

Procjena karakterističnih veličina u procesu sušenja

KUI 05/2004
Prispjelo 12. rujna 2003.
Prihvaćeno 9. prosinca 2003.

A. Sander i A. Glasnović

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Marulićev trg 20, Zagreb

Istraživano je mikrovalno sušenje praškastog farmaceutskog materijala, hidroklorotiazida, različitih geometrijskih karakteristika u svrhu pronalaženja fizikalnog značenja parametra odabranog matematičkog modela:

$$\frac{X(t) - X_{\text{eq}}}{X_0 - X_{\text{eq}}} = e^{-\left(\frac{t}{t_k}\right)^n}$$

Ispitan je utjecaj primijenjene snage mikrovalnog zagrijavanja i specifične površine uzorka na kinetiku sušenja i procijenjene parametre modela. Rezultati pokazuju da se jednostavnom modifikacijom dvoparametarskog eksponencijalnog modela, za koji se pokazalo da uspješno opisuje kinetiku sušenja različitih materijala, može procijeniti vrijeme kada dominantan mehanizam prijenosa vlage unutar materijala postaje difuzija. Povećanjem brzine sušenja smanjuje se vrijednost parametra t_k , što direktno proizlazi iz utjecaja procesnih uvjeta na kinetiku sušenja. Parametar n ne ovisi o intenzitetu mikrovalnog zagrijavanja i geometrijskim karakteristikama ispitivana materijala.

Ključne riječi: *Mikrovalno sušenje, matematički modeli, efektivni difuzijski koeficijent*

Uvod

Zagrijavanje i sušenje pomoću mikrovalova bitno je različito od konvencionalnih metoda zagrijavanja (konvekcija, kondukcija, radijacija).^{1,2} Dok konvencionalne metode ovise o polaganom kretanju topline od površine materijala do njegove unutrašnjosti, definiranom razlikom temperatura zagrijanog okolnog prostora i hladnog materijala, zagrijavanje mikrovalnom energijom je volumetrijsko, pri čemu elektromagnetno polje zagrijava cijeli materijal istodobno. Do grijanja dolazi gotovo trenutačno i može biti veoma brzo. Upravo taj način grijanja rezultira brojnim prednostima pred ostalim metodama.² Prednosti:

- Veća brzina sušenja
- Jednoliko zagrijavanje materijala (izbjegnuti veliki temperaturni gradijenti)
- Djelotvorna ušteda energije (energija reagira direktno s materijalom, ne troši se za zagrijavanje okolnog zraka, uređaja; uređaj nije zagrijan, pa se ne mora hladiti)
- Bolja i brža kontrola zagrijavanja (trenutačno paljenje i gašenje grijanja te mogućnost promjene stupnja zagrijavanja kontroliranjem izlazne snage)
- Selektivno zagrijavanje (elektromagnetsko polje reagira s vlagom, a ne s materijalom, pa se direktno zagrijava i uklanja samo vlaga, dok se nosač i materijal zagrijavaju primarno kondukcijom; ne zagrijava se ništa drugo)
- Može se poboljšati kvaliteta produkta (kako se ne razvijaju visoke temperature površine materijala, pregrijavanje

površine i oštećenja materijala su izbjegnuta, pa je manje otpada)

– Rezultira željenim kemijskim i fizikalnim učincima; mnoge su reakcije ubrzane unutrašnjim zagrijavanjem.

Da bi se u potpunosti opisala kinetika sušenja, potrebno je poznavati velik broj parametara.² Osim tipa sušionika, njegove geometrije i načina zagrijavanja, tu su u prvom redu svojstva materijala koji se suši. Bitno je poznavanje geometrijskih karakteristika materijala kao što su veličina čestica i raspodjela veličina čestica, raspodjela veličina pora, oblik čestica. Posebno je važno poznavanje prijenosnih svojstava materijala. Kada se govori o prijenosu tvari, tu su efektivni difuzijski koeficijent, koeficijent prijenosa tvari i konstanta sušenja. Nužno je i saznanje o promjenama tih svojstava tijekom sušenja. Kako se sva ta svojstva mijenjaju s primijenjenim radnim uvjetima, jasno je da je modeliranje procesa sušenja veoma složen zadatak. Pogotovo ako se ne zaboravi da se tijekom sušenja istodobno odvijaju procesi prijenosa tvari i topline. U ovom radu pratio se isključivo proces prijenosa tvari, odnosno promjena sadržaja vlage s vremenom.

Cilj je mnogih istraživanja pronalaženje jednostavnog matematičkog modela koji će uspješno opisati kinetiku sušenja sa što je manje moguće parametara.^{3–8} U tablici 1 dan je prikaz modela koji se najčešće primjenjuju za opis kinetike sušenja. To su sve uglavnom eksponencijalni modeli s malim brojem parametara. Osnovni nedostatak navedenih modela je što dosada nije utvrđeno fizikalno značenje njihovih parametara.⁷ Ono što se o parametrima dosada zna utjecaj je pojedinih procesnih uvjeta i nekih svojstava materijala na njihove vrijednosti.

Tablica 1 – Matematički modeli koji se primjenjuju za opis kinetike sušenja

Table 1 – Mathematical models commonly used for description of drying kinetics

Matematički model Mathematical Model	
$\frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \psi = \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2 \cdot D_{ef} \cdot t}{4 \cdot \delta^2}}$	II Fickov zakon II Fick's Law
$\psi = A_0 \cdot e^{-k_0 \cdot t}$	Henderson i Pabis
$\psi = A_0 \cdot e^{-k_0 \cdot t} + A_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$	Sharaf-Eldeen, Blaisdell, Hamdy
$\psi = e^{-K \cdot t}$	Lewis
$\psi = e^{-k \cdot t^n}$	Page
$\psi = e^{-(k \cdot t)^n}$	Overhults, White, Hamilton i Ross
$t = a \cdot \ln(\psi) + b \cdot (\ln(\psi))^2$	Thompson, Peart i Foster
$\psi = 1 + a \cdot t + b \cdot t^2$	Wang i Sing

Za opis kinetike mikrovalnog sušenja u ovom je radu odbran dvoparametarski eksponencijalni model (Pageov model) za koji se iskustveno pokazalo da uspješno opisuje kinetiku sušenja različitih materijala u različitim uvjetima sušenja.^{9–11}

$$\frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = e^{-kt^n} \quad (1)$$

Za parametar n prethodna su istraživanja pokazala da primijenjena temperatura kod konvekcijskog ili vakuum sušenja, odnosno snaga mikrovalnog grijanja ne utječe, već da u prvom redu ovisi o načinu na koji se materijalu dovodi toplina.⁹ Parametar k je onaj koji se mijenjao s promjenom radnih uvjeta. U ovom je trenutku važno naglasiti da se dosada nije poznavalo fizikalno značenje parametra k , već samo utjecaji temperature sušenja, vrste materijala i početni sadržaj vlage materijala na njegovu vrijednost te veza s efektivnim difuzijskim koeficijentom i koeficijentom prijenosa tvari tijekom sušenja.

Cilj ovog rada bio je ukazati na fizikalno značenje parametra modela i proučiti utjecaj intenziteta grijanja i geometrijskih karakteristika materijala na kinetiku sušenja. Također će se istražiti mogućnost definiranja mehanizma prijenosa vlage u periodu padajuće brzine sušenja. U tu je svrhu načinjena nova modifikacija postojećeg Pageovog modela, jednadžba 1. Ako se uvede supstitucija:

$$k = \left(\frac{1}{t_k} \right)^n, \text{ dobiva se sljedeći izraz za promjenu sadržaja}$$

vlage s vremenom:

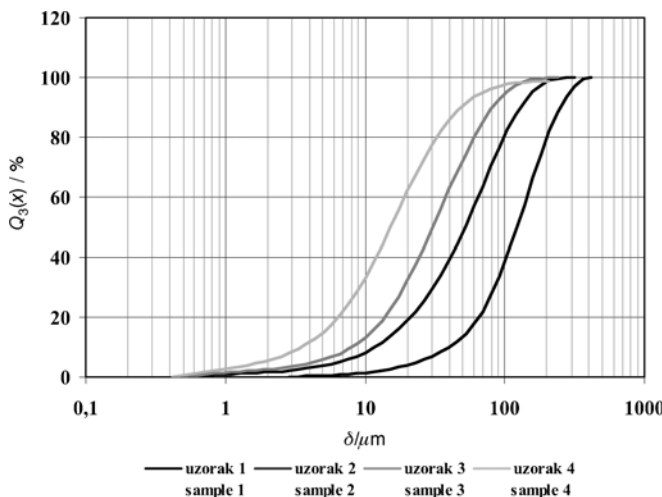
$$\frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = e^{-\left(\frac{t}{t_k}\right)^n} \quad (2)$$

Sada je bio zadatak vidjeti kojem vremenu odgovara vrijeme t_k .

Ekperimentalni dio

Kao test materijal poslužio je praškasti materijal različitih veličinskih frakcija (tablica 2). Materijal je netopljiv u vodi i ima visoko talište (266 – 271 °C), što je odgovaralo preduvjetima mikrovalnog sušenja.

Određena je raspodjela veličina čestica svake pojedine frakcije i na slici 1 vidi se da se one bitno razlikuju. Uzorak je fotografiran na svjetlosnom mikroskopu, a na fotografijama (slika 2.) se također uočava da se radi o bitno različitim veličinama čestica.



Slika 1 – Raspodjela veličina čestica uzoraka

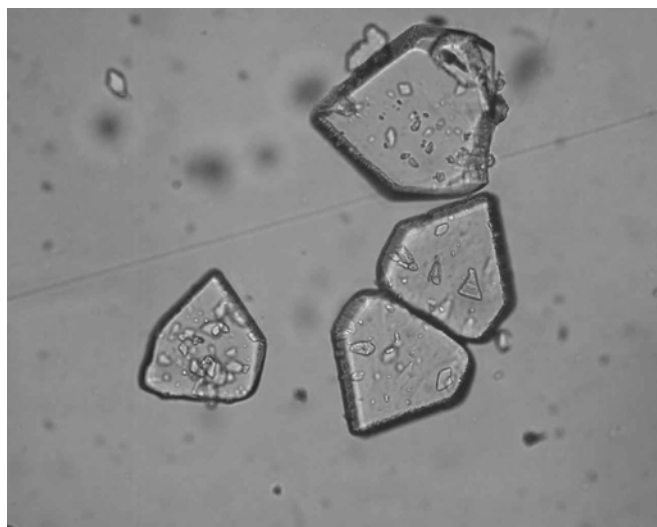
Fig. 1 – Particle size distribution

Prije provođenja samog eksperimenta mjerena je raspodjela jakosti mikrovalnog polja (slika 3) u sušioniku s obzirom da polje nije jednoliko raspodijeljeno, što je bitan nedostatak mikrovalnog grijanja.¹² Kako je snaga zagrijavanja korigirana dodavanjem određene količine vode u sušionik, bilo je bitno pronaći mjesta na kojima je polje istog intenziteta kao i na mjestu gdje se mjeri gubitak vlage tijekom sušenja.¹¹ Čaše s vodom su tijekom sušenja postavljane na mjesta istog intenziteta. Uz poznavanje ukupne količine vode u komori (uzorak i čaše) izračunata je snaga po jedinici mase suhog uzorka.

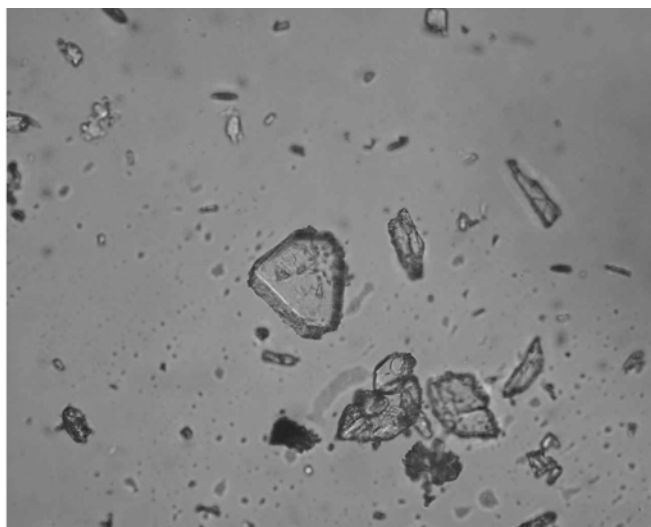
Rezultati i rasprava

Kinetika mikrovalnog sušenja hidroklorotiazida istraživana je za četiri uzorka različitih veličinskih frakcija, pri četiri snage mikrovalnog zagrijavanja. Krivulje sušenja unutar pojedinih frakcija imaju uobičajeni tijek (slika 4). Povećanjem intenziteta zagrijavanja proces sušenja je brži, te je potrebno kraće vrijeme da se uzorak osuši. Pune linije predočuju aproksimaciju eksperimentalnih podataka odabranim matematičkim modelom. Vidi se da model uspješno opisuje kinetiku sušenja. Procijenjene vrijednosti parametra t_k povećavaju se smanjenjem intenziteta grijanja. Iz ovog se dijagrama još nije moglo ništa zaključiti o vremenu kojemu odgovara vrijeme t_k .

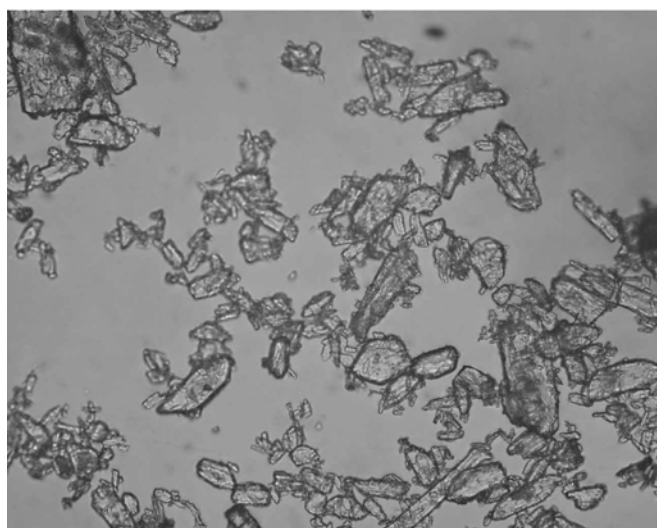
Kako bi se utvrdilo da li t_k odgovara nekom određenom trenutku tijekom sušenja, krivulja sušenja je prikazana u



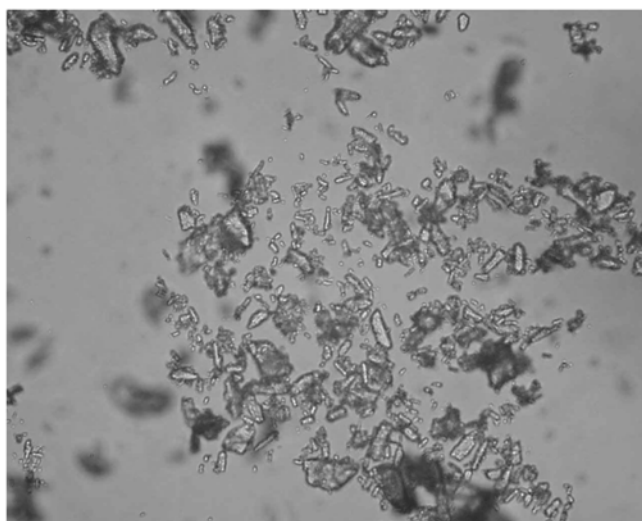
$$s_m = 0,086 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$



$$s_m = 0,322 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

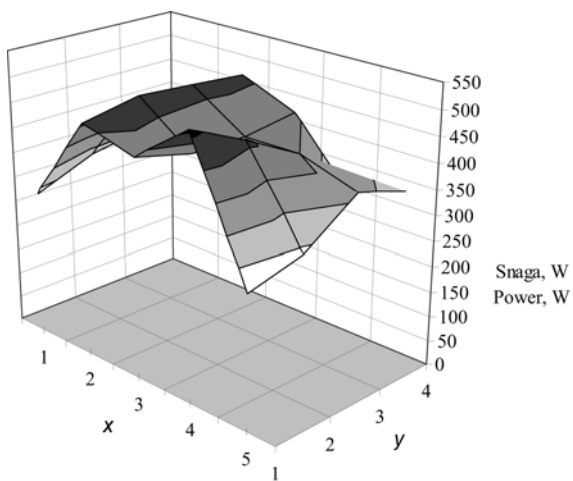


$$s_m = 0,477 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

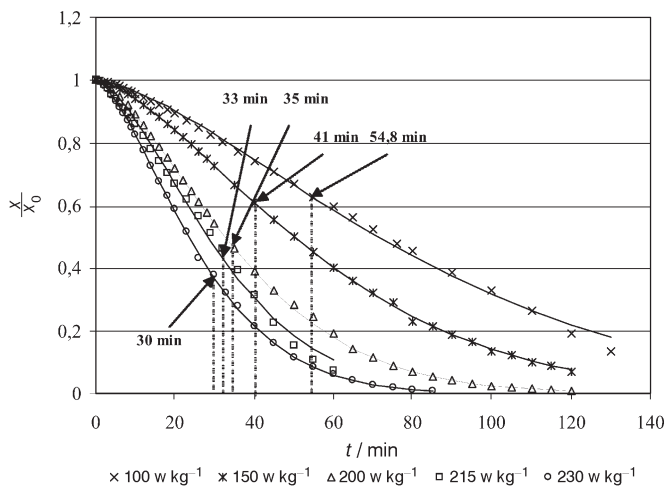


$$s_m = 0,878 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

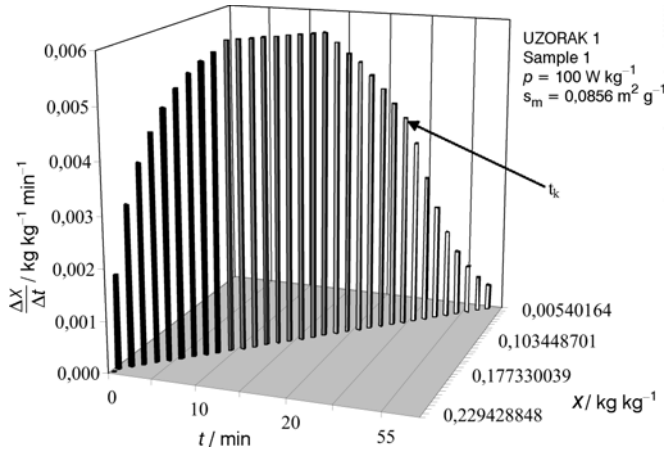
Slika 2 – Uzorci hidroklorotiazida fotografirani na svjetlosnom mikroskopu uvećani 400 puta
 Fig. 2 – Photographs of hydrochlorothiazide taken on microscope enlarged 400 times



■ 500-550 ■ 450-500 ■ 400-450 ■ 350-400 ■ 300-350 □ 250-300
 Slika 3 – Raspodjela intenziteta mikrovalnog zagrijavanja u komori sušionika
 Fig. 3 – Microwave energy distribution in the drying chamber



× 100 w kg⁻¹ × 150 w kg⁻¹ △ 200 w kg⁻¹ □ 215 w kg⁻¹ ○ 230 w kg⁻¹
 Slika 4 – Kinetičke krivulje sušenja uzorka 1 pri različitim snagama mikrovalnog zagrijavanja
 Fig. 4 – Drying curves of sample 1 at different intensity of microwave heating



Slika 5 – Krivulja brzine sušenja

Fig. 5 – Drying rate curve

ovisnosti promjene brzine sušenja s vremenom i sadržajem vlage materijala (slika 5). Iz slike se jasno vidi da postoje četiri vremenska intervala sušenja. Nakon prvog intervala stabilizacije slijedi razdoblje konstantne brzine sušenja te dva razdoblja padajuće brzine sušenja. Iz oblika krivulje u razdoblju padajuće brzine sušenja vidi se da očito dolazi do promjene mehanizma prijenosa vlage unutar materijala. Prvi linearni dio govori u prilog kapilarnom toku vlage, dok drugi eksponencijalni u prilog difuzije vlage kroz unutrašnjost materijala. Dakle vrijeme t_k , odgovara drugom kritičnom sadržaju vlage, odnosno kako je sada vidljivo, vremenu u kojem dolazi do promjene mehanizma prijenosa vlage. Isti su se rezultati dobili kod svih eksperimenata.

Što se tiče parametara modela, vidi se (slika 6) da je vrijednost parametra n stalna, odnosno da ne ovisi o primjenjenoj snazi i specifičnoj površini uzorka. Parametar t_k , odnosno vrijeme u kojem se mijenja mehanizam prijenosa vlage unutar materijala opada s povećanjem intenziteta mikrovalnog zagrijavanja.

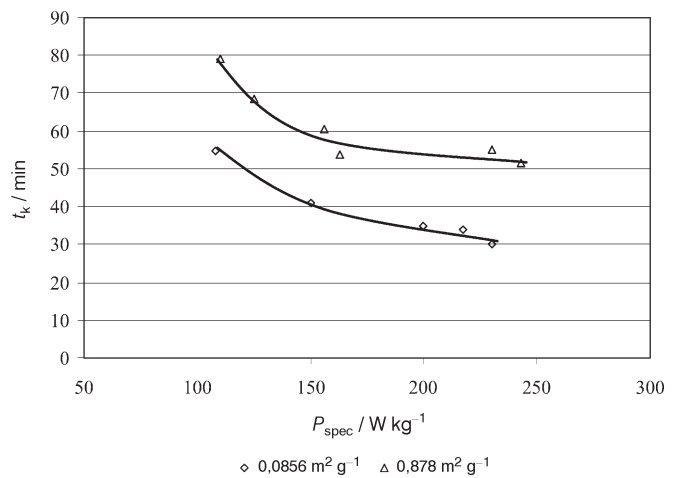
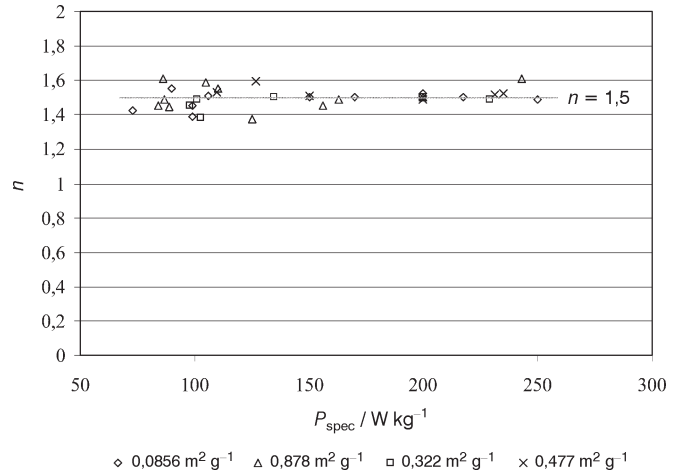
S obzirom da je u drugom padajućem razdoblju sušenja kontrolirajući mehanizam prijenosa vlage difuzija, procijenjene su vrijednosti efektivnog difuzijskog koeficijenta. Za opisivanje difuzije primjenjuje se II. Fickov zakon uz pretpostavku da je otpor prijenosu tvari u okolinu zanemariv pa se promjena sadržaja vlage s vremenom može prikazati sljedećim izrazom:

$$\frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2}{4 \cdot \delta} \cdot D_{ef} \cdot t} \quad (3)$$

Crtanjem ovisnosti neostvarene promjene sadržaja vlage s vremenom u razdoblju padajuće brzine sušenja dobiva se pravac iz čijeg se nagiba izračuna efektivni difuzijski koeficijent.

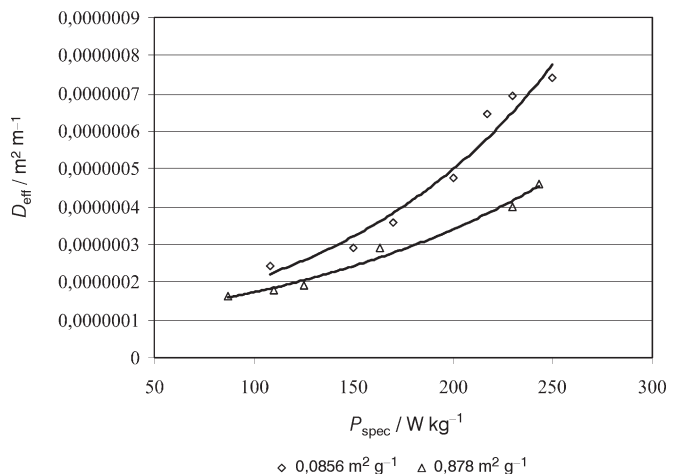
$$\ln \left(\frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} \right) = \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{\pi^2 \cdot D_{ef}}{4 \cdot \delta} \cdot t \quad (4)$$

Procijenjene vrijednosti efektivnog difuzijskog koeficijenta povećavaju se s jačanjem snage mikrovalnog zagrijavanja (slika 7). Dakle, proces je brži kod veće snage i u razdoblju padajuće brzine sušenja.



Slika 6 – Utjecaj snage mikrovalnog zagrijavanja na parametar modela

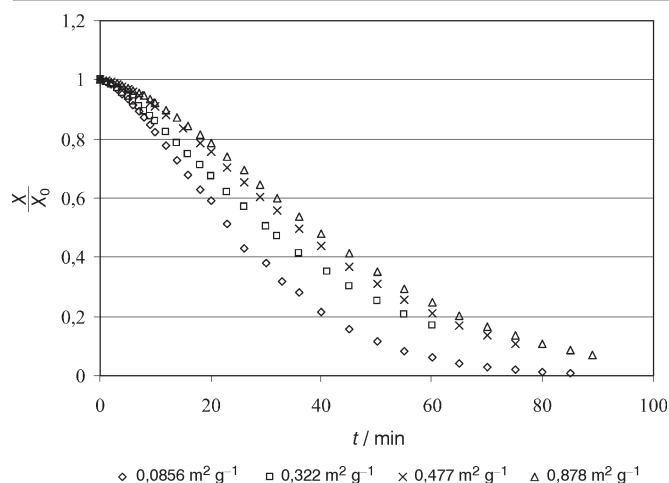
Fig. 6 – The influence of microwave heating intensity on model parameters



Slika 7 – Utjecaj snage mikrovalnog zagrijavanja na procijenjene vrijednosti efektivnog difuzijskog koeficijenta

Fig. 7 – The influence of microwave heating intensity on the evaluated values of effective diffusion coefficient

Na slici 8. prikazane su kinetičke krivulje sušenja sve četiri frakcije hidroklorotiazida kod snage od 230 W kg⁻¹. Brzina sušenja opada s povećanjem specifične površine. Iako se

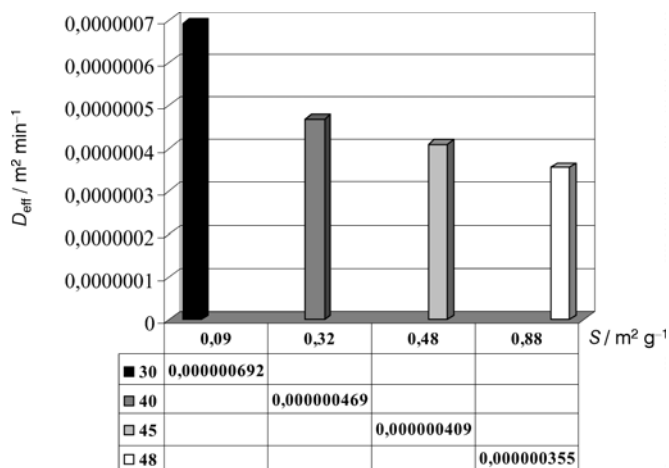
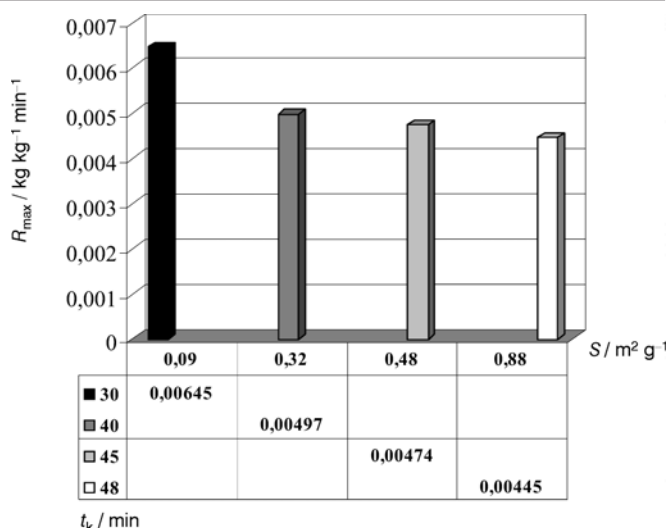


Slika 8 – Utjecaj specifične površine uzorka na kinetiku sušenja
 Fig. 8 – The influence of specific surface area on the drying kinetics

to na prvi pogled možda čini nelogično, tu je bitno naglasiti da se praškastim materijalima usitnjavanjem mijenjaju određena svojstva. Vjerojatan razlog tome je da sa smanjenjem promjera čestica dolazi do povećanja međučestičnih privlačnih sila, pa su čestice u sve bliskijem kontaktu, što se vidi na slici 2. Kroz takvu strukturu veći su otpori prijenosu tvari, tako da je usporen difuzijski tok vlage prema površini materijala. To rezultira manjom brzinom sušenja i duljim trajanjem procesa. Na temelju srednjeg promjera čestica, d_{sr} pojedinih veličinskih frakcija (tablica 2), krivulje raspodjele veličine čestica (slika 1) te fotografije uzoraka (slika 2), koja osim ostalog ukazuje i na različit oblik čestica, vidljivo je da najkrupnija frakcija bitno odstupa od preostale tri. Posljedica toga je da se, za uzorak najveće srednje veličine čestica, krivulja brzine sušenja, maksimalna brzina sušenja i efektivni difuzijski koeficijent (slika 9) bitno razlikuju od ostalih frakcija. Vrijednosti navedenih parametara opadaju s povećanjem specifične površine uzorka. Parametar t_k ima veće vrijednosti kod uzorka veće specifične površine, odnosno manje srednje veličine čestica, s obzirom da je i brzina sušenja manja i potrebno je dulje vrijeme da se uzorak osuši. Kada se kinetičke krivulje sušenja određuju u različitim radnim uvjetima, dobivaju se geometrijski slične krivulje. Ako ih prikažemo u normiranom obliku ($R/R_{max} = f(X/X_0)$), sve bi se krivulje morale moći aproksimirati jednom krivuljom, karakterističnom za dani materijal, tzv. karakterističnom krivuljom sušenja. Karakteristične krivulje sušenja hidroklorotiazida prikazane na slici 10 dobivaju se neovisno o geometrijskim karakteristikama i radnim uvjetima. Dakle, u danom intervalu radnih

Tablica 2 – Geometrijske karakteristike uzoraka hidroklorotiazida

	Uzorak 1 Sample 1	Uzorak 2 Sample 2	Uzorak 3 Sample 3	Uzorak 4 Sample 4
s_{mr} , m ² g ⁻¹	0,086	0,322	0,477	0,878
d_{sr} , m · 10 ⁶	70,07	18,61	12,57	6,83

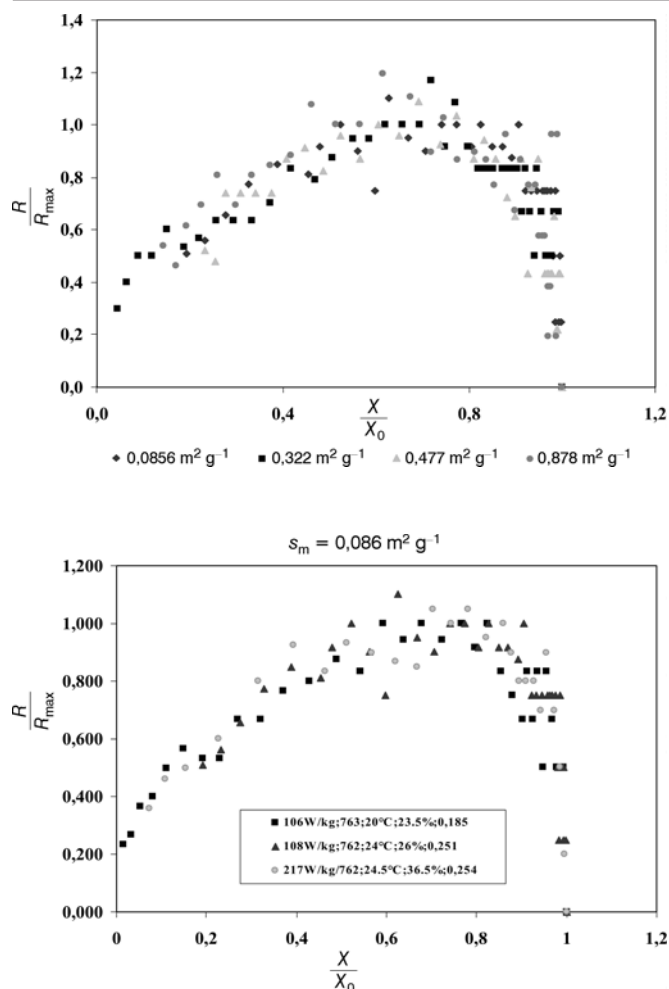


Slika 9 – Utjecaj specifične površine uzorka na maksimalnu brzinu i efektivni difuzijski koeficijent
 Fig. 9 – The influence of specific surface area on the maximum drying rate and effective diffusion coefficient

uvjeta i veličinskih frakcija uzoraka hidroklorotiazida kinetika sušenja može se prikazati karakterističnom krivuljom sušenja.

Zaključci

- Za opisivanje kinetike mikrovalnog sušenja može se primijeniti odabrani matematički model.
- Tijekom padajuće brzine sušenja prijenos vlage se prvo odvija kapilarnim a zatim difuzijskim tokom. Vrijednosti efektivnog difuzijskog koeficijenta rastu s povećanjem snage i opadanjem specifične površine materijala.
- Jednostavnom modifikacijom modela direktno se kao parametar dobiva vrijeme u kojem materijal postiže drugu kritičnu točku, odnosno kada se mijenja mehanizam prijenosa vlage unutar materijala.
- Snaga mikrovalnog grijanja i geometrijske karakteristike materijala utječu na kinetiku sušenja. Proces je brži kod veće snage i manje specifične površine.



Slika 10 – Karakteristične krivulje sušenja: a) utjecaj radnih uvjeta, b) utjecaj specifične površine uzorka

Fig. 10 – Characteristic drying curves: a) the influence of drying conditions, b) the influence of specific surface area

Simboli Symbols

d_{sr} – srednji promjer čestice, m
– average particle diameter

D_{eff} – efektivni difuzijski koeficijent, $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
– effective diffusion coefficient

k – parametar modela
– mathematical model parameter

K – konstanta sušenja, s^{-1}
– drying constant

n – parametar modela
– mathematical model parameter

P – snaga mikrovalnog zagrijavanja po jedinici mase uzorka, W kg^{-1}
– microwave heating power per unit mass sample

R_{max} – maksimalna brzina sušenja, $\text{kg kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$
– maximum drying rate

S_m – specifična površina, $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
– specific surface area

t – vrijeme, s
– time

t_k – parametar modificiranog modela, s
– modified model parameter

$Q_3(x)$ – kumulativni udjel čestica manjih od veličine x , %
– cumulative mass fraction of particles smaller than x

δ – debljina uzorka, m
– sample thickness

X – sadržaj vlage materijala, kg kg^{-1}
– material moisture fraction

X_0, X_{eq} – početni i ravnotežni sadržaj vlage materijala, kg kg^{-1}
– initial and equilibrium material moisture content

$\Delta w/\Delta t$ – brzina sušenja, $\text{kg kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$
– drying rate

ψ – neostvarena promjena sadržaja vlage materijala
– unaccomplished change of material moisture content

Literatura References

1. K. Sattler, H. J. Feindt, Thermal Separation Processes Principles and Design, Chapter 5 Drying, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim and VCH Publishers, New York, 1995., str. 317–392.
2. A. S. Mujumdar, Handbook of Industrial Drying, Part I Fundamental Aspects, Part II Description of Various Dryer Types, Microwave and Dielectric Drying, pp. 345–372, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995., str 1–113.
3. U. S. Shivhare, G. S. V. Raghavan, R. G. Boisiot, J. Agric. Engng. Res **57** (1994) 199.
4. C. Pere, E. Rodier, Chem. Eng. and Process. **41** (2002) 427.
5. N. Standish, H. K. Worner, D. Y. Obuchowski, Powder Tech. **66** (1991) 225.
6. D. S. Jayas, S. Cenkovski, S. Pabis, W. E. Muir, Drying Tech. **9** (3) (1991) 551.
7. P. C. Panchariya, D. Popovic, A. L. Sharma, J. of Food Eng, **52** (2002) 349.
8. M. Parti, J. Agric. Engng Res. **54** (1993) 339.
9. J. Prlić Kardum, A. Sander, D. Skansi, Drying Technology, **19** (1) (2001) 167.
10. A. Sander, J. Prlić Kardum, D. Skansi, Chem. Biochem. Eng. Q., **15** (3) (2001) 131.
11. D. Skansi, Ž. Bajza, A. Arapović, JSLTC, **79** (1995) 171.
12. M. A. M. Kharaisheh, T. J. R. Cooper, T. R. A. Magee, J. of Food Eng, **33** (1997) 207.

SUMMARY

Evaluation of the Characteristic Drying Process Parameters*A. Sander and A. Glasnović*

Mathematical modelling of drying is a very difficult task due to the changing states of the moist product during drying and many different dryer types. To date, no uniform design and mathematical model for dryers exist. The most used models are so called thin-layer models (Table 1). In the world, there are two major opinions that exist. One group of authors claims that there are purely empirical models, and no one expects to find physical meaning of the model parameters. On the other hand, the other group of authors states quite the opposite. The objective of this work is to point out the physical meaning of drying model parameter and to find out how the heating intensity and granulometric properties of material influence the drying kinetics and model parameters for various types of materials. Drying data were correlated with new modification of Page's thin-layer model.

$$\frac{X(t) - X_{\text{eq}}}{X_0 - X_{\text{eq}}} = e^{-\left(\frac{t}{t_k}\right)^n}$$

The modification was made in order to define physical meaning of one model parameter.

Experiments were carried out on a laboratory scale dryer. Microwave drying of four different fractions of pharmaceutical powder were performed at various microwave power levels (Table 2, Figure 1, Figure 2).

Experimental drying rate curves show the existence of two falling rate periods (Figure 5). During the first linear falling rate period, the controlling mechanism of internal moisture migration is capillary flow. Exponential form of the second falling rate period speaks on behalf of diffusion. Obtained results show that applied mathematical model describes drying kinetics very well (Figure 4). It turned out that one model parameter directly define the moment when diffusion as the governing moisture removal mechanism starts. In other words, this parameter, t_k , is the time when second, if it exists, falling rate period starts. The other model parameter, n , does not depend of microwave power level, so it was supposed that its value depends on the way that heat is supplied to the material (i.e. drying method). At higher drying rates and smaller specific surface area, estimated values of parameter t_k were lower, so diffusion takes place earlier (Figure 6).

For the second falling rate period, effective moisture diffusion coefficients are calculated numerically from experimental data and related to drying conditions and material properities. Values of the effective diffusion coefficient increase with increasing microwave heating power and decreasing specific surface area (Figure 7, Figure 9). The influence of the specific surface area can be explained with stronger attraction forces between smaller particles (Figure 2). This leads to a higher resistance to internal mass transfer, and the drying process is slower (Figure 8).

*Faculty of Chemical Engineering and Technology
Marulićev trg 20, Zagreb, Croatia*

*Received September 12, 2003
Accepted December 9, 2003*