

Jakub GAC, Leon GRADÓŃ

e-mail: j.gac@ichip.pw.edu.pl

Katedra Inżynierii Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

Modelowanie suszenia rozpyłowego układów wieloskładnikowych

Wstęp

Suszenie rozpyłowe jest jedną z metod otrzymywania cząstek substancji stałej z ciekłych roztworów. Szczególną zaletą tej metody jest możliwość uzyskiwania cząstek o niewielkich rozmiarach, przy czym rozmiary powstających cząstek mogą być w stosunkowo prosty sposób kontrolowane. Dodatkowo, zauważono, że w pewnych warunkach powstające w wyniku suszenia cząstki charakteryzują się niejednorodnością rozkładu stężeń poszczególnych składników [1]. Fakt ten może mieć znaczenie np. w przypadku wytwarzania cząstek aerozolowych dla zastosowań medycznych, umożliwiających kontrolowane uwalnianie leków, związane z rozkładem przestrzennym składników w cząstce produktu.

W niniejszej pracy przedstawiono numeryczny model suszenia rozpyłowego. Model ten wykorzystano do przeprowadzenia analizy zmian temperatury i stężenia substancji wewnątrz suszonej kropli oraz zmian rozkładu stężeń.

Sformułowanie modelu

Zastosowany przez nas model matematyczny był modyfikacją przedstawionego w [1] modelu powłokowego. Oryginalny model powłokowy uwzględnia następujące zjawiska zachodzące we wnętrzu suszonej kropli: przewodzenie ciepła wewnątrz kropli, parowanie wody z powierzchni kropli (zakładamy, że wszystkie składniki kropli oprócz wody są praktycznie nielotne) oraz dyfuzję składników wewnątrz kropli. Podstawowym założeniem modelu jest istnienie sferycznej symetrii rozkładu temperatury oraz stężeń wewnątrz kropli, które zachodzi dla interesujących nas kropli o małych rozmiarach (rzędu kilku/kilkudziesięciu mikrometrów). Suszona kropla zostaje podzielona na współrodkowe powłoki w kształcie wydrążonych kul (najbardziej wewnętrzna z nich ma kształt pełnej kuli). Pomiedzy sąsiadującymi powłokami zachodzi przewodzenie ciepła oraz dyfuzja masy, przy czym odpowiednie strumienie masy i ciepła wyrażone są następująco:

$$J_{i,j \rightarrow j+1} = -\frac{D_i}{\Delta r}(\rho_{i,j+1} - \rho_{i,j}) \quad (1)$$

$$q_{i,j \rightarrow j+1} = -\frac{\lambda}{\Delta r}(T_{j+1} - T_j) \quad (2)$$

gdzie:

- i – numer składnika,
- j – numer powłoki,
- Δr – grubość powłoki,
- D_i – współczynnik dyfuzji dla i -tego składnika,
- λ – współczynnik przewodnictwa cieplnego roztworu,
- ρ_i – koncentracja i -tego składnika,
- T – temperatura.

Najbardziej zewnętrzna powłoka wymienia ponadto ciepło oraz masę (na drodze parowania wody) z powietrzem suszącym otaczającym kroplę, zgodnie z równaniami: następująco:

$$N_{H_2O} = K_d(\rho_{H_2O, nasyc} - \rho_{H_2O, \infty}) \quad (3)$$

$$q_s = -h(T_{\infty} - T_{pow}) - L_t \frac{dm_{drop}}{dt} \quad (4)$$

gdzie:

- K_d – współczynnik wnikania masy od kropli do powietrza
- h – współczynnik wnikania ciepła od kropli do powietrza.

Współczynniki te są wyznaczone z korelacji *Ranza* i *Marshalla* [2]. Współczynnik dyfuzji dla pary wodnej w powietrzu jest wyznaczany ze wzoru empirycznego, który można znaleźć również w [2]. Drugi człon w równaniu (4) opisuje wymianę ciepła na skutek parowania wody.

W miarę zmniejszania się rozmiarów kropli na skutek odparowania wody zmniejszana jest również grubość powłoki Δr .

W niektórych symulacjach zakładano, że przy dostatecznie dużym stężeniu jednego ze składników dochodzi do krystalizacji ciała stałego z roztworu. W celu modelowania procesu suszenia kropli w tych warunkach, dokonano modyfikacji modelu powłokowego w sposób następujący. Założono, że gdy w którejś powłoce stężenie substancji przekroczy jego rozpuszczalność, dochodzi do natychmiastowej krystalizacji (jest to dość dobre przybliżenie, o ile tylko grubości powłok są dostatecznie małe). Tym samym zmniejsza się liczba powłok tworzących kroplę. Równocześnie – warunki brzegowe (3) i (4) należy zastąpić nowymi, występującymi na granicy pomiędzy kroplą roztworu a formującą się sferą zbudowaną z wykrystalizowanej substancji stałej [3]. Wewnątrz tej „skorupy” rozwiązywane są równania przewodnictwa cieplnego oraz dyfuzji pary wodnej metodą dyskretyzacji odpowiednich równań różniczkowych opisanych w [3], gdyż jej rozmiary przez większość czasu nie ulegają zmianie (następują jedynie skokowe zmiany w momencie, gdy wewnątrz kolejnej sfery tworzącej kroplę przekroczone zostaje stężenie nasycenia).

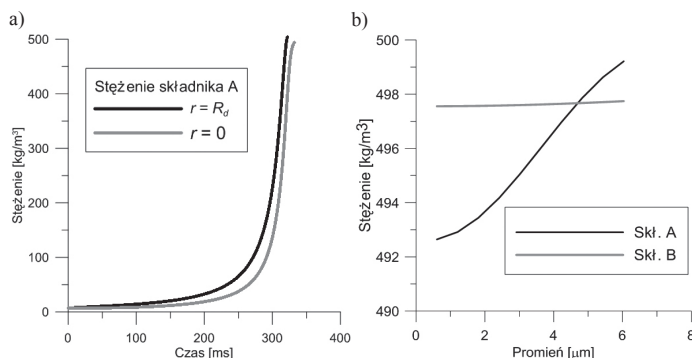
Wyniki symulacji

W symulacjach przyjęto, że suszony roztwór zawiera, oprócz wody, dwa składniki rozpuszczone (oznaczone, odpowiednio, A i B). Badano zmiany temperatury kropli oraz rozkładu stężeń w kropli uwzględniając dobrą rozpuszczalność obu składników (czyli zaniedbując krystalizację aż do bardzo małych stężeń) jak również słabą rozpuszczalność (tj. uwzględniając krystalizację w podany wyżej sposób).

Liczbę powłok tworzących kroplę (oraz początkową liczbę powłok w przypadku krystalizacji składników) przyjęto jako równą 20, a początkowy promień kropli wynosił 25 μm .

Przypadek dobrej rozpuszczalności składników

Pierwsze symulacje wykazały, że w przypadku, gdy początkowe stężenia obu substancji w kropli oraz ich współczynniki dyfuzji są identyczne lub bardzo bliskie, nie obserwuje się różnic w ich stężeniach na żadnym etapie suszenia. Dlatego w dalszych symulacjach przyjęto, że współczynnik dyfuzji dla substancji A jest osiem razy większy, niż współczynnik dla substancji B (taka jest różnica wartości współczynnika dyfuzji dla chlorku sodu oraz dla typowych białek, rozpuszczonych w wodzie [4]). Wówczas okazało się, że może dojść do częściowej segregacji składników, lecz nie ma ona znaczenia praktycznego. Wyniki symulacji przedstawione zostały na rys. 1.

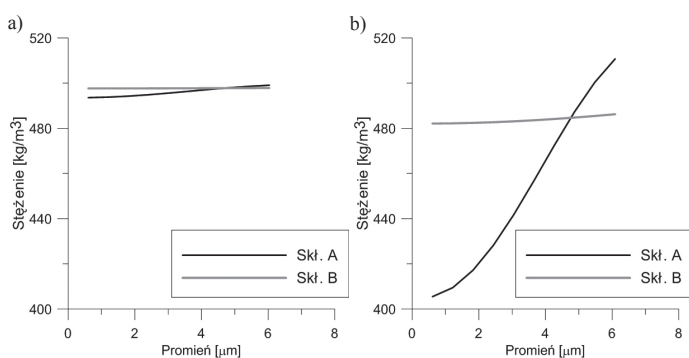


Rys. 1. a) Zmiana stężenia substancji A w środku kropli i w pobliżu powierzchni w czasie; b) Końcowy rozkład stężeń obu substancji w kropli

Na rys. 1a) przedstawiono zmiany stężenia substancji A (o mniejszym współczynniku dyfuzji) w centrum kropli ($r = 0$) oraz w jej

powierzchni ($r = R_d$). Z wykresu tego widać, że stężenia te różnią się bardzo nieznacznie na początku oraz pod koniec okresu suszenia. Największa różnica występuje mniej więcej w połowie okresu suszenia (po czasie 180–200 ms) i dochodzi wtedy do 80%. Jednakże w trakcie dalszego procesu suszenia różnica ta szybko zanika. Jeszcze mniejsze różnice stężeń obserwuje się dla drugiego składnika, gdyż większa wartość współczynnika dyfuzji powoduje szybsze wyrównywanie się stężeń. Na rys. 1b) przedstawiony jest końcowy rozkład stężeń obu składników, dla kropli nieruchomej względem strumienia powietrza suszącego oraz temperatury powietrza 150°C. Widać, że stężenia w obrębie całej kropli są w miarę równomierne – szczególnie w przypadku składnika B (o mniejszym współczynniku dyfuzji), ale również dla składnika A maksymalna różnica stężeń jest mniejsza od 2%.

Dalsze symulacje pokazują, że na końcowy rozkład stężeń ma wpływ szybkość opływu kropli przez ten gaz oraz temperatura gazu suszącego. Zwłaszcza silny jest wpływ tego drugiego czynnika, który może spowodować wystąpienie lokalnej różnicy stężeń obu substancji rzędu kilku-nastu procent. Końcowe rozkłady stężeń przedstawione są na rys. 2.

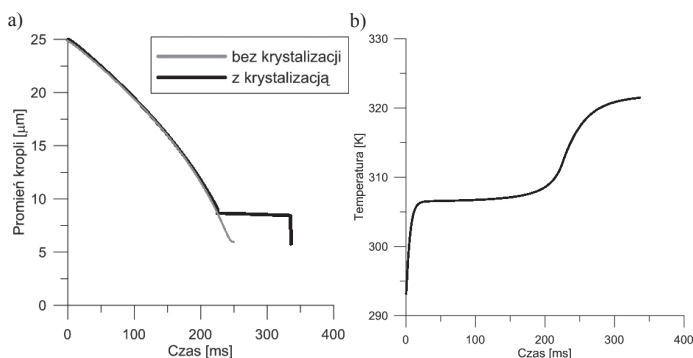


Rys. 2. Końcowy rozkład stężeń obu substancji podczas suszenia kropli w następujących warunkach: a) temperatura powietrza suszącego 150°C, prędkość opływu kropli 0,5 m/s; b) temperatura powietrza suszącego 220°C, kropla nieruchoma względem powietrza

Przypadek ograniczonej rozpuszczalności składników

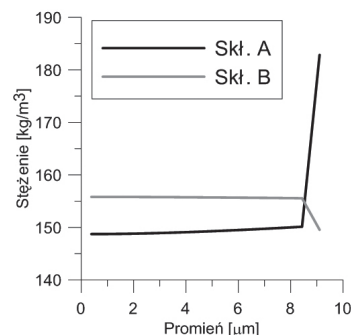
W dalszej części pracy przeanalizowano przypadek, gdy jedna lub obie z substancji są słabo rozpuszczalne i już przy stosunkowo niewielkich stężeniach zaczynają krystalizować. Przyjęto, że substancja B jest dość słabo rozpuszczalną solą o rozpuszczalności 15 g/100 g wody. Dla uproszczenia, nie brano pod uwagę efektów cieplnych, które czasem towarzyszą zjawisku krystalizacji.

Na rys. 3 przedstawiono zależność promienia oraz temperatury suszonej kropli od czasu. Widać, że w przypadku, gdy substancja B krystalizuje, czas odparowania wody wydłuża się, przede wszystkim z powodu małej wartości współczynnika dyfuzji dla pary wodnej w porowatej „skorupce” oraz wysokich oporów przewodzenia ciepła przez tę „skorupkę”. Z istnienia tego drugiego mechanizmu wynika również wzrost temperatury kropli w drugim etapie suszenia, co jest zgodne z symulacjami numerycznymi innych autorów, z użyciem innych modeli numerycznych [3, 5].



Rys. 3. a) Czas suszenia kropli roztworu wieloskładnikowego w przypadku, gdy jedna z substancji ulega krystalizacji oraz w przypadku, gdy krystalizacja nie występuje; b) Zależność temperatury we wnętrzu suszonej kropli od czasu

Na rys. 4 przedstawiono rozkład stężeń w powstającej cząstce ciała stałego. Można zaobserwować, że w wąskiej warstwie przypowierzchniowej występuje istotna różnica stężeń obu substancji, rozpuszczonych w kropli. Wynika to z faktu, że w momencie powstania skorupy krystalicznej z substancji B, w jej porach znajduje się jeszcze roztwór o stosunkowo dużym stężeniu substancji A (stężenie to jest znacznie wyższe, niż w pobliżu środka kropli). Ta część substancji A praktycznie nie jest w stanie przedostać się z porów krystalicznej skorupy do znajdującej się we wnętrzu kropli, lecz pozostaje w porach, również po odparowaniu wody z tych porów.



Rys. 4. Rozkład stężeń obu substancji rozpuszczonych w roztworze, po zakończeniu krystalizacji składnika B

We wnętrzu powstającej cząstki stałej stężenia są jednak znacznie bardziej wyrównane. Wynika to z faktu, że po uformowaniu się skorupy krystalicznej parowanie wody z kropli ulega znacznemu spowolnieniu (co jest widoczne także na rys. 3a). W tej sytuacji, zanim na skutek wzrostu stężenia B dojdzie do dalszej krystalizacji i zwiększenia grubości skorupy, stężenia obu substancji w obrębie całej kropli wyrównają się.

Wnioski

W pracy pokazano, że model powłokowy kropli bardzo dobrze nadaje się do symulacji suszenia rozpyłowego roztworów wieloskładnikowych. Pokazano również, że możliwe jest jego rozwinięcie, umożliwiające uwzględnienie krystalizacji jednego ze składników z roztworu.

Symulacje wykonane przy zastosowaniu modelu powłokowego pokazują, że częściowa segregacja składników roztworu, prowadząca do powstania niejednorodnych pod względem składu mikro- bądź nanocząstek, możliwa jest w jednym z dwóch przypadków:

- gdy temperatura gazu suszącego jest bardzo wysoka – znacznie przekracza 200°C,
- gdy jeden ze składników jest substancją stosunkowo trudno rozpuszczalną w wodzie i w trakcie odparowywania kropli dość wcześnie dochodzi do jego krystalizacji.

W tym drugim przypadku niejednorodność składu powstającej cząstki dotyczy jednak jedynie wąskiej strefy powierzchniowej. Ponadto w obu przypadkach segregacja składników, mierzona jako względna różnica stężeń poszczególnych składników w różnych punktach cząstki, nie przekracza 20% dla kropli o początkowej średnicy rzędu 10–100 μm.

Wykazano również, że szybkość przepływu gazu względem suszonych kropli nie wpływa znacząco na końcowy rozkład substancji w cząstce.

LITERATURA

- [1] D. Parentia, L. Morawska, G. L. Johnson, Z. D. Ristovski, M. Hargreaves, K. Mengersen, S. Corbett, C. Y. H. Chao, Y. Li, D. Katoshevski: *J. Aero. Sci.* **42**, 1 (2011).
- [2] D. Levi-Hevroni, A. Levy, I. Borde: *Dry. Technol.* **13**, 1187 (1995).
- [3] M. Mezhericher, A. Levy, I. Borde: *Chem. Eng. Sci.* **63**, 12 (2008).
- [4] Ch. D. Hodgman: *Handbook of Chemistry and Physics*. CRP Co., Cleveland 1959.
- [5] M. Mezhericher, A. Levy, I. Borde: *Chem. Eng. Proc.* **49**, 1205 (2010).

Praca została wykonana w ramach grantu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr N N209 150036. Publikacja powstała przy wsparciu finansowym Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.