

**Шикунов Алексей Николаевич**

**КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ СУШКИ ДИСПЕРСИЙ  
И КРИСТАЛЛООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ**

Специальность 05.17.08 –  
Процессы и аппараты химических технологий

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Тамбов 2004

Работа выполнена на кафедре «Химическая инженерия» Тамбовского государственного технического университета.

**Научный руководитель** кандидат технических наук, доцент  
**ГАТАПОВА Наталья Цибиковна**

**Официальные оппоненты:** доктор технических наук, профессор  
**БЕЛЯЕВ Павел Серафимович**

кандидат технических наук  
**ФЕФЕЛОВ Пётр Александрович**

**Ведущая организация** ОАО "Научно-исследовательский институт химикатов для полимерных материалов"

(НИИХИМПОЛИМЕР), г. Тамбов

Защита диссертации состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2004 г. в \_\_\_\_\_ ч \_\_\_\_\_ мин на заседании диссертационного совета Д 212.260.02 Тамбовского государственного технического университета по адресу: г. Тамбов, ул. Ленинградская, 1, ауд. 60.

Отзывы в двух экземплярах, скрепленные гербовой печатью, просим направлять по адресу: 392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106, ТГТУ.

Эл. почта: [kvidep@ce.tstu.ru](mailto:kvidep@ce.tstu.ru). Факс: (8 0752) 72 20 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТГТУ.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2004 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета, доцент

**НЕЧАЕВ Василий Михайлович**

---

Подписано к печати 22.11.2004  
Гарнитура Times New Roman. Формат 60 × 84/16. Бумага офсетная.  
Печать офсетная. Объем: 1,00 усл. печ. л.; 1,32 уч.-изд. л.  
Тираж 100 экз. С. 816

Издательско-полиграфический центр ТГТУ  
329000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность.** Сушка дисперсий и кристаллообразующих растворов относится к массовым процессам химической и родственных отраслей промышленности. К ним относятся жидкотекучие материалы, слаботекучие концентрированные пульпы и практически нетекучие пасты. Это макродисперсные непрозрачные суспензии, эмульсии, пены и их смеси, микродисперсные коллоидные системы и молекулярные прозрачные или окрашенные растворы, превращающиеся при сушке в результате пересыщения и выпадения кристаллов в смешанные суспензии или другие дисперсии в растворах. Их предварительное механическое обезвоживание, а затем термическая сушка производятся с целью получения твердых товарных продуктов – кусковых, зернистых, гранулированных, микрогранулированных или порошкообразных, монолитных или микропористых, синтетического, минерального, растительного или животного происхождения. Сушка может производиться бесконтактно, например, в распылительных сушилках, в кипящем слое и др., а также на различных подложках, например, на обогреваемых контактных барабанах, на инертном носителе в псевдооживленном слое и т.д. Так производятся разнообразные полупродукты, пигменты и красители, многочисленные продукты оргсинтеза, минеральные соли и удобрения, пищевые продукты и др. Эти процессы и оборудование нуждаются в дальнейшем совершенствовании.

Качество высушенных продуктов, особенно термолабильных, часто сильно зависит не столько от кинетики удаления влаги, т.е., собственно сушки, сколько от кинетики их нагрева в процессе сушки. Это вызвано сильной, обычно экспоненциальной, зависимостью происходящих при сушке химических, физико-химических и структурно-реологических превращений от температуры высушиваемого материала.

То есть, здесь имеет определяющее значение, прежде всего, температурная кинетика, а значение диффузионной кинетики сводится просто к достижению заданного конечного влагосодержания продукта. Этим важным в научном и практическом плане и слабо изученным проблемам взаимосвязанной кинетики особое место уделяется в работах школы профессора В.И. Коновалова. При этом для изучения, описания и моделирования процессов сушки этих многочисленных материалов разрабатывается единый методологический подход на базе температурно-влажностных зависимостей и эффективных коэффициентов тепло-массопереноса.

Особенности сушки кристаллообразующих растворов до сих пор практически не изучались, в то время как широко исследованы процессы их выпаривания и кристаллизации. Однако для многих водорастворимых продуктов, например, неорганических и органических сульфатов, красителей, пищевых продуктов и др. в промышленности используются процессы сушки.

Соответственно данная работа посвящена актуальным вопросам дальнейшего расширения и обобщения круга высушиваемых материалов различного происхождения, в том числе важным в научном и практическом плане вопросам кинетики сушки кристаллообразующих растворов, а также вопросам совершенствования инертных носителей для сушилок псевдооживленного слоя.

Работа выполнялась в продолжение Координационного плана АН России по Теоретическим основам химической технологии (тема 2.27.2.8.12) и в соответствии с Планом НИР ТГТУ и ИТЦ ТГТУ с ОАО «Пигмент» (2000 – 2003 гг.; тема № 4/02, 2004 г., «Совершенствование процессов и оборудования для сушки органических пигментов»).

**Цель работы.** Дальнейшее расширение и обобщение кинетики взаимосвязанных процессов сушки и нагрева для новых практически важных и модельных материалов; совершенствование кинетической классификации исследованных материалов различного происхождения; изучение физического механизма и кинетики сушки кристаллообразующих растворов и дисперсий на типичных вариантах подложек – плоские подложки из различных материалов и инертные носители для псевдооживленного слоя; разработка инженерных соотношений для концентраций насыщения растворов, давления насыщенного пара и температуры кипения типичных кристаллообразующих растворов; разработка математического описания кинетики и получение основных соотношений тепло-массопереноса для этих процессов; разработка практических рекомендаций по совершенствованию исследуемых способов сушки, сушильной аппаратуры; совершенствование инертных носителей и процессов сушки в кипящем слое.

**Объекты исследований.** Выполнены эксперименты в широком диапазоне условий по воздушной конвективной сушке кристаллообразующих растворов и дисперсий различного происхождения. Использовались различные типичные и модельные плоские подложки (алюминий, фторопласт, капроновые сетки) и различные инертные носители для псевдооживленного слоя (алюминиевые,

фторопластовые частицы и их смеси). Объектами сушки были новые, ранее не исследовавшиеся по данной методологии продукты и дисперсии с расширенными диапазонами начальных концентраций: суспензии и пасты Гамма-кислоты, Р-соли, диспергатора НФ; водные дисперсии оптических отбеливателей «Белофор КД-2» и «Белофор КД-93»; латексно-резорцино-формальдегидный адгезионный состав (ЛРФ-состав); растворы поваренной соли и свекловичного сахара; растворы мочевины, аммиачной селитры, едкого натра и хлористого кальция; а также мясо-костная жидкость, тяжелая кукурузная жидкость, коллоиды желатина и крахмала.

**Научная новизна.** Впервые выделен и обоснован комплекс из шести структурно-кинетических типов дисперсий и растворов, отличающихся числом, наличием или вырождением температурных площадок на кинетических температурно-влажностных кривых при разных режимах сушки, что позволяет анализировать механизм тепло-массопереноса, выбирать соответствующие методы физико-математического описания и устанавливать целесообразные способы и режимы сушки.

Впервые исследованы физические особенности сушки кристаллообразующих растворов и предложено их математическое описание: снижение интенсивности сушки, монотонный рост температуры раствора с выпадающими кристаллами в области площадки мокрого термометра, повышение температуры сушки в области площадки псевдокипения.

Путем сравнительного анализа обоснован новый технологический прием, обеспечивающий: повышение интенсивности сушки в псевдооживленном слое на бинарном инертном носителе из смеси разнородных частиц, снижение взрывоопасности и возможность повышения качества высушиваемого продукта.

**Практическая ценность.** Предложены аппроксимации физико-химических свойств кристаллообразующих растворов, необходимые для инженерного расчета процессов сушки. На базе разработанной структурно-кинетической классификации предложены методы инженерного расчета сушки, учитывающие разные типы и свойства растворов и дисперсий, что позволяет выполнять более точные расчеты и более обоснованно выбирать способ и режим сушки. Предложен и запатентован новый эффективный «бинарный инерт» для сушки в псевдооживленном слое, принятый для практического использования на ОАО «Пигмент», г. Тамбов, и рекомендуемый для других предприятий.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены на Международном форуме по теплообмену (Минск, 2004 г.), Международных симпозиумах по сушке (Китай, IDS'2002; Бразилия, IDS'2004), Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (Казань, 2002 г.), научных конференциях ТГТУ (2000 – 2004 гг.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ и получено положительное решение на выдачу патента на изобретение.

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора, пяти основных глав, выводов, списка литературы из 199 наименований и трех приложений.

Настоящая работа по сушке кристаллообразующих растворов и дисперсий является законченной самостоятельной составной частью проводимых в школе профессора В.И. Коновалова комплексных исследований по разнообразным сушильно-термическим процессам. Она непосредственно продолжает диссертационные работы С.С. Хануни, Е.А. Сергеевой, А.Н. Пахомова, И.Л. Коробовой, А.Н. Колиуха, Д.В. Козлова по научному направлению Н.Ц. Гатаповой. Всем им, особенно А.Н. Пахомову и Д.В. Козлову, а также профессору Т. Кудре (Канада), Н.П. Утробину, А.Н. Утробину, А.И. Леонтьевой, А.А. Фролову, коллективу кафедры «Химическая инженерия (ПАХТ)» ТГТУ автор выражает благодарность за помощь в работе.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Во введении приведена аннотация работы в целом: сформулированы направление и цель, отмечены научная и практическая актуальность работы, показана научная новизна и практическая значимость, отмечена достоверность результатов, а также приведены сформулированные рекомендации по их реализации в промышленности и научно-инженерной практике.

**1 Современное состояние и направления развития теории и техники сушки дисперсий и растворов в химической, резиновой, пищевой и других родственных отраслях промышленности.**

Рассмотрены виды и особенности жидких дисперсий и кристаллообразующих растворов как объектов сушки, имеющиеся способы идентификации их типов и классификации.

Выполнен сопоставительный обзор применяемого промышленного сушильно-термического оборудования. Отмечены достоинства, недостатки и области целесообразного применения сушильной аппаратуры различных типов. Приведены типичные примеры требований к качеству готовых продуктов.

Особо рассмотрены актуальные вопросы сушки дисперсий и растворов в распылительных сушилках и в псевдооживленном слое на инертном носителе. Наряду с достоинствами, отмечены также недостатки распылительной сушки – малая напряженность объема по испаряемой влаге и трудности с распылением («атомизацией») концентрированных дисперсий, в результате чего иногда приходится даже разбавлять до жидкотекучего состояния пасты, полученные после фильтрации. Наряду с достоинствами процессов сушки на инерте, отмечены также их недостатки – малая теплопроводность инертного носителя и теплосъем от него к дисперсии, а также пожароопасность в результате образования статического электричества.

Показаны традиционные и развивающиеся направления теоретических и экспериментально-промышленных исследований в области их описания и совершенствования, включая последние отечественные и зарубежные публикации и диссертации.

В результате этого определены соответствующие задачи и план настоящей работы, выбраны объекты исследований, экспериментальная техника, методы физико-математического анализа, отмечены желаемые и возможные инженерно-прикладные результаты.

## **2 Вопросы разработки и совершенствования методов анализа, классификации и моделирования процессов сушки дисперсий и кристаллообразующих растворов.**

**2.1** Базой для любых методов исследования, описания и расчета сушильных процессов являются анализ, систематизация и классификация разновидностей сушки и высушиваемых материалов. Однако, как пишет Дж. Ван-Брейкель, «удивительно, как мало попыток было сделано для классификации различных типов характеристик сушки». Сам Ван-Брейкель собрал и выделил 23 разновидности кривых скорости сушки от влагосодержания  $N(u)$ . Разновидности сушильных материалов и процессов группировались по различным признакам в соответствии с разрабатываемыми подходами, например, А.В. Лыковым, О. Кришером, П.А. Ребиндером, М.А. Казанским, Б.С. Сажиным, А.А. Долинским, С.П. Рудобаштой, К.Д. Малецкой. В работах ТГТУ ставится акцент на анализе физического механизма переноса, видов кинетических кривых и учете взаимовлияния потоков тепла и вещества на базе температурно-влажностных зависимостей  $T(u)$  (ТВЗ). Ранее были выделены 18 типичных разновидностей кусочно-линейной аппроксимации кривых  $T(u)$ . Дальнейшим развитием и обобщением являются последние исследования ТГТУ и настоящая работа с добавлением к волокнистым материалам, дисперсиям и др. еще и кристаллообразующих растворов.

Разработанная единая «кинетическая классификация» материалов «с существенной температурной кинетикой» включает комплект из 6 основных видов ТВЗ (см. далее рис. 5 и 6,  $a - e$ ). Температурные

зависимости при этом, в соответствии с механизмом сушки, характеризуются наличием или вырождением температурных площадок при мягких и жестких режимах:

*a* – две площадки вблизи  $T_{\text{мт}}$  и  $T_{\text{кип}}$ ; это соответственно основные базовые механизмы поверхностного испарения при насыщении пара и объемного псевдокипения;

*b* и *в* – одна площадка вблизи  $T_{\text{мт}}$  при температурах воздуха ниже и выше 100 °С соответственно;

*г* – одна площадка вблизи  $T_{\text{кип}}$ ;

*д* и *e* – вырождение обеих площадок, соответственно, при температурах воздуха ниже и выше 100 °С.

Температурные площадки могут вырождаться в перегибы кривых  $T(\tau)$  с изменением знака кривизны или их вырождение может быть полным (рис. 5, *в*, *д*, *e*). Физические механизмы и причины этого связаны, прежде всего, с кинетикой структурирования дисперсии при разных начальных и граничных условиях (исходная и текущая концентрация, наличие и тип подложки, время начала и продолжительность структурирования, расположение и порозность образующегося слоя и др.), а также с миграцией влаги и растворенного вещества. При углублении поверхности (зоны) испарения, при существенном инфракрасном или кондуктивном теплоподводе и других особенностях могут формироваться модификации «базовых» площадок («квази-», «псевдо-»):  $T_{\text{квт}}$ ,  $T_{\text{ккип}}$ ;  $T_{\text{пвт}}$ ,  $T_{\text{пкип}}$ ). При сушке органических растворителей встречаются  $T_{\text{мт}}$  от 10 до 110 °С, а при сушке их дисперсий в перегретом водяном паре появляются по две площадки  $T_{\text{пкип}}$ , связанные с температурами кипения воды, растворителя, истинного или квазиазеотропа ( $T_{\text{кип}}$ ,  $T_{\text{аз}}$ ,  $T_{\text{каз}}$ ), которые могут быть как ниже, так и выше  $T_{\text{кип}}$  воды. Могут быть и другие модификации температурных площадок, свидетельствующие о других «деталях» вышеперечисленных модельных представлений, принятых за базу.

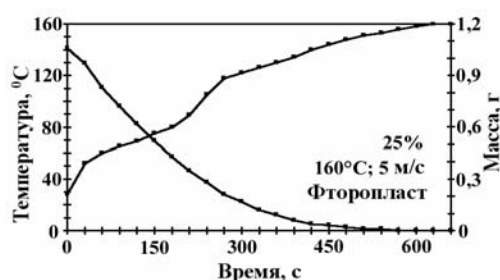
Отсюда видно, что разрабатываемый анализ наглядно выраженных температурных и температурно-влажностных кривых намного информативнее, чем монотонных кривых убыли влаги и намного надежнее, чем традиционное использование кривых скорости сушки, получаемых дифференцированием с сопутствующим ему возрастанием погрешностей.

**2.2** Рассматриваемая в настоящей работе кинетика сушки кристаллообразующих растворов по сравнению с сушкой дисперсий имеет принципиальные отличия, которые до сих пор не изучались.

Некоторые данные можно использовать из кинетики и техники выпаривания и кристаллизации растворов, изученных для ряда систем достаточно обстоятельно. Свойства дисперсий, в которых относительно малоподвижные дисперсные частицы «не активны» или мало активны в смысле молекулярно-кинетического взаимодействия с жидкой фазой, большей частью описываются относительно просто и надежно. Во многих случаях они аддитивны. Совершенно другая картина с молекулярными растворами. Молекулы растворенного вещества могут существенно понижать активность водной фазы («блокировка»), но иногда она меняется мало или даже увеличивается. В соответствии с уравнением Г.И. Микулина в растворах хорошо гидратированных солей (гидратное число  $n$  – это число диполей воды, сгруппированных около данного иона) активность воды с повышением температуры увеличивается, а в растворах отрицательно гидратированных солей («разрушающих» структуру воды) активность воды с повышением температуры уменьшается. Если соль с повышением температуры переходит из области отрицательной гидратации в область положительной гидратации, то происходит также инверсия хода активности воды.

Для сушки наиболее важными являются концентрация насыщения  $x_{нас}$ , давление насыщенных паров растворителя  $P_{нас}$  и связанная с ними температура кипения растворов  $T_{кип}$ . При сушке раствора его текущая концентрация  $x$ , а также  $x_{нас}$ ,  $P_{нас}$  и  $T_{кип}$  изменяются во всем диапазоне температур. Соответственно изменяются механизм тепло-массопереноса и характер кинетических кривых. В связи со снижением  $P_{нас}$  интенсивность сушки растворов, по сравнению с дисперсиями, снижается во всем диапазоне, в 1-м периоде – прямо пропорционально. При достижении раствором концентрации насыщения  $x \approx x_{нас}$ , если имеется достаточное число зародышей, начинается выпадение кристаллов, а концентрация раствора приближенно будет оставаться равной  $x_{нас}$ , которая непрерывно изменяется (обычно увеличивается) с ростом температуры высушиваемого раствора. В результате уровень температурных площадок  $T_{мт}$  и  $T_{кип}$  повышается, и они становятся наклонными (рис. 1).

Данные по необходимо получать экспериментально, так случае малонадежны молекулярных взаим-расчетной практики аппроксимировать, соотношениями.



растворимости и насыщению  $x_{нас}(T)$  из литературы или измерять как теоретические расчеты в общем из-за огромного разнообразия модействий. Для сушильной зависимости  $x_{нас}(T)$  необходимо причем возможно более простыми Однозонная аппроксимация иногда

невозможна. Мы использовали линейные, степенные и экспоненциальные схемы, 1-, 2- или 3-х параметрические.

Давление насыщенного пара  $P_{\text{нас}}$  и температура кипения жидкости  $T_{\text{кип}}$  связаны между собой. В инженерной практике чаще всего используется простейшее классическое уравнение Антуана  $P_{\text{нас}} = \exp(A_p - (B_p / (T + C_p)))$ . Отсюда имеем  $T_{\text{кип}}(\Pi) = (B_p / (A_p - \ln P_{\text{нас}})) - C_p$ , где  $\Pi = P_{\text{нас}}$  – общее давление в системе.

Для расчета температуры кипения растворов или т.н. температурной депрессии  $\Delta = T_{\text{кип. раствора}} - T_{\text{кип. растворителя}}$  в инженерной практике процессов выпаривания чаще всего пользуются эмпирическими зависимостями, базирующимися на 1-й или 2-х известных точках: при 1-м известном давлении – правилом Бабо  $(p - p_0) / p = C = \text{const}$  с поправкой В.Н. Стабникова; при 1-й известной температуре и теплоте парообразования – зависимостью И.А. Тищенко  $\Delta = (0,0003872 T^2 / r) \Delta_0$ ; при 2-х известных давлениях – уравнением В.А. Киреева  $(\lg p_{A1} - \lg p_{A2}) / (\lg p_{B1} - \lg p_{B2}) = C = \text{const}$ ; при 2-х известных температурах – правилом линейности К.Ф. Павлова – Дюринга  $(t_{p1} - t_{p2}) / (\Theta_{p1} - \Theta_{p2}) = K = \text{const}$ . Теоретически наиболее обоснованы зависимости, базирующиеся на определении термодинамических коэффициентов активности  $a$ , причем  $p = a_{\text{воды}} p_0$ . Однако теоретические расчеты возможны только для разбавленных и не слишком отличающихся от «идеальных» или «нормальных» растворов, а для реальных растворов используются экспериментальные данные. Нами выполнены сравнительные расчеты для ряда растворов по упомянутым методикам. В результате их анализа впервые предлагается полутеоретический метод, одновременно учитывающий зависимость от температуры  $T$  и концентрации  $x$ . Он базируется на уравнении Антуана с концентрационным множителем  $\Delta_x$ , эквивалентным коэффициенту активности воды  $\Delta_x \approx a_{\text{воды}}$ . Для аппроксимации  $\Delta_x$  мы использовали одно-, 2-х или 3-х параметрическую линейную, степенную полиномиальную или экспоненциальную форму в зависимости от имеющихся данных и типа кривых. Представляется, что такой подход, сочетающий исходную теоретическую базу и использующий все имеющиеся экспериментальные данные, в настоящее время наиболее целесообразен.

Например, для **поваренной соли** получены зависимости:

$$x_{\text{нас}} = 0,0003T + 0,2572, \text{ кг/кг р-ра};$$

$$P_{\text{нас}} = (2,49 - 1,501 \exp(0,5x)) \exp(23,27396 - 3878,56 / (T + 230,15)), \text{ Па}; \quad (1)$$

$$T_{\text{кип}} = 3878,56 / (23,27396 - \ln(P / (2,49 - 1,501 \exp(0,5x)))) - 230,15, \text{ }^\circ\text{C};$$

для растворов **свекловичного сахара**:

$$x_{\text{нас}} = 0,002T + 0,6262, \text{ кг/кг р-ра};$$

$$P_{\text{нас}} = (1,0099 - 0,01175 \exp(3,856x)) \exp(23,27396 - 3878,56 / (T + 230,15)), \text{ Па}; \quad (2)$$

$$T_{\text{кип}} = 3878,56 / (23,27396 - \ln(P / (1,0099 - 0,01175 \exp(3,856x)))) - 230,15, \text{ }^\circ\text{C}.$$

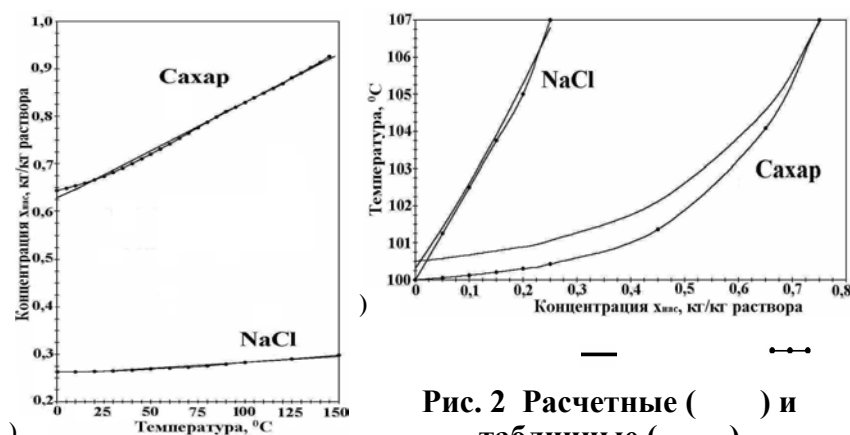
Здесь  $T$  – в  $^\circ\text{C}$ .

На рис. 2 дано сравнение расчетных и табличных значений  $x_{\text{нас}}$  и  $T_{\text{кип}}$ . Наибольшая погрешность для

$T_{\text{кип}}$  составила около  $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**2.3** Методика математического моделирования процессов сушки как дисперсий, так и растворов используется аналогичная последней методике, разработанной в ТГТУ для дисперсий, но с существенным расширением круга исследуемых дисперсий, учетом в расчетах упомянутых особенностей и данных для кристаллообразующих растворов, получением соответствующих новых ТВЗ и тепло-массообменных характеристик.



**Рис. 2** Расчетные ( ) и табличные ( ) данные по растворимости (а) и температурам кипения (б) при атмосферном давлении насыщенных растворов поваренной соли и свекловичного сахара

При математическом моделировании сушильных процессов на базе разрабатываемого в ТГТУ единого подхода для материалов с существенной температурной кинетикой используются аналитические решения или численные методы, что однако не является принципиальным. На кафедре «Химическая инженерия» ТГТУ преимущество пока отдается аналитическим методам. Проводится также сравнение их достоинств и недостатков с пробными численными расчетами. Для конкретных случаев получены решения классических линейных уравнений теплопроводности и диффузии для многослойных тел канонической формы (пластина, цилиндр, шар) с эквивалентными несимметричными граничными условиями (ГУ) при произвольных начальных условиях (НУ) и отрабатывается их компьютерная реализация. Обычно достаточно 4-х, а в нашем случае даже 2-х слоев. Счет ведется по «достаточно малым» временным интервалам. На 1-м участке принимается фактическое начальное распределение (обычно равномерное или кусочно-ступенчатое). На последующих интервалах за НУ расчетной зоны принимаются конечные распределения предыдущей зоны. Изменение кинетических, емкостных и геометрических характеристик по интервалам принимается кусочно-ступенчатым (пересчет

выполняется из балансных соотношений). Задаваемая в явном виде взаимосвязь температурных и влажностных полей обеспечивается итеративным счетом: в конце интервала базовые точки  $T$  – и должны соответствовать ТВЗ, что обеспечивается корректировкой наименее надежной переносной характеристики (обычно коэффициентов диффузии или внешней массоотдачи).

Для примера приведем аналитическое решение 4-х слойной задачи переноса с эквивалентными ГУ-3, полученное методом разделения переменных.

Общее решение для температурного ( $P \equiv T$ ) и концентрационного ( $P \equiv C$ ) полей будет

$$P_i(x,t) = W_i(x) + \sum_{n=1}^{\infty} A_{in} \sin\left(\frac{\mu_n x}{\sqrt{a_i}} + \varphi_{in}\right) \exp(-\mu_n^2 t), \quad i = 1, 2, 3, 4. \quad (3)$$

Здесь функции  $W_i(x)$  для стационарного распределения, корни  $\varphi_{in}$ ,  $\mu_n$ , функции  $A_{in}$  определяются по дополнительным соотношениям и характеристическим уравнениям (корни  $\mu_n$  имеют размерность  $c^{-0.5}$ ).

**2.4** Одним из наиболее эффективных способов сушки дисперсий является их сушка в кипящем слое на инертных частицах. Она существенно превосходит распылительную сушку как по возможной исходной концентрации дисперсий, так и по напряжению по испаряемой влаге. Однако присущие псевдооживленному слою недостатки, особенно для «плохокипящих» и взрывоопасных продуктов, требуют поиска и разработки конструктивно-технологических решений для устранения этих недостатков. Первичный поиск таких решений является творческо-аналитической работой, проделанной в диссертации.

В качестве инертных частиц-носителей чаще всего используют кубики, шарики или крошку фторопласта, капрона и других полимеров, стеклянные или керамические шарики, иногда кварцевый песок и другие материалы. Общими их недостатками являются: малая теплопроводность частиц и соответствующее снижение возможной скорости сушки, недостаточно равномерное отслаивание высушенного материала с поверхности частиц (а также со стенок сушильной камеры), связанное с этим разное время пребывания частиц продукта в сушилке и соответственно ухудшение его качества, а также низкая электропроводность инерта и связанное с этим возникновение статического электричества и взрывоопасность сушилки.

В результате появляется идея использования разнородных материалов, но при простейшей форме частиц и с попыткой устранения других вышеупомянутых недостатков. Напрашивается применение смеси частиц, близких по плотности и размерам, но сильно различающихся по адгезионным, теплофизическим, физико-механическим и электрофизическим свойствам. Перебор возможных материалов приводит к комбинации из частиц фторопласта и алюминия. Количественное сопоставление их свойств показывает следующее.

Теплопроводность и температуропроводность алюминия почти на 3 порядка выше, чем у фторопласта. Поэтому скорость сушки на горячих алюминиевых частицах и на смеси частиц также должна быть выше, чем на фторопласте.

Плотность алюминия и фторопласта достаточно близка. Это необходимо во избежание расслоения (сегрегации) псевдооживленного слоя смеси частиц по плотностям. Дополнительно для этого возможно варьирование размерами частиц, а при необходимости – перемешивание в слое (например, как в типовых сушилках конструкции НИИХиммаша).

Удельное электрическое сопротивление алюминия почти в  $10^{10}$  раз меньше, чем у фторопласта. Поэтому частицы алюминиевого инерта, сталкиваясь с фторопластовыми частицами, должны снимать и

переносить электрический заряд с фторопласта к металлическому заземленному корпусу аппарата, устранять статическое электричество и снижать пожаро-взрывоопасность сушилки.

Вследствие сильно разнящихся твердости, коэффициентов температурного расширения, теплофизических свойств, смачиваемости и адгезии для алюминиевых и фторопластовых частиц можно ожидать улучшения и более равномерного отслаивания высушиваемого материала.

Наконец, коэффициенты трения фторопласта по металлу в 3 – 4 раза меньше, чем алюминия по алюминию и примерно одинаковы с трением фторопласта по фторопласту, что также может способствовать отслаиванию высохшего материала и одновременно уменьшать истирание инертных частиц. Все эти соображения требуют экспериментальной и расчетной проверки, описанной в дальнейшем.

### **3 Экспериментальные исследования процессов сушки дисперсий и кристаллообразующих растворов синтетического, минерального, растительного и животного происхождения.**

**3.1** В развитие и продолжение ранее выполненных исследований в настоящей работе была сделана попытка охватить дисперсии и растворы всех основных, наиболее характерных видов.

Для примера было отобрано 16 видов разнородных продуктов:

**1)** дисперсии, включая пасты, с начальными концентрациями 12 ... 50 %:

а) синтетического происхождения: водные латексно-резорцино-формальдегидные (ЛРФ) составы (смешанные эмульсии-дисперсии, твердеющие при обработке; ВНИИРТмаш, НИИШП); продукты тонкого органического синтеза (Гамма-кислота, Р-соль, диспергатор НФ, белофоры КД-2 и КД-93, ОАО «Пигмент», г. Тамбов);

б) животного происхождения: мясокостная жидкость мясопереработки («Meet processing sludge», Канада); желатин;

в) растительного происхождения: тяжелая кукурузная жидкость крахмального производства («Heavy corn steep water», Канада); крахмал;

**2)** кристаллообразующие растворы с начальными концентрациями 12 ... 50 %;

а) органических веществ: сахар; мочевины;

б) неорганических веществ: NaCl; CaCl<sub>2</sub>; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; NaOH.

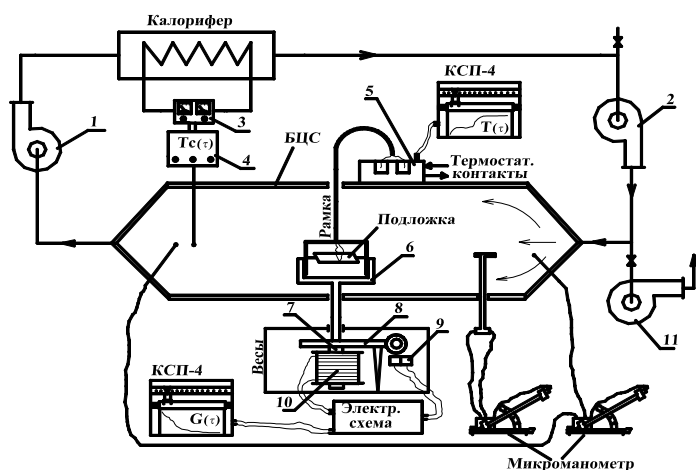
Все они высушивались в «модельных» опытах и условиях на различных подложках на циркуляционной сушилке ТГТУ.

Для сушки в псевдооживленном слое из них были отобраны 2 перспективные в этом плане дисперсии типичных и разнородных полупродуктов производства пигментов и красителей: суспензии

P-соли (2-нафтол-3,6-дисульфокислота, динатриевая соль) и Гамма-кислоты (2-амино-8-нафтол-6-сульфокислота).

Эти дисперсии высушивались, кроме модельных опытов, на подложках, а также на различных инертных носителях на установке кипящего слоя ТГТУ.

**3.2** Схема большой циркуляционной сушилки с каналом  $240 \times 240$  мм с электронными весами на магнитной подвеске и с системой записи температур приведена на рис. 3. Сушка проводилась при продольном обдуве в тонком слое дисперсии или раствора на пластинах-подложках (фторопласт,



алюминий) или редких капроновых

**Рис. 3** Большая циркуляционная конвективная сушилка (БЦС)

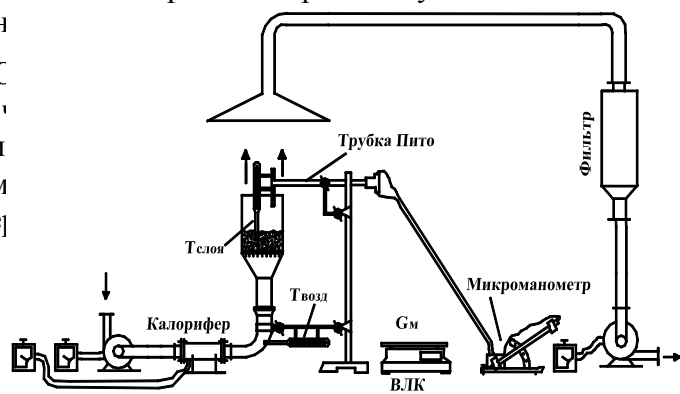
сетках. Размер подложек в плане был  $35 \times 45$  мм. Температуры варьировались в пределах  $20 \dots 180$  °С; скорости воздуха – от 2 до 9 м/с.

Основой разрабатываемой и применяемой методологии является набор экспериментальных методик (модельных, кинетических, визуальных, технологических и др.), обеспечивающих получение «физических», надежных и пригодных для всестороннего кинетического анализа процесса сушки результатов.

**3.3** Схема малой лабораторной установки с кипящим слоем инерта дана на рис. 4. На настоящей разведочной стадии была выбрана простейшая схема установки с периодическим взвешиванием всей быстро отсоединяемой камеры, включая инерт и высушиваемый продукт. Время на замер не превышало нескольких секунд. Интервал между замерами около 30 с. Таким образом, снимались весовые кинетические кривые совмещенных, происходящих одновременно процессов сушки, скола продукта с инерта и его уноса из сушильной камеры в рукавный фильтр. Температуры в слое измерялись непрерывно. Диаметр камеры был 64 мм, начальная высота слоя около 20 мм. Использовался инерт в виде фторопластовых и алюминиевых частиц с размерами  $5 \times 5$  и  $\varnothing 3 \times 4$  мм соответственно, а также их смеси с разным соотношением фторопласта и алюминия. Дисперсия наносилась сверху, после выхода сушилки на режим. Скорости на полное сечение были  $1 \dots 4$  м/с, температура  $50 \dots 80$  °С – в диапазоне промышленного регламента.

Задачей этих предварительных экспериментов была проверка перечисленных выше соображений и получение интегральных кинетических кривых сушки, а также выбор соотношения фторопласт / алюминий для бинарного инерта. Полученные кинетические кривые сравнивались с результатами, получен

**4 С**  
кинети'  
экспери  
диаграм  
характере



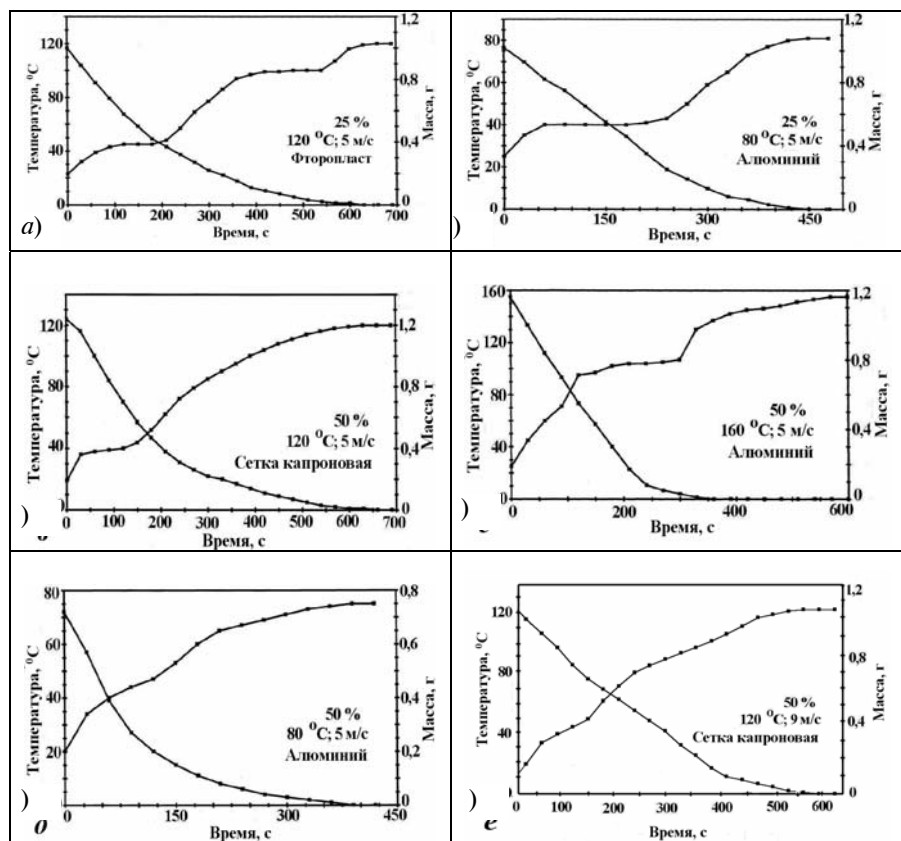
чение необходимых тепло-массообменных и дисперсий и растворов. Получаемые кинетических, режимных и конечных характеристик, сопереносных свойств, органолептических заносились в протоколы экспериментов и

обрабатывались в Excel'97. Они приведены в приложении к диссертации. Всего в данной работе было выполнено и обработано более 200 опытов.

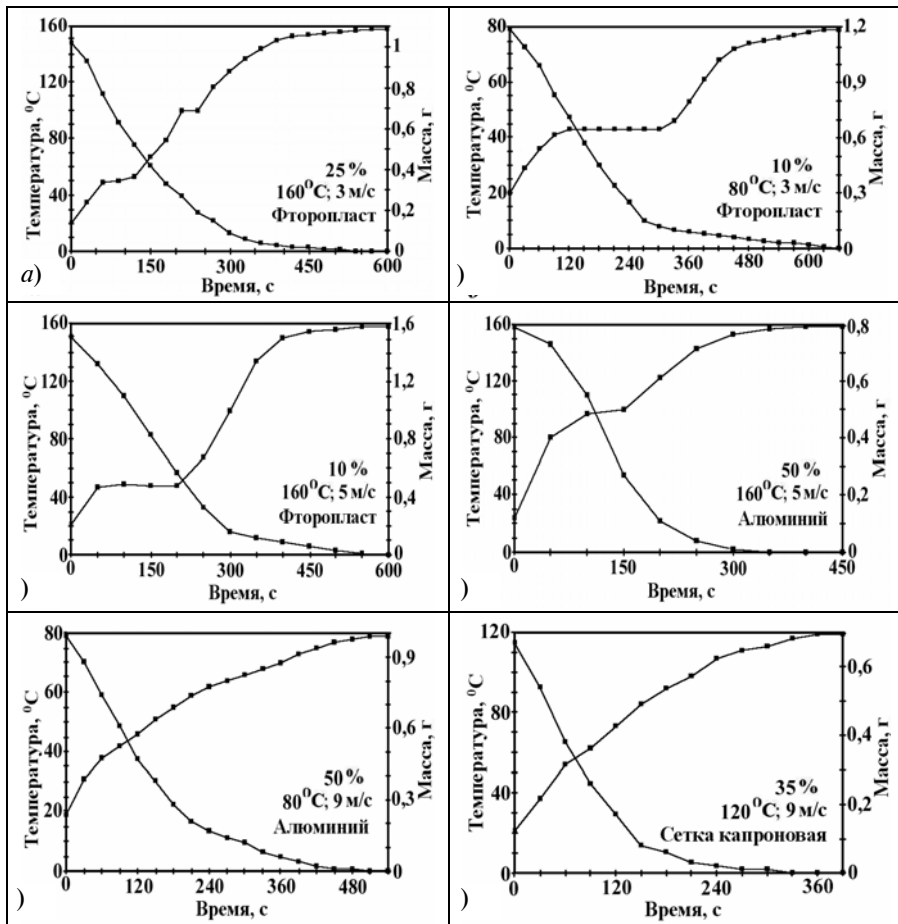
Первичной задачей обработки был поиск начальных и режимных характеристик, соответствующих всем 6 установленным типам кинетических кривых ТВЗ и анализ условий их существования. Некоторые типы ТВЗ для отдельных дисперсий потребовалось отыскивать в многочисленных вариантах условий. Позже для всех детально изученных дисперсий и растворов были обнаружены все типы кривых. Их комплекты приведены на рис. 5 и 6. По-видимому, существование всех типов

ТВЗ является общей закономерностью, если возможно варьирование начальных и режимных условий в достаточном диапазоне.

Особо сильное влияние на типы кривых оказывают начальная концентрация дисперсии, особенности ее структурирования (в том числе кристаллообразования), вид подложки и температура воздуха. Создание расчетной методики, обеспечивающей предсказание самого типа кинетических кривых, является сложнейшей задачей и находится в стадии разработки. В настоящее время тип ТВЗ пока определяется экспериментально и аппроксимируется разработанными ранее гиперболическими или двухдуговыми зависимостями, а в простейших случаях – полиномами.



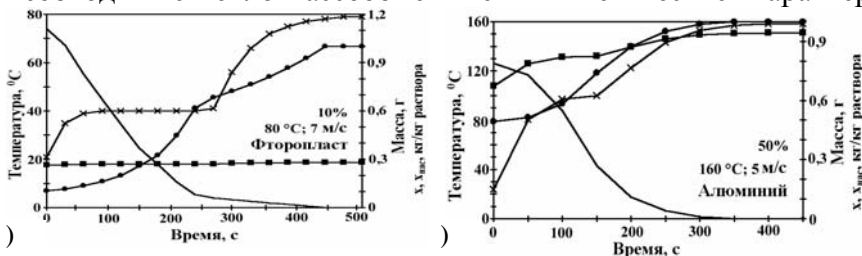
**Рис. 5** Комплект из 6 типов экспериментальных температурных и влажностных кривых сушки водных дисперсий Р-соли



**Рис. 6** Комплект из 6 типов экспериментальных температурных и влажностных кривых сушки раствора свекловичного сахара

Для кристаллообразующих растворов температурные площадки по своей природе должны быть наклонными (рис. 6 и 7), однако для веществ с малыми температурной депрессией и зависимостью  $x_{\text{нас}}(T)$  (напр., поваренная соль, рис. 7, а) наклон может быть выражен слабо, а для веществ с большей температурной депрессией – сильнее (напр., свекловичный сахар, рис. 6, а, г и 7, б) или весьма сильно (напр., NaOH, рис. 1). При этом с достижением концентрации насыщения и началом кристаллообразования, чему соответствует пересечение откладываемых на графиках вторичных расчетных кинетических кривых концентрации  $x(\tau)$  и насыщения  $x_{\text{нас}}(\tau)$  (см. рис. 7), связано также изменение характера кривых.

В результате количественной обработки экспериментальных данных получены также другие необходимые тепло-массообменные и кинетические характеристики



**Рис. 7** Кинетические кривые сушки водных растворов поваренной соли (а) и свекловичного сахара (б):

на рисунках, кроме кинетических кривых  $T(\tau)$  и  $u(\tau)$ , приведены

кривые текущей концентрации  $x(\tau)$  (-●-) и насыщения  $x_{\text{нас}}(\tau)$  (-◆-)

процессов сушки дисперсий и растворов, приведенные в диссертации. Они используются далее для модельных и инженерных расчетов.

### 5 Разработка методики расчета и моделирования процессов сушки дисперсий и растворов.

Для коэффициентов внешней тепло-массоотдачи подтверждены критериальные уравнения традиционного вида  $Nu$  ( $Re$ ,  $Pr$ ) или  $Nu$  ( $Re$ ,  $Sc$ )

$$\begin{aligned} Nu_{\text{сух}} &= 1,8 Re^{0.5} Pr^{0.333}; \\ Nu_{\alpha} &= 12,0 Re^{0.333} Pr^{0.333}; \\ Nu_{\beta} &= 4,95 Re^{0.37} Sc^{0.333}. \end{aligned} \quad (4)$$

Сравнение экспериментальных и расчетных кинетических кривых нагрева представлено для примера на рис. 8, а.

В коэффициентах теплоотдачи дополнительно учитывалось излучение, а в 1-м периоде сушки также сток тепла на поверхностное испарение. Во 2-м периоде значение  $\alpha(u)$  принималось линейным между  $\alpha_{\text{исп}}$  и  $\alpha_{\text{сух}}$ , а в простейшем случае – среднеарифметическим.

Использование вышеописанных аппроксимаций ТВЗ для поверхности высушиваемого материала обеспечивает возможность расчетов и моделирования процессов сушки и гранулирования при грубой оценке коэффициентов диффузии  $D_{\text{эф}}$ . Подтвержден ранее предложенный способ их оценки по величинам температуропроводности  $a_{\text{эф}}$  и по приближенному соотношению средних продолжительностей нагрева и сушки до равновесного состояния

$$D_{\text{эф}} = a_{\text{сух.дисп.}}^{\text{гиг}} \frac{\tau_{2\text{сушки}}}{\tau_{2\text{нагр.}}}, \quad (5)$$

где  $a_{\text{сух.дисп.}}^{\text{гиг}}$  – значение температуропроводности для сухого остатка дисперсии при квазиравновесном (гигроскопическом) влагосодержании.

Оно, в свою очередь, сильно зависит от порозности высушающего слоя  $\varepsilon$ . Приближенная оценка может быть сделана сравнением температурных кривых для стыка дисперсии и подложки, полученных для разных  $\varepsilon$ . На рис. 8, б приведены для примера вместе с температурной кривой сушки  $T_{\text{сушки}}(\tau)$  – кривые «чистого» нагрева высушенного материала на подложке  $T_{\text{нагр}}(\tau)$  для  $\varepsilon = 0,3; 0,45$  и  $0,6$ .

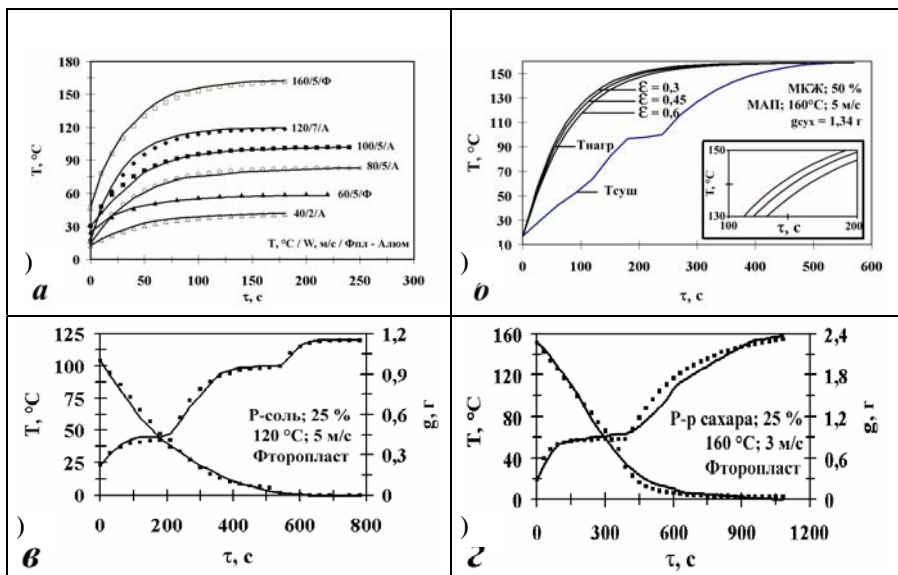


Рис. 8 Расчетные (◆) и экспериментальные (–) данные по сушке и нагреву дисперсий и растворов:

$a$  – для чистого нагрева;  $b$  – зависимость кинетики нагрева сухого остатка от порозности слоя  $\varepsilon$  и термограмма сушки;  
 $v$  – для сушки дисперсии Р-соли;  $z$  – для сушки раствора свекловичного сахара

В приложении к диссертации приведены 3 комплекта программ и примеров расчетов по разработанной методике: для чистого нагрева дисперсий на подложке, т.е. для 2-х слойной пластины; для сушки дисперсий и для сушки кристаллообразующих растворов с учетом изменения их ТФХ.

Сравнение экспериментальных и расчетных данных для сушки дисперсий приведено для примера на рис. 8,  $v$ , а для сушки кристаллообразующих растворов – на рис. 8,  $z$ .

Погрешность расчетных кинетических кривых обычно не превышает 5 ... 12 % по времени, что для инженерной практики вполне приемлемо. Время счета вариантов при разных условиях составляет от секунд до нескольких минут.

### **6 Рекомендации по совершенствованию сушильных процессов и оборудования для сушки дисперсий и растворов.**

Полученные экспериментальные результаты и разработанные методы расчета процессов сушки растворов и дисперсий позволили дать рекомендации по расчету кинетики тепло- и массопереноса при сушке ряда полупродуктов синтеза органических пигментов и красителей (Р-соль, Гамма-кислота, белокфоры КД-2 и КД-93, диспергатор НФ) и соответственно по обоснованному выбору рационального типа сушилок и расчету их размеров.

Результаты экспериментов, проведенных при сушке в кипящем слое на инерте, полностью подтвердили сделанные при выборе носителей соображения. Рекомендован бинарный инерт, состоящий из 50 % частиц фторопласта и 50 % алюминия. При этом устраняется налипание, улучшается скол продукта с частиц, снимается статическое электричество и соответственно снижается пожаро-взрывоопасность. Время сушки на смеси частиц меньше, чем на фторопласте, примерно на 20 ... 30 %. Получен патент на способ сушки и бинарный инерт.

Материалы работы приняты к реализации ОАО «Пигмент», г. Тамбов.

Полученные результаты рекомендуются также отечественным и зарубежным предприятиям для совершенствования процессов сушки ряда конкретных продуктов: мясо-костной жидкости, желатина – в мясной и мясо-молочной промышленности; тяжелой кукурузной жидкости, крахмала – в крахмало-паточной промыш-

ленности; сахара – в сахарной промышленности; различных солей и других неорганических продуктов – в промышленности минеральных удобрений и солей; продуктов органического синтеза – в химической и резиновой промышленности.

Кроме того, разрабатываемая методика экспериментального изучения, анализа, выбора,

компьютерных расчетов и проектирования сушильного оборудования для дисперсий и

кристаллообразующих растворов на базе единого теоретического и методологического подхода на

основе температурно-влажностных зависимостей сушки дает возможность принципиально повысить

познавательную ценность и надежность результатов всех этих работ.

## **ВЫВОДЫ**

1 Выполнен обзор и анализ современного состояния теории и техники сушки дисперсий и растворов различной природы в химической, пищевой, резинотехнической и других отраслях промышленности. Кинетика сушки кристаллообразующих растворов, в отличие от их выпаривания и кристаллизации, практически не изучена. Показаны перспективные направления исследований и подходы к решению сформулированных задач совершенствования расчетов, процессов и оборудования.



2 Расширена классификация объектов сушки. Впервые выделен и обоснован комплекс из шести структурно-кинетических типов дисперсий и растворов, отличающихся числом, наличием или вырождением температурных площадок на кинетических температурно-влажностных кривых при разных режимах сушки, что позволяет анализировать механизм тепло-, массопереноса, выбирать соответствующие методы физико-математического описания и устанавливать целесообразные способы и режимы сушки.

3 Впервые исследованы физические особенности сушки кристаллообразующих растворов и предложено их математическое описание: снижение интенсивности сушки, монотонный рост температуры раствора с выпадающими кристаллами в области площадки мокрого термометра, повышение температуры сушки в области площадки псевдокипения.

4 Впервые обосновано повышение интенсивности сушки в псевдооживленном слое на «бинарном инерте» из смеси фторопластовых и алюминиевых частиц, а также показано снижение взрывоопасности и возможность повышения качества высушиваемого продукта.

5 Выполнены обширные эксперименты (более 200) в широком диапазоне условий по воздушной конвективной сушке большого ряда кристаллообразующих растворов и дисперсий различного происхождения (16 типов) на различных подложках. Результаты подтвердили разработанную классификацию. На их основе подтверждены, уточнены или разработаны методы описания температурно-влажностных кинетических кривых сушки.

6 Впервые предложены полутеоретические зависимости для описания давления насыщенного пара ряда растворов, одновременно учитывающие зависимость от температуры и концентрации, соотношения для расчета температуры кипения от концентрации и давления, а также аппроксимации для концентрации насыщения.

7 На базе аналитических решений и полученных кинетических характеристик усовершенствована и реализована компьютерная методика инженерных расчетов процессов сушки и нагрева дисперсий и растворов на подложках. Сравнение расчетных и экспериментальных результатов подтвердило физичность, достаточную точность ( $\approx 5 \dots 12\%$  по времени) и приемлемость предложенной методики для инженерной практики.

8 Выданы рекомендации по расчету кинетики тепло- и массопереноса при сушке ряда полупродуктов синтеза органических пигментов и красителей (Р-соль, Гамма-кислота, белофоры КД-2 и КД-93, диспергатор НФ) и соответственно по обоснованному выбору рационального типа сушилок и расчету их размеров.

9 Разработан и рекомендован бинарный инертный носитель для сушки в кипящем слое, состоящий из 50 % частиц фторопласта и 50 % алюминия. При этом устраняется налипание, улучшается скол продукта с частиц, снимается статическое электричество и соответственно снижается пожаро-взрывоопасность. Время сушки на смеси частиц меньше, чем на фторопласте, примерно на 20 ... 30 %. Получен патент на способ сушки и бинарный инерт. Материалы работы по пп. 8 и 9 приняты к реализации ОАО «Пигмент», г. Тамбов.

### ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ (размерности в системе СИ):

$a$  – температуропроводность;  $c$  – теплоемкость;  $C$  – концентрация;  $D$  – коэффициент диффузии;  $g$  – убыль веса;  $l$  – длина;  $N$  – скорость сушки;  $p$ ,  $P$  – давление, общее давление;  $P$  – потенциал переноса;  $r$  – теплота испарения;  $T$  – температура, К или °С;  $u$  – влагосодержание материала, кг вл./кг сух.;  $w$  – скорость;  $\alpha$ ,  $\beta$  – коэффициенты теплоотдачи, массоотдачи;  $\delta$  – толщина;  $\varepsilon$  – порозность;  $\lambda$  – теплопроводность;  $\rho$  – плотность;  $\nu$  – кинематическая вязкость;  $\tau$  – время.

$Nu_\alpha = \alpha l / \lambda$ ;  $Nu_\beta = \beta l / D$ ;  $Pr = \nu / a$ ;  $Re = w l / \nu$ ;  $Sc = \nu / D$ .

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1 *Брянкин К.В.* Влияние связующих добавок на процесс сушки белофора КД-2 / К.В. Брянкин, А.Н. Шикунов // Сб. трудов V-ой научной конференции ТГТУ. – Тамбов, 2000. – С. 50.

2 *Drying kinetics of liquid dispersions from thin organic syntheses on various substrates* / N.Z. Gatapova, A.N. Shikunov, A.N. Utrobin, V.I. Konovalov, A.N. Pachomov, A.I. Leontyeva // Proc. of the 13<sup>th</sup> IDS'2002. China, 2002. Vol. A, pp. 226 – 231.

3 *К вопросу о кинетических особенностях сушки на подложках дисперсий оргсинтеза (ЛРФ-состав, Р-соль, гамма-кислота, диспергатор НФ, белофор)* / А.Н. Шикунов, А.Н. Утробин, Н.Ц. Гапапова, А.Н. Пахомов // Труды ТГТУ. Вып. 11. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2002. – С. 42 – 46.

4 *Роль порофоров в возникновении тепловых эффектов и изменении коэффициентов тепло- и массоотдачи при сушке оптических отбеливателей (белофора КД-2) на твердых подложках* / А.Н. Утробин, В.И. Ульянов, В.В. Фатнев, А.Н. Шикунов // X Российская конференция по теплофизическим свойствам веществ: Тез. докл. 30 сентября – 4 октября 2002 г. Казань. – С. 121 – 122.

5 *К кинетике сушки кристаллообразующих растворов* / А.Н. Шикунов, Н.Ц. Гапапова, Д.В. Козлов, А.Н. Пахомов // Труды ТГТУ. Вып. 13. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2003. – С. 33 – 37.

6 *Теплофизические и кинетические особенности сушки дисперсий и кристаллообразующих растворов* / Н.Ц. Гапапова, В.И. Коновалов, А.Н. Шикунов, А.Н. Пахомов, Д.В. Козлов // Вестник ТГТУ. – 2003. – Т. 9, № 2. – С. 210 – 229.

7 *Кинетика сушки дисперсий на бинарном инертном носителе* / В.И. Коновалов, Н.Ц. Гапапова, А.Н. Шикунов, А.Н. Утробин // Избр. доклады V-го Минского Междунар. форума по теплообмену. – Минск: ИТМО, 2004. – Сек. 7. – 11 с.

8 *Гапапова Н.Ц. К вопросу кинетики сушки дисперсий на инертных носителях* / Н.Ц. Гапапова, А.Н. Шикунов, А.Н. Утробин // Сб. трудов IX-ой научной конференции ТГТУ. – Тамбов, 2004. – С. 61.

9 *Kinetics of conductive drying and heat-transfer on contact cylinders* / V.I. Konovalov, N.Z. Gatapova, A.N. Koliuch, A.N. Pachomov, A.N. Shikunov, A.N. Utrobin // Proc. of the 14<sup>th</sup> IDS'2004. Brazil, Aug. 22-25, 2004. Vol. A, pp. 247 – 253.

10 *Инертный носитель для сушки продуктов в псевдооживленном слое («бинарный инерт»)* / В.И. Коновалов, Н.Ц. Гапапова, А.Н. Шикунов, А.Н. Утробин, А.И. Леонтьева // Заявка № 2003125506 на патент в ФИПС от 18.08.03 (Получено положительное решение о выдаче патента).