg/kg roztworu), strumieniu odpływowym roztworu pokryształicznego  $R$  (o stężeniu krystalizującego składnika  $C_R$ ) i produkcji kryształów o masie  $K$ , ogólny bilans masowy krystalizatora – z uwzględnieniem strumienia oparów rozpuszczalnika  $W$  – będzie miał postać

$$S = R + K + W . \quad (III.6)$$

Dla krystalizacji z roztworu wodnego, gdy powstają kryształy uwodnione, w bilansie tym uwzględnić należy stopień ich zawodnienia. Najczęściej opisuje się to za pośrednictwem stosunku masy molowej  $M_b$  bezwodnego ciała stałego do masy molowej uwodnionych kryształów  $M_{uk}$ :

$$n = \frac{M_b}{M_{uk}} \quad (III.7)$$

Wówczas, w odniesieniu do substancji krystalizującej można zapisać, że

$$SC_S = RC_R + Kn . \quad (III.8)$$

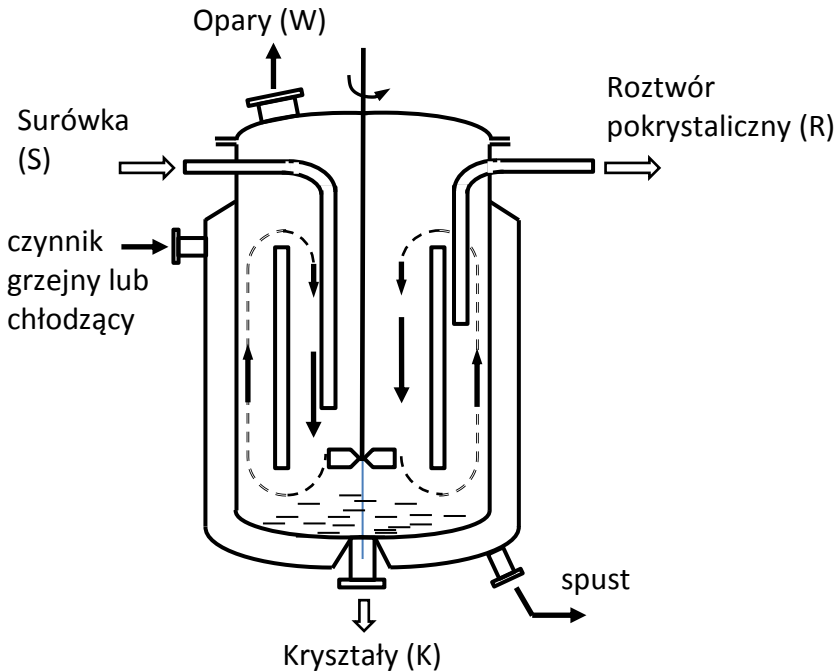
Na podstawie równań (III.6) – (III.8) otrzymuje się

$$SC_S = SC_R - KC_R - WC_R + Kn \quad (\text{III.9})$$

a stąd, strumień masy wydzielanych kryształów

$$K = \frac{S(C_S - C_R) + WC_R}{n - C_R} \quad (\text{III.10})$$

Jeżeli krystalizacja zachodzi w wyniku przechłodzenia roztworu, wtedy w obliczeniach można pominąć strumień oparów ( $W=0$ ), a gdy kryształy nie są kryształami uwodnionymi to  $n=1$ .



**Rys. III.8.** Schemat krystalizatora o działaniu ciągłym

Ilość odparowanego w procesie krystalizacji rozpuszczalnika (zwykle wody) może być obliczona z uwzględnieniem bilansu cieplnego. Przy początkowym i końcowym stężeniu substancji krystalizującej  $C_1$  i  $C_2$ , masa odparowanego rozpuszczalnika wynosi

$$W = \frac{\frac{q_k}{n}(C_1 - C_2) + c_p(T_1 - T_2)(1 - C_1) \left[ 1 - C_1 \left( \frac{1}{n} - 1 \right) \right]}{r \left[ 1 - C_1 \left( \frac{1}{n} - 1 \right) \right] - \frac{q_k C_2}{n}} \quad (\text{III.11})$$

gdzie:  $q_k$  i  $r$  oznaczają (odpowiednio) ciepło krystalizacji i ciepło parowania,  $T_1$  i  $T_2$  odpowiednio początkową i końcową temperaturę roztworu,  $c_p$  – ciepło właściwe.

Sporządzając bilans cieplny krystalizatora należy uwzględnić po stronie przychodu:

- ciepło dostarczane z roztworem surowym ( $Q_S$ ),
- ciepło wydzielane podczas procesu tworzenia się kryształów ( $Q_n$ ),
- ciepło doprowadzone do krystalizatora, w przypadku ogrzewania roztworu ( $Q_{grz}$ );

natomiast po stronie rozchodu:

- ciepło odprowadzone z roztworem pokrystalicznym ( $Q_R$ ),
- ciepło odprowadzone z kryształami ( $Q_K$ ),
- ciepło odprowadzone z oparami rozpuszczalnika ( $Q_W$ ),
- ciepło odprowadzone przez czynnik chłodzący, gdy roztwór jest chłodzony ( $Q_{ch}$ ),
- straty ciepła do otoczenia ( $Q_{str}$ ).

Stąd:

$$Q_S + Q_n + Q_{grz} = Q_R + Q_K + Q_W + Q_{ch} + Q_{str} \quad (\text{III.12})$$

Poszczególne składowe oblicza się z ogólnie znanych równań, przy czym w szczególnych przypadkach procesowych mogą się one zerować, i tak:

- przy krystalizacji przez odparowanie  $Q_{ch}=0$ ,
- przy krystalizacji przez chłodzenie  $Q_{grz}=0$  oraz  $Q_{str}=0$ ,
- przy adiabatycznej krystalizacji próżniowej  $Q_{grz}=0$  oraz  $Q_{ch}=0$ .

Pewnym utrudnieniem jest określenie ciepła krystalizacji. Pomocne mogą w tym być tablice do obliczeń procesowych, które zawierają takie informacje.

W przypadku gdy nie dysponujemy takimi danymi należy skorzystać z odpowiednich modeli obliczeniowych opisujących kinetykę krystalizacji.

### III.4.2. Powierzchnia wymiany ciepła

Znając obciążenie cieplne krystalizatora, możemy obliczyć (jak dla aparatu do wymiany ciepła) powierzchnię potrzebną do odprowadzenia tego ciepła. Może ona być umieszczona we wnętrzu krystalizatora (w postaci wężownicy, płaszczka grzejnego itp.), a równie dobrze stanowić wymiennik obiegowy umieszczony na zewnątrz krystalizatora.

Powierzchnię wymiany ciepła oblicza się wtedy ze znanej zależności

$$F = \frac{Q}{k\Delta T_m} \quad (\text{III.13})$$

Współczynnik przenikania ciepła dla krystalizatorów waha się w granicach  $k=(50-150) \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ , przy czym efektywna jego wartość powinna uwzględniać również opory przewodzenia przez warstwę osadu, jaki powstaje na ściankach aparatu podczas dłuższej jego eksploatacji. Dla uniknięcia gromadzenia się zbyt grubych warstw narostów kryształów na ściankach wymienników należy tak prowadzić proces, ażeby wartości parametrów znajdowały się

poniżej granicznej linii nasycenia (rys. III.2). Oprócz tego wymiary i kształt wymienników ciepła (wyparek) należy tak dobrać, aby w żadnym miejscu nie było niebezpieczeństwa sedymentacji kryształów – można to uczynić np. poprzez dobranie odpowiedniej prędkości przepływu roztworu. Wymiary samego aparatu ustala się w zależności od usytuowania powierzchni wymiany ciepła. Dla aparatów o działaniu okresowym wymaganą wielkość aparatu oblicza się na jeden cykl procesowy.

### III.5. Rozwiązania konstrukcyjne krystalizatorów

W warunkach przemysłowych krystalizację prowadzi się bądź w celu wydzielenia z roztworu substancji stałej w postaci krystalicznej, bądź w celu oczyszczenia krystalicznych substancji stałych. W tym drugim przypadku zanieczyszczoną substancję krystaliczną rozpuszcza się i powtórnie krystalizuje – jest to tzw. rafinacja. Ponieważ proces krystalizacji przebiegać może w różny sposób, stąd i różne kryteria podziału aparatów do prowadzenia procesu krystalizacji.

Ze względu na sposób osiągnięcia przesylenia roztworu, krystalizatory dzieli się na aparaty z chłodzeniem i na aparaty z odparowaniem rozpuszczalnika. Pierwsze stosuje się do krystalizacji ciał stałych, których rozpuszczalność wydatnie zmienia się wraz ze zmianą temperatury, natomiast drugie – gdy rozpuszczalność ciała stałego zawartego w roztworze niewiele zmniejsza się wraz z obniżeniem temperatury (a niekiedy nawet wzrasta).

Inne kryterium uwzględnia za podstawę podziału krystalizatorów hydrodynamiczne warunki prowadzenia procesu. Według tego kryterium wyróżnia się aparaty z naturalnym i wymuszonym obiegiem roztworu (lub krystalizującej zawiesiny). Wymuszona cyrkulacja – intensywne, a jednocześnie ustalona – przyczynia się do likwidacji lokalnych przesyceń roztworu, stabilizacji temperatury procesu, a także utrzymywania kryształów w stanie zawieszenia w roztworze, co korzystnie wpływa na ich wzrost.

Jak wiele innych urządzeń procesowych, także aparaty do krystalizacji mogą pracować w sposób okresowy lub ciągły. W procesie krystalizacji okresowej do aparatu wprowadza się określoną porcję roztworu, który jest doprowadzany do stanu przesylenia. Właściwości zawiesiny krystalizującej w danej chwili są jednakowe w całej objętości, lecz zmieniają się w czasie. Sam proces może przebiegać z zasilaniem krystalizującej zawiesiny dodatkowymi świeżymi porcjami roztworu, co w danych warunkach wydłuża czas trwania procesu.

W krystalizatorach o działaniu ciągłym krystalizacja przebiega przy ciągłym zasilaniu aparatu świeżym roztworem i ciągłym odbiorze kryształów. Wtedy, w dowolnym punkcie krystalizatora skład zawiesiny krystalizującej jest stały w czasie, jakkolwiek różny w różnych punktach aparatu. Prowadzenie procesu krystalizacji w sposób ciągły umożliwia przeprowadzenie go w najkorzystniejszych warunkach wzrostu kryształów. Ze względu na konieczność stosowania odpowiednich urządzeń sterujących są to jednak aparaty wiele droższe od tych o działaniu okresowym.

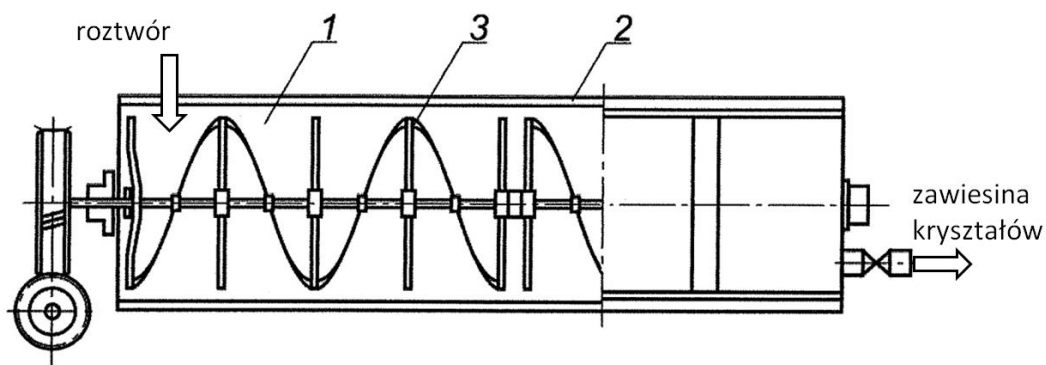


### III.5.1. Krystalizatory z chłodzeniem roztworu

Krystalizatory z chłodzeniem roztworu są budowane o różnych kształtach, w różny sposób chłodzone (nawet w sposób naturalny), niekiedy wyposażone w mieszadła, celem wyrównania stężenia roztworu w całej objętości oraz wymuszenia ruchu kryształów. Powierzchnia chłodząca może być w postaci wężownicy, płaszcz zewnętrzny, czy nawet mieć kształt dysku i może spełniać jednocześnie rolę mieszadła.

W najprostszym rozwiązaniu są to aparaty typu zbiornikowego, napełniane gorącym przesyconym roztworem i pozostawione do naturalnego chłodzenia, względnie wyposażone w dodatkowe systemy chłodzące. Typowym przykładem takiego aparatu jest krystalizator korytowy – rys. III.9.

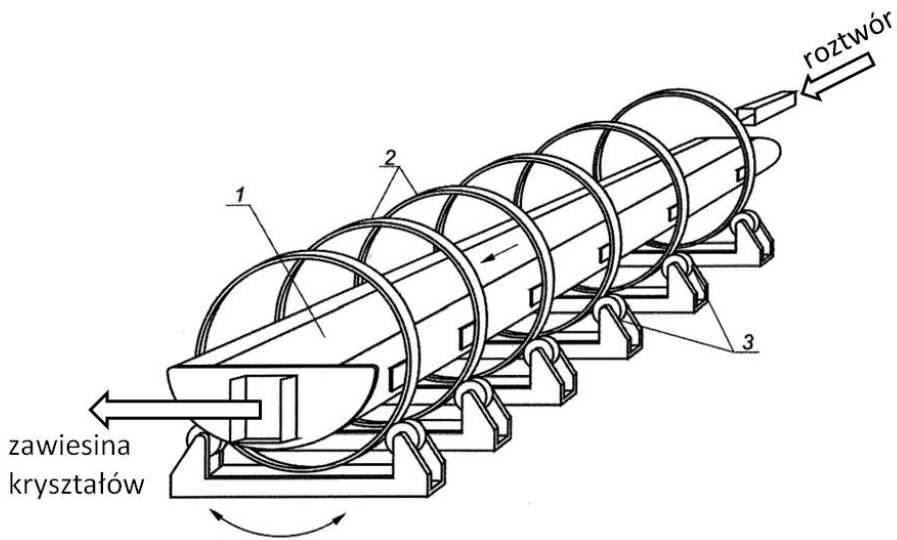
Krystalizator tego typu składa się z półwalcowego koryta (1), zaopatrzonego w zewnętrzny płaszcz chłodzący (2) oraz wolnoobrotowe mieszadło wstęgowe (3). Poza wykorzystaniem do mieszania roztworu, mieszadło służy także oczyszczaniu ścianek koryta z zanieczyszczeń krystalicznych oraz do odprowadzania wydzielonych kryształów w kierunku otworu wylotowego.



**Rys. III.9.** Krystalizator korytowy: 1 – koryto, 2 – płaszcz chłodzący, 3 – mieszadło

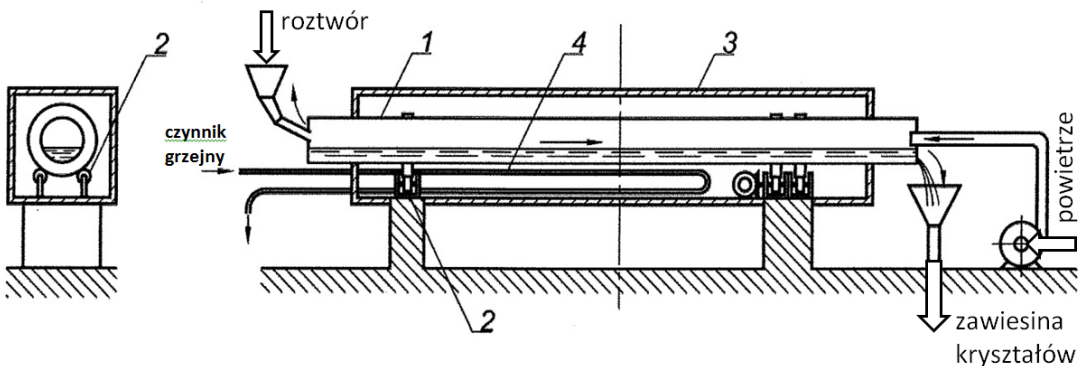
Do tej samej grupy należą krystalizatory korytowe kołyskowe (rys. III.10) oraz obrotowe krystalizatory bębnowe (rys. III.11), z bezpośrednim chłodzeniem powietrzem.

Krystalizator kołyskowy – rys. III.10 – zbudowany jest z długiego (10–25 m), otwartego koryta umocowanego na wahliwych obręczach i nachylonego pod małym kątem do poziomu, co ułatwia spływ roztworu do części wylotowej krystalizatora. Podczas przepływu roztwór stygnie, oddając ciepło do otaczającego powietrza, co powoduje przesylenie roztworu oraz krystalizację. Wielkość otrzymywanych kryształów zależy od temperatury i stężenia świeżego roztworu, częstości wahań (intensywności mieszania) oraz stopnia napełnienia koryta. W przypadku krystalizacji substancji szkodliwych dla otoczenia stosuje się koryta zamknięte, a dodatkowo odciąg chłodzącego powietrza.



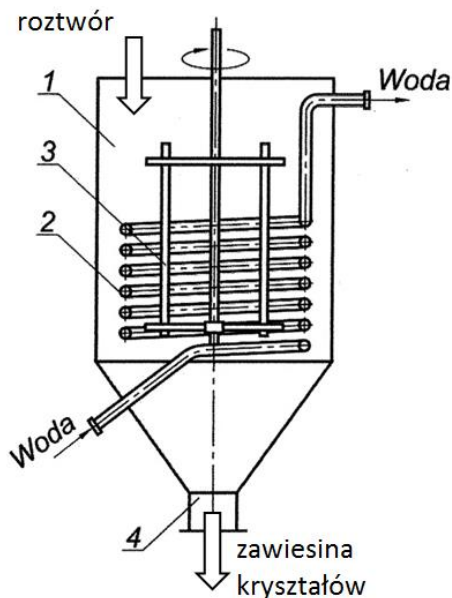
**Rys. III.10.** Krystalizator kołyskowy: 1 – koryto, 2 – obręcz, 3 – podpory rolkowe

Podobne w działaniu są krystalizatory bębnowe – rys. III.11. Ich podstawowym elementem jest obrotowy bęben (1), którego nachylenie do poziomu ( $2-5^\circ$ ) wymusza przepływ roztworu, natomiast ruch obrotowy sprzyja wymieszaniu roztworu a jednocześnie zapobiega osadzaniu się kryształów na ściankach bębna. Pomiędzy bębniem a obudową krystalizatora (3) mocowane są też elementy grzejne (4), co zapobiega wytracaniu się kryształów na ściankach bębna. Chłodzące powietrze przepływa przeciwnie do kierunku przepływu roztworu, a roztwór macierzysty i kryształy odbierane są u wylotu bębna (o długości  $5 \div 20$  m).



**Rys. III.11.** Krystalizator bębnowy: 1 – obrotowy bęben, 2 – podpory toczne, 3 – obudowa, 4 – element grzejny

Budowane też są krystalizatory z wewnętrznymi elementami chłodzącymi, a elementy te mogą mieć różną konstrukcję. Krystalizator z elementem chłodzącym w postaci wężownicy przedstawiono na rys. III.12. Krystalizator taki wykonany jest najczęściej jako zbiornik walcowo-stożkowy (1), w którym wmontowana jest wężownica chłodząca (2). Umieszczone wewnątrz wężownicy mieszadło (3) – w tym przypadku ramowe – zapewnia dobre wymieszanie roztworu, a także zapobiega opadaniu niewyrośniętych jeszcze kryształów.

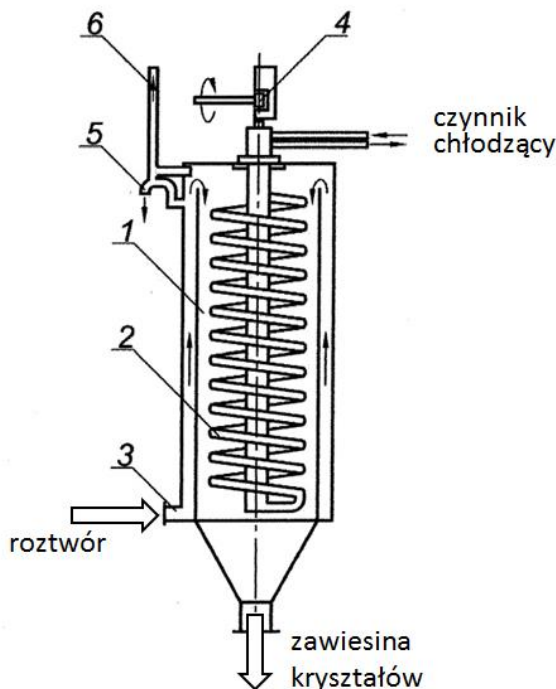


**Rys. III.12.** Krystalizator z wężownicą chłodzącą: 1 – zbiornik krystalizatora, 2 – wężownica, 3 – mieszadło ramowe, 4 – króciec odbioru zawiesiny kryształów

W porównaniu do krystalizatorów z naturalnym chłodzeniem powietrzem, zastosowanie intensywnego chłodzenia przeponowego i mieszania roztworu znacznie skraca czas wydzielania kryształów, zwłaszcza substancji trudno krystalizujących. Wadą takiego aparatu jest możliwość zarastania wężownicy kryształami, a także trudności z jej oczyszczaniem.

Wady tej nie mają, albo jest ona znacznie ograniczona, krystalizatory z tzw. wężownicą wstrząsową – rys. III.13. Jest to również pionowy aparat cylindryczny (1), zaopatrzony w wężownicę (2), wprawianą w drgania za pomocą specjalnego urządzenia wstrząsowego (4). Poprzez króciec (3) roztwór przepływa przez koncentryczny układ zasilania, połączony z przelewem (5) oraz odpowietrzeniem (6). Taki sposób zasilania ogranicza osadzanie kryształów na wewnętrznej ścianie krystalizatora, która po przeciwległej stronie styka się z gorącym roztworem. Dodatkowo, cykliczne wstrząsy wężownicy ograniczają osadzanie się kryształów i zanieczyszczeń na jej powierzchni, a jednocześnie sprzyjają częściowemu wymieszaniu roztworu. Z uwagi na naprężenia w ściankach konstrukcji spowodowane wstrząsami, aparaty tego typu są zazwyczaj niewielkie,

stosowane do wytwarzania preparatów farmaceutycznych, biotechnologicznych, czy też agrochemicznych.



**Rys. III.13.** Krystalizator ze wstrząsowym elementem chłodzącym:

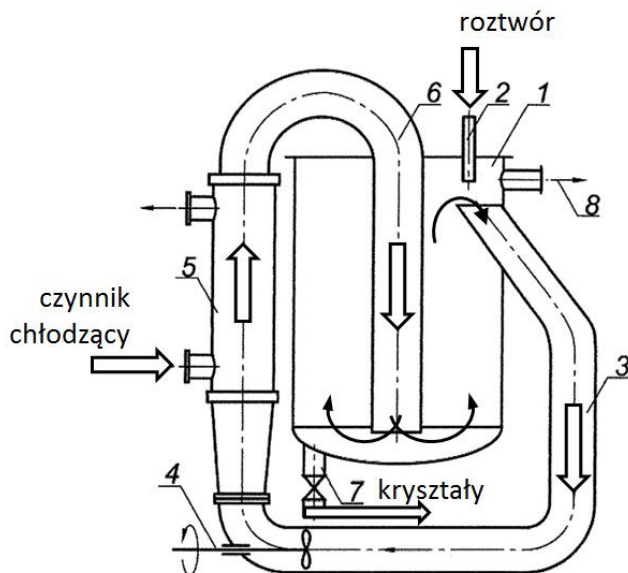
- 1 – zbiornik krystalizatora, 2 – wężownica, 3 – króciec zasilający,  
4 – urządzenie wstrząsowe, 5 – przelew roztworu świeżego, 6 – odpowietrzenie

Do tej grupy aparatów należą też krystalizatory zbiornikowe z płaszczem chłodzącym, wg schematu jak na rys. III.8. Aby przeciwdziałać osadzaniu się krysztalów na ściankach, aparaty tego typu praktycznie zawsze wyposażone są w mieszadła, a także dodatkowe elementy (szczotki), ułatwiające usuwanie zanieczyszczeń z powierzchni wewnętrznych.

Odrębną grupę krystalizatorów z chłodzeniem roztworu stanowią aparaty z zewnętrznym wymiennikiem ciepła. Przykład takiego aparatu pokazano na rys. III.14.

Doprowadzany do zbiornika aparatu (1) roztwór miesza się z zawieszoną znajdującą się w krystalizatorze i wraz z nią jest przesyłany przez rurę obiegową (3) do wymiennika ciepła (5) – dostosowany do warunków procesu strumień takiej mieszaniny ustala się za pomocą pompy (4). Tak schłodzona mieszanina z zarodkami krystalizacji jest kierowana do rury krystalizującej (6) a następnie wnętrza zbiornika, gdzie następuje dalszy wzrost krysztalów. Większe krysztaly opadają na dno krystalizatora i zostają odprowadzone jako produkt (7), natomiast mniejsze ze świeżym roztworem są zawracane do obiegu. Wymuszony działaniem pompy obieg roztworu (wraz z krysztalami) pozwala na uzyskanie

kryształów o zbliżonej wielkości, która może być regulowana intensywnością chłodzenia oraz prędkością przepływu roztworu przez rurę obiegową krystalizatora.



**Rys. III.14.** Krystalizator z zewnętrznym wymiennikiem ciepła:

- 1 – zbiornik krystalizatora, 2 – króćiec zasilający, 3 – rura obiegowa, 4 – pompa, 5 – wymiennik ciepła, 6 – rura krystalizacyjna, 7 – króćiec odbioru kryształów, 8 – odpływ roztworu pokryształicznego

### III.5.2. Krystalizatory z odparowaniem rozpuszczalnika

Krystalizatory z odparowaniem rozpuszczalnika stanowią grupę wyparek, które zostały przystosowane do warunków powstawania i wzrostu kryształów.

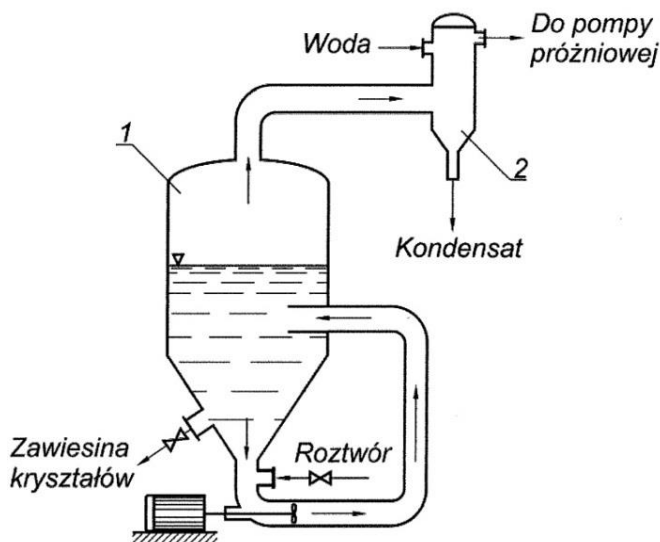
W aparatach tych krystalizacja przebiega dzięki ciepłu doprowadzonemu z zewnątrz, podobnie jak w klasycznych wyparkach. Wyparki z naturalną cyrkulacją nie znajdują tu większego zastosowania z uwagi na możliwość sedymentacji kryształów, stąd największe zastosowanie znajdują aparaty z wymuszonym obiegiem roztworu krystalizującego, w których występują dobre warunki dla prowadzenia procesu krystalizacji zarówno pod względem intensywności wymiany ciepła oraz wzrostu i klasyfikacji kryształów.

Przykład takiego krystalizatora wyparnego z cyrkulacją zewnętrzną pokazano na rys. III.15. Roztwór do krystalizacji, jako mieszanina roztworu świeżego i pokryształicznego, jest tłoczona za pomocą pompy (1) i poprzez rurę obiegową (2) kierowany do wymiennika wyparnego (3), w którym następuje podgrzanie roztworu do temperatury nieznacznie niższej od jego temperatury wrzenia (pod określonym ciśnieniem). Ogrzany roztwór zostaje następnie wprowadzony do parownika (4), gdzie część rozpuszczalnika ulega odparowaniu, a roztwór ulega



niem, jakie ustaliło się w aparacie. Tak więc, w krystalizatorach próżniowych przesycenie roztworu następuje w wyniku jednoczesnego zagęszczenia roztworu i obniżenia jego temperatury. Dużą zaletą krystalizatorów próżniowych jest brak powierzchni grzewczych lub chłodzących, a z tego powodu nie zachodzi potrzeba czyszczenia tych powierzchni z wydzielających się na nich kryształów.

W rozwiązaniu procesowym krystalizatory próżniowe buduje się najczęściej jako aparaty z cyrkulacją, co ułatwia kontrolę wzrostu kryształów, a także ich ewentualną klasyfikację. Przykład takiego krystalizatora pokazano na rys. III.16.

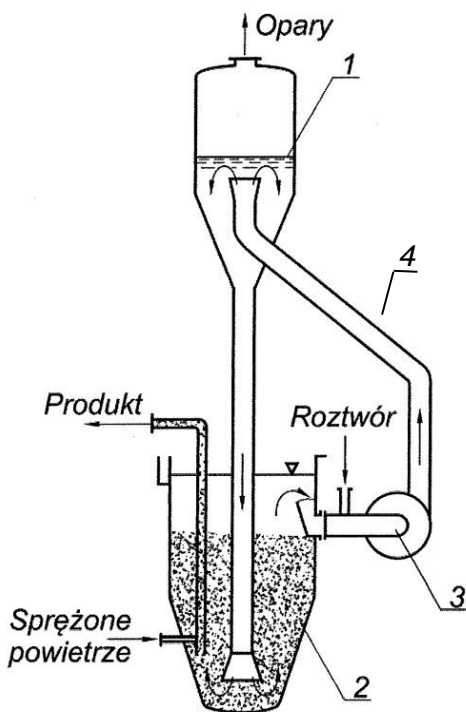


**Rys. III.16.** Krystalizator próżniowy z cyrkulacją zewnętrzną:  
1 – komora krystalizacyjna, 2 – skraplacz par

Aparat ten stanowi w zasadzie komora krystalizacyjna (1), w której za pomocą pompy wymuszana jest zewnętrzna cyrkulacja roztworu. Doprowadzony do tej komory roztwór o temperaturze nieco wyższej od temperatury nasycenia (pod ciśnieniem występującym w tej komorze), zaczyna gwałtownie wrzeć i odparowuje. W wyniku jednoczesnego przesycenia roztworu następuje krystalizacja. Zawieszina zarodków i niewyrośniętych kryształów cyrkuluje wraz z roztworem, natomiast część gotowego produktu jest odprowadzana na zewnątrz z dołu komory.

Do wytwarzania próżni stosuje się pompy próżniowe, ale także strumienice parowe (eżektory), zasysające z aparatu opary rozpuszczalnika, które wraz z parą roboczą kierowane są do skraplaczy, niekiedy tzw. barometrycznych, ułatwiających podtrzymywanie podciśnienia w komorze krystalizacyjnej. Odmianę takiego krystalizatora (typu Krystal) pokazano na rys. III.17. Zbudowany jest on z dwóch zbiorników połączonych rurą barometryczną, przy czym zbiornik górny stanowiący faktyczną komorę krystalizacyjną (1) jest

zamknięty i panuje w nim ciśnienie niższe od atmosferycznego. Z kolei zbiornik dolny (2) zawiesiny krystalicznej jest otwarty, a ciśnienie nad zwierciadłem roztworu jest równe atmosferycznemu.

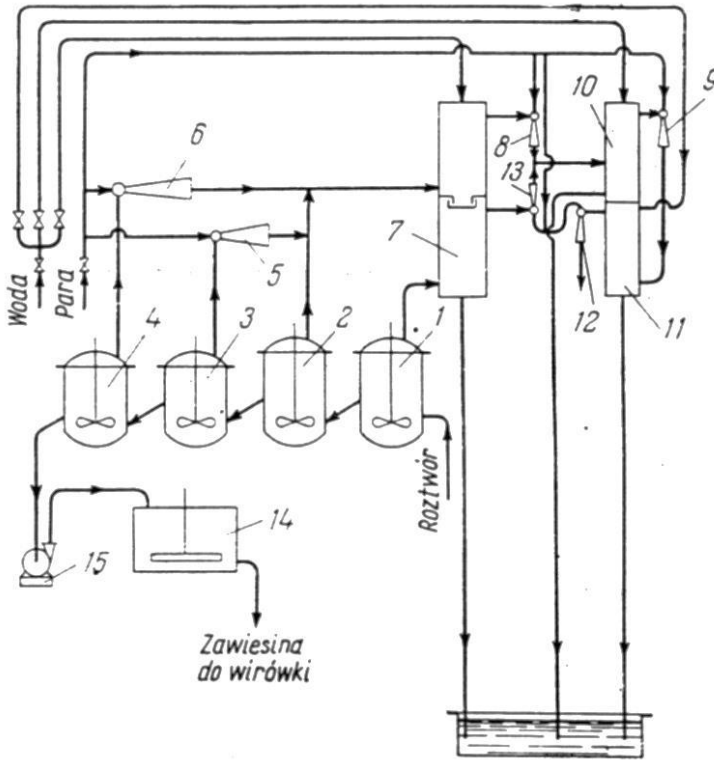


**Rys. III.17.** Krystalizator próżniowy z rurą barometryczną: 1 – odparowywacz, 2 – zbiornik zawiesiny krystalicznej, 3 – pompa obiegowa, 4 – rura barometryczna

Różnica ciśnień pomiędzy tymi zbiornikami jest równoważona słupem roztworu w rurze barometrycznej. Roztwór do krystalizacji zasysany jest pompą i wraz z częścią roztworu pokrystalicznego zostaje przetłoczony do odparowywacza, w którym obniżone ciśnienie powoduje ekspansyjne odparowanie rozpuszczalnika i krystalizację z roztworu. Produkt w postaci odpowiednio dużej wielkości kryształów jest odprowadzany na zewnątrz (często systemem strumieniowym), a pozostałe kryształy krążą w obiegu aż do uzyskania wymaganych rozmiarów.

Celem zwiększenia wydajności krystalizatory próżniowe często łączy się w baterie, tworzące wielodziałowe układy krystalizacyjne (rys. III.18). Składają się one z szeregowo połączonych kilku aparatów, przy czym w pierwszych działach następuje odparowanie roztworu przy mniejszym podciśnieniu, a podciśnienie maksymalne osiąga się dopiero na ostatnim dziale. Przepływ roztworu z działu do działu następuje samorzutnie wskutek różnicy występujących w nich ciśnień.





**Rys. III.18.** Schemat wieloziałowego próżniowego układu krystalizacyjnego:  
 1-4 – krystalizatory, 5, 6, 8, 9, 12, 13 – eżektory, 7 – skraplacz barometryczny,  
 10, 11 – skraplacze pośrednie, 14 – zbiornik zawiesiny krystalicznej, 16 – pompa

Właściwy dobór krystalizatora wymaga informacji na temat krystalizowanej substancji i cieczy macierzystej, a istotna przy tym jest znajomość takich cech procesowych jak:

- skala rozpuszczalności i jej zmiany wraz z temperaturą,
- obecność obcych substancji w roztworze i ich wpływ na warunki krystalizacji,
- właściwości fizyczne kryształów i roztworu,
- wydajność krystalizacji,
- wymagania co do rozmiaru kryształów i warunków ich separacji z cieczy pokryształicznej oraz ich suszenia i przechowywania,
- sposobu zagospodarowania ewentualnych odpadów pokryształizacyjnych.

Praktyka pokazuje, że podstawowe wymagania w doborze krystalizatora związane są przede wszystkim z wymiarami otrzymywanych kryształów oraz ich jakością (czystość, regularność kształtu i struktury), a nie bez znaczenia są także uwarunkowania ekonomiczne.

## LITERATURA

- [1] KEMBŁOWSKI Z., MICHAŁOWSKI S., STRUMIŁŁO C., ZARZYCKI R.: Podstawy teoretyczne inżynierii chemicznej i procesowej, WNT, Warszawa 1985
- [2] KOCH R., KOZIOŁ A.: Dyfuzyjno-ciepłny rozdział substancji, WNT, Warszawa 1994
- [3] LEWICKI P.: Inżynieria procesowa i aparatura przemysłu spożywczego, WNT, Warszawa 2005
- [4] OPALIŃSKI I., CHUTKOWSKI M., LEŚ K.: Aparatura procesowa do wymiany ciepła i masy, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 2014
- [5] PŁANOWSKI A.N., RAM W.M., KAGAN S.Z.: Procesy i aparaty w technologii chemicznej, WNT Warszawa 1974
- [6] SERWIŃSKI M.: Zasady inżynierii chemicznej i procesowej, WNT, Warszawa 1982
- [7] STRUMIŁŁO C.: Podstawy teorii i techniki suszenia, WNT Warszawa 1983
- [8] SYNOWIEC P.M.: Krystalizacja przemysłowa z roztworu, WNT Warszawa 2008
- [9] TRONIEWSKI L. (red.): Dane do obliczeń procesowych. Wydawnictwo Politechniki Opolskiej, Opole 2012
- [10] TRONIEWSKI L., PALICA M., CZERNEK K.: Przenoszenie pędu ciepła i masy. Część 1. Notatki autoryzowane, Wydawnictwo Politechniki Opolskiej, Opole 2006
- [11] TRONIEWSKI L., CZERNEK K.: Przenoszenie pędu ciepła i masy. Część 2. Notatki autoryzowane, Wydawnictwo Politechniki Opolskiej, Opole 2008
- [12] TRONIEWSKI L., DYGA R.: Przenoszenie pędu ciepła i masy. Część 3. Notatki autoryzowane, Wydawnictwo Politechniki Opolskiej, Opole 2010
- [13] WARYCH J.: Aparatura chemiczna i procesowa, Wydawnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2004



ISBN 978-83-65235-65-7

