

Лекция №15. Сушка. Свойства влажного воздуха

Сушкой называют процесс удаления влаги из влажных материалов путём её испарения. Влагу можно удалять из материалов механическими способами (отжимом, отстаиванием, фильтрованием, центрифугированием). Однако, более полное обезвоживание достигается путём испарения влаги и отвода образующихся паров, т.е. с помощью тепловой сушки.

По способу подвода тепла к высушиваемому материалу различают следующие виды сушки:

- 1) конвективная сушка – путём непосредственного соприкосновения высушиваемого материала с сушильным агентом, в качестве которого обычно используют нагретый воздух или топочные газы;
- 2) контактная сушка – путём передачи тепла от теплоносителя к материалу через разделяющую их стенку;
- 3) радиационная сушка – путём передачи тепла инфракрасными лучами;
- 4) диэлектрическая сушка – путём нагревания в поле токов высокой частоты;
- 5) сублимационная сушка – сушка в замороженном состоянии при глубоком вакууме.

Последние три вида сушки применяются относительно редко и называются специальными видами сушки.

Высушиваемый материал при любом методе сушки находится в контакте с влажным газом (воздухом), т.е. в процессе сушки основная роль принадлежит сушильным агентам. В промышленных условиях при конвективной сушке в качестве теплоносителя больше всего пользуются воздухом.

Воздух всегда содержит некоторое количество влаги. Смесь сухого воздуха и водяного пара представляет собой влажный воздух. Влажный воздух характеризуется следующими основными параметрами: абсолютной и относительной влажностью, влагосодержанием и энтальпией (теплосодержанием).

Под абсолютной влажностью воздуха понимают количество водяных паров, содержащихся в 1 м^3 влажного воздуха ($\text{г}/\text{м}^3$, $\text{кг}/\text{м}^3$). Воздух с максимальным содержанием водяного пара при данной температуре называется насыщенным. Количество водяного пара при этом определяется температурой воздуха.

Относительная влажность или степень насыщения воздуха ϕ представляет собой отношение массы водяного пара $M_{\text{п}}$, находящегося в 1 м^3 влажного воздуха, к максимальной массе пара $M_{\text{п}}$, которая может содержаться в 1 м^3 влажного насыщенного воздуха при данной температуре и давлении.

В соответствии с уравнением Менделеева-Клайперона:

$$\rho_{\text{п}} = \frac{P_{\text{п}} \cdot M_{\text{п}}}{R T} \quad \text{и} \quad \rho_{\text{н.п.}} = \frac{P_{\text{к.п.}} \cdot M_{\text{п}}}{R T} \quad (1)$$

$$\phi = \rho_{\text{п}} / \rho_{\text{н.п.}} \quad (2),$$

где $\rho_{\text{п}}$ – плотность пара, кг/м³

$\rho_{\text{н.п.}}$ – плотность насыщенного пара, кг/м³

Плотность пара пропорциональна его парциальному давлению, следовательно

$$\phi = P_{\text{п}} / P_{\text{н.п.}} \quad (3),$$

где $P_{\text{п}}$ – парциальное давление водяного пара, соответствующее его плотности

$P_{\text{н.п.}}$ – давление насыщенного пара при той же температуре.

Количество водяного пара, находящегося во влажном воздухе, отнесённое к 1 кг сухого воздуха, называется *влажностью* (кг/кг, г/кг).

$$X = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}}}{G_{\text{воз.}}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{воз.}}} \cdot \frac{P_{\text{п}}}{P - P_{\text{п}}}, \quad \text{кг/кг сухого воздуха}$$

Из уравнения (3) подставив $P_{\text{п}} = \phi \cdot P_{\text{н}}$, $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18$, $M_{\text{возд}} = 29$, получим зависимость влагосодержания воздуха от его относительной влажности:

$$X = \frac{18}{29} \cdot \frac{\phi \cdot P_{\text{н.п.}}}{p - \phi P_{\text{н.п.}}} \approx 0,622 \cdot \frac{\phi \cdot P_{\text{н.п.}}}{p - \phi P_{\text{н.п.}}}$$

Энтальпия J влажного воздуха относится к 1 кг абсолютно сухого воздуха и определяется при данной температуре воздуха t ($^{\circ}\text{C}$) как сумма энтальпий абсолютно сухого воздуха и водяного пара.

$$J = C_{\text{сух.воз.}} \cdot t + x \cdot i_{\text{п}},$$

где $i_{\text{п}}$ – энтальпия водяного пара,

t – температура воздуха,

$C_{\text{сух.воз.}}$ – удельная теплоёмкость сухого воздуха.

Энтальпия пара определяется по эмпирической формуле:

$$i_{\text{п}} = r_0 + C_{\text{п}} \cdot t = 2493 + 1,97 \cdot 10^3 \cdot t, \text{ Дж/кг}$$

где r_0 – постоянный коэффициент, примерно равный энтальпии пара при 0°C ,

$C_{\text{п}} = 1,97 \cdot 10^3$ – удельная теплоёмкость пара, Дж/кг · град.

$C_{\text{сух.воз.}} = 1000$ Дж/кг · град.

$$J = (1000 + 1,97 \cdot 10^3 \cdot X) \cdot t + 2493 \cdot 10^3 \cdot X,$$

где X – влагосодержание, кг/кг сухого воздуха.

Материальный баланс сушки

Материальный баланс по всему количеству вещества имеет вид:

$$G_1 = G_2 + W$$

по абсолютно сухому веществу:

$$G_1(1 - u_1) = G_2(1 - u_2), \text{ где } u - \text{ влажность.}$$

Из этих уравнений определяется количество высушенного материала G_2 и испарившейся влаги W .

Для теплового баланса необходимо знать расход воздуха на сушку, который можно определить из баланса влаги.

Баланс влаги можно выразить равенством

$$L \cdot x_2 = L \cdot x_0 + W, \text{ откуда расход воздуха составляет } L = W / (x_2 - x_0), \text{ [кг]}$$

где x_0 - влагосодержание влажного воздуха на входе в сушилку,

x_2 - влагосодержание влажного воздуха на выходе из сушилки.

Тогда удельный расход воздуха составит:

$$l = \frac{L}{W} = \frac{1}{x_2 - x_0}$$

Статика сушки

Статика процесса – рассмотрение данных о равновесии, на основе которых определяют направление и возможные пределы осуществления процесса.

Влажный материал отдаёт влагу путём её испарения в окружающую среду.

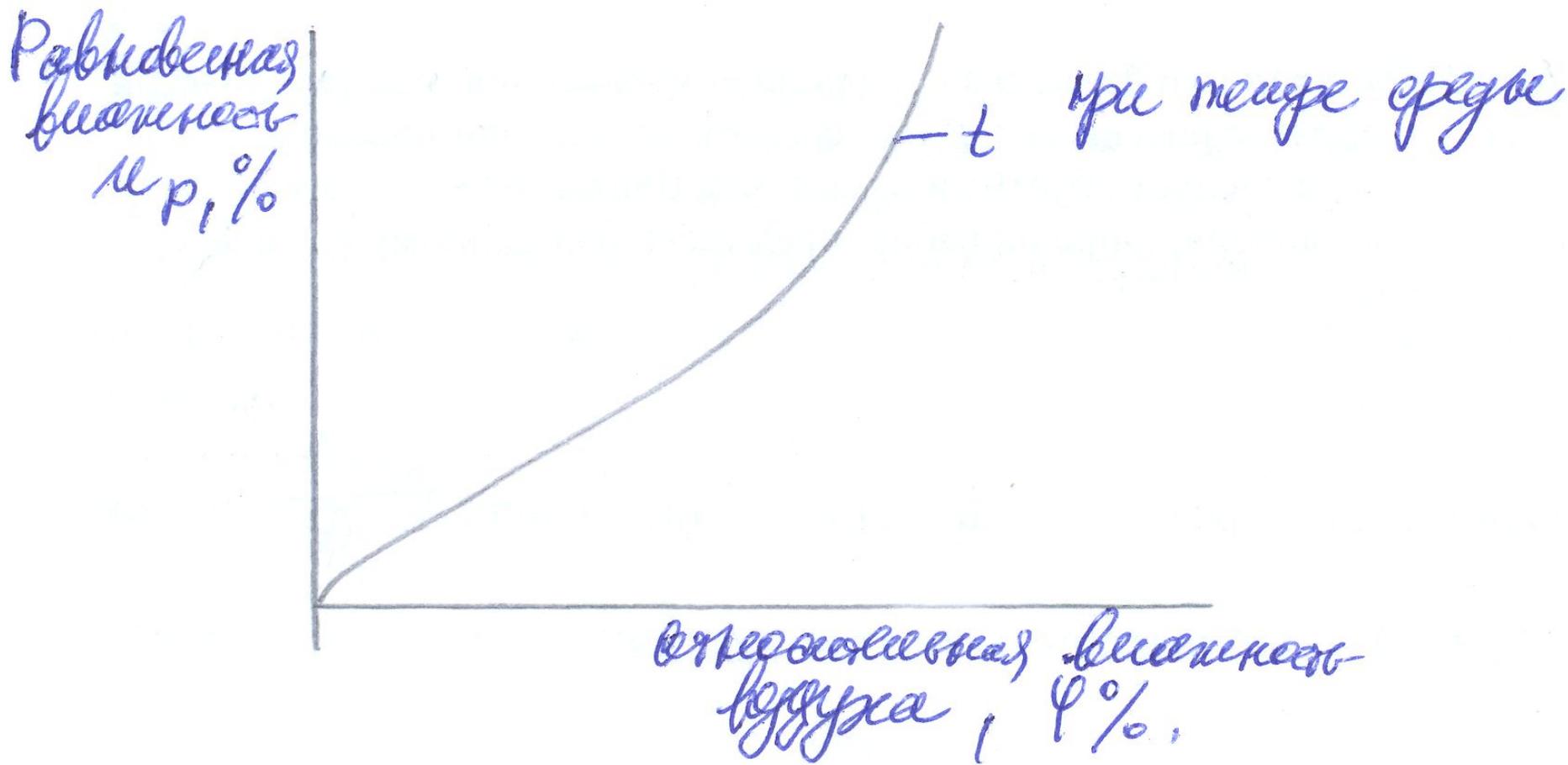
Окружающая среда – влажный воздух. Поэтому процесс сушки будет протекать лишь в том случае, если давление паров влаги у поверхности высушиваемого материала P_m будет больше парциального давления паров воды в воздухе $P_{\text{п}}$. То есть условием проведения сушки является неравенство $P_m > P_{\text{п}}$. Когда $P_m = P_{\text{п}}$ – сушка прекращается. Каждый материал можно высушить только до равновесной влажности (в условиях атмосферной сушки).

Равновесная влажность определяется свойством высушиваемого материала, характером связи с ним влаги и параметрами окружающей среды.

По теории академика П.А.Ребиндера существуют три формы связи влаги с материалом: 1) химическая; 2) физико-химическая; 3) физико-механическая.

Для химической связи характерно строго определённое молекулярное соотношение (гидратная или кристаллизационная вода). Физико-химическая связь влаги с материалом не предполагает строго определённого соотношения (адсорбционная влага, осмотическая влага и др.). С помощью физико-механической связи вода удерживается материалом в неопределённых соотношениях. К физико-механическому виду относится структурная связь, капиллярная связь и связь смачивания.

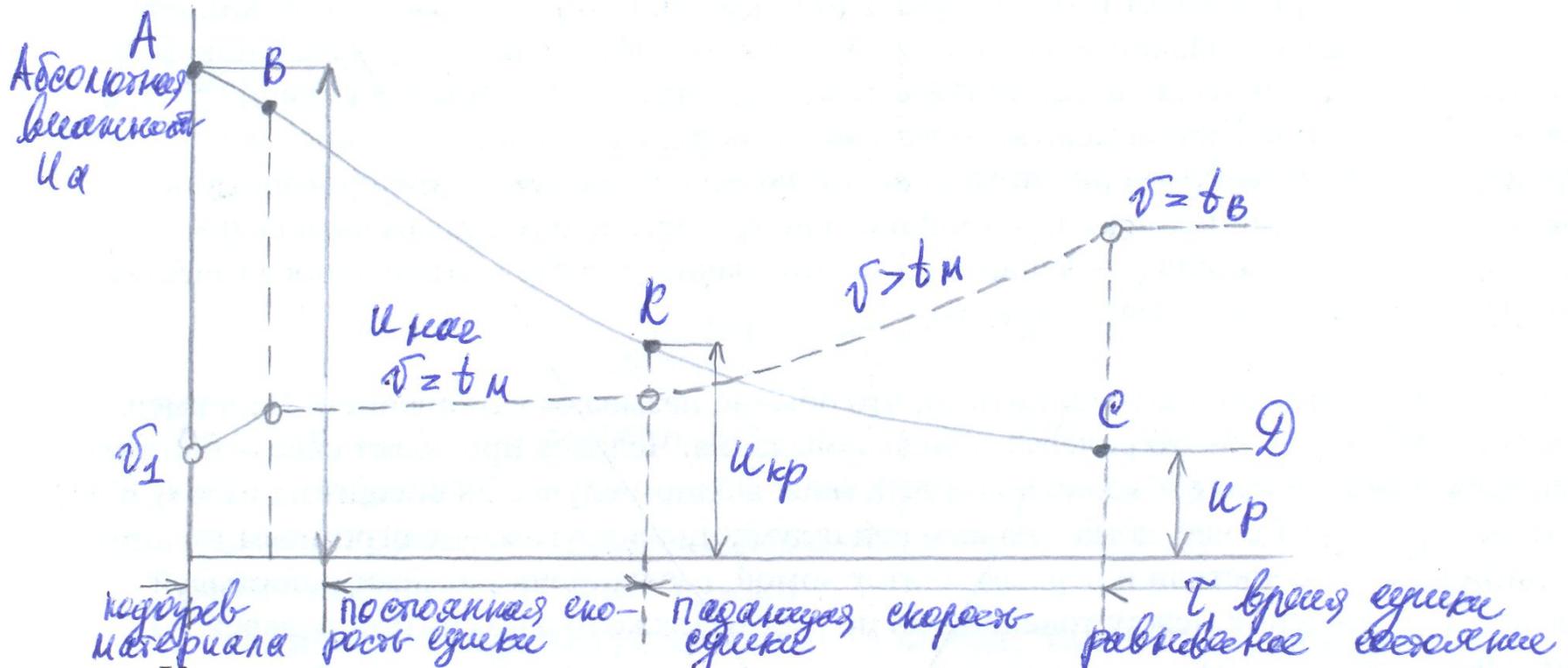
При сушке сначала удаляется свободная влага, затем связанная. Границу между свободной и связанной влагой называют критической влажностью материала. Равновесная влажность зависит от давления водяного пара, она тем выше, чем больше относительная влажность воздуха.



Кинетика сушки

Сушка является сложным диффузионным процессом, скорость которого определяется скоростью диффузии влаги из глубины высушиваемого материала в окружающую среду. Процесс сушки является сочетанием связанных друг с другом процессов тепло- и массообмена (влагообмена). Измеряя убыль массы высушиваемой пробы с течением времени, можно определить изменение влагосодержания u_a в зависимости от времени τ .

Зависимость абсолютной влажности от времени называется кривой сушки.



Кривая сушки материала и изменения его температуры в процессе сушки

Кинетика сушки

Участок АВ – влагосодержание материала убывает медленно и теплота расходуется на нагревание материала от начальной температуры v_1 до температуры мокрого термометра $v = t_m$. Это является стадией подогрева материала.

Участок ВК – влагосодержание материала падает линейно, сушка характеризуется постоянной скоростью при неизменной температуре поверхности материала $v = t_m$.

Начиная с точки К сушка протекает по кривой КС. Температура поверхности материала при этом непрерывно повышается и по достижении равновесной влажности становится равной температуре греющего воздуха $v = t_B$. Таким образом, процесс сушки складывается из периода постоянной скорости сушки и периода падающей скорости сушки. Влагосодержание материала в точке К называется критическим влагосодержанием $u_{кр}$.

Основное уравнение для скорости испарения представляется в следующем виде:

$$du/d\tau = \beta \cdot \Delta C \cdot F,$$

где ΔC – разность концентрации пара у поверхности испарения и в окружающем воздухе, F – поверхность испарения, β – коэффициент испарения.

Коэффициент β можно определить, зная величину диффузионного критерия Нуссельта

$Nu' = \beta \cdot l/D$, где l – длина образца, D – коэффициент диффузии.

Для определения Nu' пользуются зависимостью $Nu' = C \cdot Re^n \cdot (Pr')^m$,
где Pr' – критерий подобия Прандтля,
 C, m – коэффициенты, зависящие от режима.

Продолжительность периода постоянной скорости сушки может быть определена по уравнению:

$$\tau = \frac{1}{K} \cdot \frac{u_n - u_{кр}}{u_{кр} - u_p}, \quad \text{где } K - \text{const скорости процесса сушки.}$$

$u_n, u_{кр}, u_p$ – начальное, критическое, равновесное влагосодержание материала.

Скорость второго периода сушки определяется внутренней диффузией, зависит от влагосодержания и температуры материала и практически не зависит от скорости и влажности воздуха. Установить длительность сушки материала точно можно только опытным путём.

Вакуумная сушка

Удаление влаги из материалов, плохо выдерживающих действие повышенных температур, осуществляется при низких температурах. Поэтому в целях интенсификации процесс сушки ведётся под вакуумом.

Преимущества вакуумной сушки:

- 1) увеличивается движущая сила процесса, так как с уменьшением давления в сушилке увеличивается разность давления паров влаги над материалом и в окружающей среде;
- 2) достигается полное удаление влаги;
- 3) улавливаются ценные летучие растворители;
- 4) исключается выделение вредных газов и паров из сушилки в окружающее пространство;
- 5) благодаря герметичности системы исключается загрязнение материала.

Техника вакуумной сушки: высушиваемый материал помещается в герметически закрытую камеру, из которой воздушным насосом откачивается воздух вместе с парами влаги. Пары влаги определяются в конденсаторах. Применяются конденсаторы барометрические или поверхностные. Внутри камеры помещаются змеевики, либо плиты, через которые горячей водой или паром поддерживается постоянная температура во время сушки. Под влиянием температурного градиента возникает диффузия влаги в направлении к поверхности испарения и её парообразования. Вакуумная сушка является термодиффузионным процессом.

Процесс вакуум-сушки представляет собой ряд одновременно протекающих сложных процессов – кипения, испарения, конденсации, происходящих в порах и капиллярах влажного тела, а также не установившийся процесс теплопередачи, то математическое описание этого процесса очень затруднительно.

Для периода постоянной скорости сушки можно написать зависимость:

$$u' = u'_1 - \frac{V_0' \tau_1}{h} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{7,75} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{0,4}$$

Эта зависимость получена П.Г.Романковым.

где u'_1 и u' – влагосодержание материала, начальное и текущее, соответственно;

τ_1 – продолжительность сушки, сек;

h – толщина слоя материала;

V_0' – величина, характеризующая влагоотдачу материала, м/сек;

T – температура греющей поверхности, К;

P – остаточное давление, мм рт. ст.

$$V_o' = S_o' / \rho_c = \beta_o \cdot (u_n' - u_{кр}'),$$

где S_o' – скорость сушки, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{сек}$ при J_o и P_o ;

ρ_c – плотность абсолютно сухого материала, кг/м^3 ;

β_o – коэффициент испарения, м/сек ;

u_n и $u_{кр}$ – действительная и равновесная поверхностная влажность материала.

Для периода падающей скорости сушки расчётное уравнение имеет вид:

$$\ln \frac{u'}{u_{кр}'} = \frac{K_o^{0.8} V_o^{0.2} \tau_2}{h^{1.8}} \left(\frac{P}{P_o} \right)^{3.3} \left(\frac{p}{P_o} \right)^{-0.2},$$

где $u_{кр}$ – критическое влагосодержание материала;

K_o – средняя влагопроводность материала;

V_o – величина, характеризующая среднюю влагоотдачу материала.

Осушка газов

Удаление паров воды из газов необходимо при глубоком охлаждении многокомпонентных газов в целях их разделения на фракции при транспортировке горючих газов по трубопроводам.

При транспортировке газ даже при нормальной температуре может давать с водой комплексные соединения, при этом парафинистые углеводороды в виде комплексных соединений с водой выпадают в осадок. Поэтому природные газы перед их транспортировкой необходимо осушить до температуры -10°C .

Осушка газов производится физико-химическими (абсорбционными, адсорбционными) и физическими методами.

Абсорбционные способы основаны на поглощении влаги из газов жидкими веществами, водные растворы которых имеют низкое давление паров воды (глицерин, диэтиленгликоль 85%).

Адсорбционные способы основаны на поглощении влаги из газов твёрдыми веществами – адсорбентами. В качестве адсорбентов применяют твёрдые CaCl_2 , NaOH , KOH , бокситы, алюмогель, силикагель, молекулярные сита.

Физические способы основаны на охлаждении осушаемого газа в поверхностных холодильниках водой или хладагентом, охлаждении после сжатия газа и в результате внезапного расширения сжатого газа. Выпадающий при этом из газа конденсат отводится через сепаратор.

Кристаллизация

Кристаллизация представляет собой процесс образования кристаллической фазы из расплавов, растворов и газовой фазы. Этот процесс используется в химической, нефтехимической, коксохимической, металлургической, пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности. С помощью кристаллизации решаются следующие задачи:

- получение твёрдых продуктов в виде блоков, гранул и т.д.;
- разделение различных смесей на фракции, обогащённые тем или иным компонентом;
- выделение различных веществ из технических и природных растворов;
- глубокая очистка веществ от примесей;
- концентрирование разбавленных растворов путём вымораживания растворителя;
- выращивание монокристаллов;
- получение веществ с определёнными физико-механическими свойствами;
- нанесение на поверхность твёрдых тел различных покрытий и др.

Кристаллы представляют собой твёрдые химически однородные тела правильной формы, обладающие анизотропией свойств.

Анизотропия – зависимость некоторых макроскопических свойств кристаллов от направления.

В зависимости от природы растворённого вещества и температуры кристаллизации из водных растворов могут выделяться безводные кристаллы или кристаллогидраты с различным числом молекул воды. Кристаллогидраты обладают определённой упругостью водяного пара. Если упругость их пара превышает упругость водяных паров в воздухе, то кристаллы при хранении на воздухе теряют кристаллизационную воду, выветриваются, если же упругость водяных паров над кристаллами меньше, чем упругость их в окружающем воздухе, то, наоборот, кристаллы притягивают влагу из окружающего воздуха.

Физические основы процесса кристаллизации

Процесс кристаллизации из растворов основан на ограниченной растворимости твёрдых веществ в жидких растворителях. Растворимость веществ зависит от их химической природы, свойств растворителя и температуры.

Раствор, содержащий избыток растворённого вещества по отношению к состоянию насыщения при данной температуре, называется *пересыщенным*.

Раствор, который содержит максимально возможное для данной температуры количество вещества, называется *насыщенным*. Пересыщенный раствор неустойчив, из него можно выделить твёрдую фазу, т.е. осуществить процесс кристаллизации. Таким образом, одним из основных факторов, определяющих процесс кристаллизации, является способность кристаллизуемой соли образовывать пересыщенные растворы.

Мерой стабильности пересыщенных растворов является величина предельного пересыщения ρ , определяемая соотношением

$$\rho = (C - C_0)/C_0 = \Delta C / C_0,$$

где C – максимально возможная концентрация вещества в метастабильном пересыщенном растворе;

C_0 – растворимость вещества при данной температуре.

Устойчивость пересыщенных растворов повышается с понижением температуры при увеличении скорости охлаждения раствора и интенсивности его перемешивания.

Процесс кристаллизации состоит из двух стадий – образование зародышей кристаллов и роста кристаллов. Оба процесса протекают одновременно. Если скорость возникновения зародышевых кристаллов очень велика, а скорость их роста мала, то образуется мелкокристаллический осадок и наоборот.

Методы кристаллизации и кристаллизаторы

Центры кристаллизации возникают в пересыщенном растворе, в котором равновесие нарушено. В производственных условиях применяют два метода нарушения равновесия и образования пересыщенного раствора: испарение части жидкости (кристаллизация с удалением частиц растворителя) и охлаждения раствора.

Первый метод применяется для веществ, у которых растворимость мало зависит от температуры, либо даже повышается с понижением температуры. Второй метод применяется для веществ, у которых растворимость падает с понижением температуры. Третий, комбинированный метод, заключается в одновременном охлаждении и испарении части растворителя (охлаждение под вакуумом).

В соответствии с методом кристаллизации кристаллизаторы можно разделить на две группы: кристаллизаторы, требующие удаления части растворителя, и кристаллизаторы, работающие без удаления растворителя в свою очередь они делятся на аппараты периодического и непрерывного действия.

Для удаления части растворителя охлаждение раствора осуществляют с помощью воздуха, либо кристаллизацию ведут в вакууме. В кристаллизаторах, работающих без удаления растворителя, применяют водяное охлаждение. Имеются барабанный вращающийся кристаллизатор, кристаллизатор башенного типа и вакуум- кристаллизаторы разных конструкций периодического и непрерывного действия.

В вакуум-кристаллизаторах происходит одновременное удаление части растворителя и охлаждение раствора.

Материальный баланс кристаллизации

Уравнение материального баланса по всему количеству вещества

$$G_1 = G_2 + G_{\text{кр}} + W \quad (1)$$

По безводному кристаллизующемуся веществу:

$$G_1 \cdot a_1 = G_2 \cdot a_2 + G_{\text{кр}} \cdot a_{\text{кр}} \quad (2),$$

где G_1 – количество исходного раствора, кг.

G_2 – количество маточного раствора, кг.

$G_{\text{кр}}$ – количество кристаллов, кг.

W – количество выпаренного растворителя.

a_1 – количество кристаллизующегося вещества в исходном растворе.

a_2 – количество кристаллизующегося вещества в маточном растворе.

$a_{\text{кр}}$ – количество кристаллизующегося вещества в кристаллах.

Количество полученных кристаллов находится совместным решением уравнений (1) и (2)

$$G_{\text{кр}} = \frac{G_2 (a_2 - a_1) + W \cdot a_1}{a_1 - a_{\text{кр}}} = \frac{G_1 (a_2 - a_1) - W \cdot a_2}{a_2 - a_{\text{кр}}}$$

Тепловой баланс процесса кристаллизации

Приход теплоты состоит из:

- 1) теплоты, вносимой с исходным раствором

$$Q_1 = G_1 \cdot C_1 \cdot t_1, \quad [\text{Дж}]$$

- 2) теплоты, выделяющейся при кристаллизации

$$Q_2 = G_{\text{кр}} \cdot q_{\text{кр}}, \quad [\text{Дж}]$$

Расход теплоты складывается из:

- 1) теплоты, уходящей с маточным раствором

$$Q_3 = G_2 \cdot C_2 \cdot t_2$$

- 2) теплоты, уходящей с кристаллами

$$Q_4 = G_{\text{кр}} \cdot C_{\text{кр}} \cdot t_2$$

- 3) теплоты, удаляемой с парами растворителя

$$Q_5 = W \cdot i$$

- 4) теплоты, отнимаемой охлаждающим агентом, Q_6 , [Дж].

Уравнение теплового баланса:

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 \quad \text{или}$$

$$G_1 \cdot C_1 \cdot t_1 + G_{\text{кр}} \cdot q_{\text{кр}} = G_2 \cdot C_2 \cdot t_2 + G_{\text{кр}} \cdot C_{\text{кр}} \cdot t_2 + W \cdot i + Q_6 \quad (1)$$

Исходный раствор можно представить как смесь маточного раствора, кристаллов и испаренного растворителя:

$$(2), \quad G_1 \cdot C_1 \cdot t_1 = G_2 \cdot C_2 \cdot t_2 + G_{\text{кр}} \cdot C_{\text{кр}} \cdot t_2 + W \cdot C_p \cdot t_2$$

откуда

$$(3) \quad G_2 \cdot C_2 \cdot t_2 = G_1 \cdot C_1 \cdot t_1 - G_{\text{кр}} \cdot C_{\text{кр}} \cdot t_2 - W \cdot C_p \cdot t_2$$

Решая совместно уравнения (1) и (3) относительно Q получим:

$$(4) \quad Q = (G_1 \cdot C_1 \cdot t_1 - G_1 \cdot C_1 \cdot t_2) - G_{\text{кр}} \cdot q_{\text{кр}} - W \cdot C_p \cdot t_2 - W \cdot i$$

или

$$(5) \quad Q = G_1 \cdot C_1(t_1 - t_2) + G_{\text{кр}} \cdot q_{\text{кр}} - W(i - C_p \cdot t_2)$$

Выражение $W(i - C_p \cdot t_2) = W \cdot r$, тогда уравнение (5) примет вид:

$$Q = G_1 \cdot C_1(t_1 - t_2) + G_{\text{кр}} \cdot q_{\text{кр}} - W \cdot r,$$

где $G_1 \cdot C_1(t_1 - t_2)$ – теплота, отдаваемая раствором при охлаждении;
 $W \cdot r$ – теплота, затрачиваемая на испарение растворителя.

В уравнениях: $q_{\text{кр}}$ – теплота кристаллизации,
 i – энтальпия удаляемых паров растворителя,
 r – теплота испарения растворителя.

При кристаллизации без удаления части растворителя $W = 0$, тогда

$$Q = G_1 \cdot C_1(t_1 - t_2) + G_{\text{кр}} \cdot q_{\text{кр}}$$

При кристаллизации в вакууме $Q = 0$

$$G_1 \cdot C_1(t_1 - t_2) + G_{\text{кр}} \cdot q_{\text{кр}} - W \cdot r = 0,$$

т.е. вся теплота, отдаваемая раствором и выделяющаяся при кристаллизации, расходуется на испарение растворителя.