

Włodzimierz CIESIELCZYK, Janusz IWANOWSKI

e-mail: wlodek@indy.chemia.pk.edu.pl

Katedra Reaktorów Chemicznych i Kinetyki Ruchu Masy, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków

Metoda otrzymania izoterm desorpcji w oparciu o eksperymentalną krzywą suszenia fluidalnego

Wstęp

Znajomość równowagi suszarniczej ma znaczenie nie tylko dla ekonomiki procesu, wyznaczając jego stan końcowy, lecz jest także niezbędna do obliczeń związanych z modelowaniem matematycznym procesów sorpcyjnych. Podstawowe zastosowanie izoterm desorpcji w suszarnictwie wynika z potrzeby wyrażenia siły napędowej transportu wilgoci od materiału do czynnika suszącego w drugim okresie procesu. Pomimo licznych prac z zakresu statyki suszenia [Mujumdar, 1995; Gupta i Sathiyamoorthy, 1999] brak dotychczas uniwersalnych metod pozwalających na teoretyczne wyznaczenie izoterm desorpcji dla analizowanego w praktyce układu. Dodatkowo dane literaturowe dotyczące izoterm desorpcji dla konkretnego materiału często wykazują znaczne różnice [Nikitina, 1968; Iglesias i Chirife, 1982].

Klasyczne, laboratoryjne metody wyznaczenia izoterm desorpcji – polegające na doprowadzeniu układu do stanu równowagi termodynamicznej – są drogie i czasochłonne. Równowagowa wilgotność czynnika suszącego nad materiałem (φ) jest zależna zarówno od zawartości wilgoci materiału (X), jak i temperatury (T).

Dla znalezienia ogólnej zależności typu $\varphi = f(X, T)$ podjęto analizę teoretyczno-doświadczalną zagadnienia [Ciesielczyk, 2001]. W Instytucie Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Krakowskiej opracowano także model matematyczny kinetyki okresowego suszenia fluidalnego ciał stałych zaliczanych do grupy B klasyfikacji Geldarta, wykorzystujący izoterm desorpcji suszonego materiału i pozwalający – między innymi – na otrzymanie krzywych kinetycznych. Postanowiono zastosować optymalizacyjną metodę odwrócenia i sprawdzić, czy na podstawie modelu matematycznego i znajomości empirycznej krzywej suszenia istnieje możliwość uzyskania równania izoterm desorpcji.

Charakterystyka i założenia metody odwrócenia

Wykorzystywany w opracowaniu model matematyczny [Ciesielczyk, 2005a; Ciesielczyk, 2005b; Ciesielczyk i Iwanowski, 2006] stanowi złożony układ równań różniczkowych, dlatego nie jest możliwe proste przekształcenie pozwalające uzyskać wynik w postaci analitycznej. Z tej przyczyny konieczne było sięgnięcie do metod z dziedziny optymalizacji. Zastosowana metoda odwrócenia jest zagadnieniem optymalizacyjnym [Byrkit, 1987; Mourik Van, 2005; Boyd i Vandenberghe, 2009], które sprowadza się do znalezienia minimum funkcji celu.

Przyjęto funkcję celu scharakteryzowaną równaniem

$$f(t, \varphi) = X_{\text{eksp}}(t) - X_{\text{calc}}(t, \varphi), f = \min \quad (1)$$

przy ograniczeniach

$$\varphi(X) \in [0, 1]; X_{\text{eksp}}, X_{\text{calc}} \in [X_k, X_k] \quad (2)$$

Ponieważ zarówno funkcja celu jak i funkcja $\varphi(X)$ są nieliniowe nie można posługiwać się metodami z zakresu matematycznego programowania liniowego. Idea rozwiązania zagadnienia zakłada, że zawartość wilgoci obliczona na podstawie eksperymentu $X_{\text{eksp}}(t)$ dla danego kroku czasowego t jest porównywana z zawartością wilgoci obliczoną na podstawie modelu matematycznego $X_{\text{calc}}(t)$. Obliczenie wartości $X_{\text{calc}}(t)$ dla danego kroku czasowego wymaga rozwiązania układu równań różniczkowych będących składowymi wykorzystywanego modelu matematycznego kinetyki suszenia fluidalnego. Ponieważ nie jest znana izoterma sorpcji materiału konieczne jest wstępne założenie jej

przebiegu. Zakres wilgotności, dla wyznaczanej izoterm desorpcji jest dzielony na szereg równych odcinków. Dla każdego odcinka izoterma desorpcji jest kolejno przybliżana funkcją liniową w postaci $\varphi(X) = a$, gdzie $a \in [0, 1]$. Obliczenia rozpoczyna się od punktu na krzywej suszenia odpowiadającej krytycznej zawartości wilgoci. Punkt ten oddziela okresy suszenia. Dla kolejnych kroków obliczeniowych współczynnik a jest zmieniany do momentu, w którym różnica pomiędzy zawartością wilgoci obliczoną na podstawie eksperymentu $X_{\text{eksp}}(t)$ oraz zawartość wilgoci obliczona na podstawie modelu matematycznego $X_{\text{calc}}(t)$ osiągnie minimum. Algorytm przechodzi do obliczania następnego kroku czasowego dopiero wtedy, kiedy zostanie znalezione minimum $X_{\text{eksp}}(t) - X_{\text{calc}}(t, \varphi)$ w bieżącej analizie. Przyjęta postać funkcji $\varphi = f(X)$ zakłada, że w analizowanym odcinku wilgotność względna nie zmienia się wraz ze zmianą zawartości wilgoci przy ustalonej temperaturze. Założenie to jest dopuszczalne wyłącznie w małym zakresie zmian zawartości wilgoci spełniając warunek: $\Delta X \rightarrow 0$, wtedy $\Delta T \rightarrow 0$ oraz $\Delta \varphi \rightarrow 0$. Procedura obliczeniowa zakłada określenie na tyle małych przedziałów ΔX żeby spełnić warunek izotermiczności utrzymując jednocześnie rozsądny czas obliczeń.

Po osiągnięciu zakładanej końcowej zawartości wilgoci w ciele stałym następuje przerwanie obliczeń. Stabilne rozwiązania uzyskano przy wykorzystaniu metody połowienia przedziału [Iwanowski, 2012].

Omawiany algorytm obliczeniowy umożliwia otrzymanie wyników w postaci zestawienia tabelarycznego (t, X, φ, T). Uzyskane w ten sposób dane posłużyły do uzyskania równań izoterm desorpcji w postaci $\varphi = f(X, T)$. W tym celu wykorzystano metody estymacji nieliniowej [STATISTICA v. 9.1].

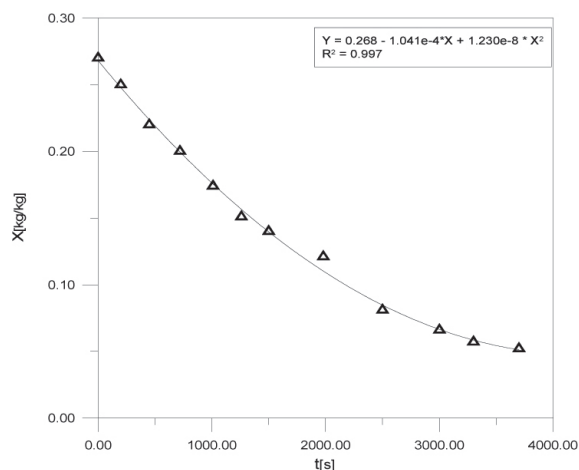
Weryfikacyjne badania doświadczalne

Warunkiem zastosowania charakteryzowanej metody jest znajomość krzywej suszenia analizowanego materiału o określonych właściwościach fizykochemicznych. W tym celu prowadzono eksperymenty na stanowisku badawczym, składającym się z okresowej suszarki fluidyzacyjnej o średnicy 225 mm. Dokładny opis stanowiska badawczego zamieszczono w innych publikacjach [Ciesielczyk, 2005a; Ciesielczyk i Iwanowski, 2006]. Oprzyrządowanie instalacji badawczej umożliwia uzyskanie danych do sporządzenia krzywych suszenia. Zestaw danych opisujących krzywą kinetyczną $X = f(t)$ dla określonych parametrów procesowych uzyskiwano na podstawie suszenia do stałej masy próbek materiału pobieranych okresowo z komory suszenia. Badaniami testowymi objęto silikażel, fosforan paszowy oraz ziarna maku (Tab. 1). Testowane substancje zalicza się do grupy B klasyfikacji Geldarta.

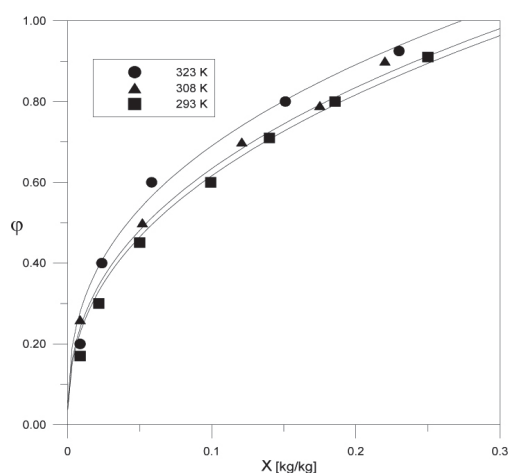
Tab. 1. Właściwości fizykochemiczne testowanych materiałów

Materiał	$d_z \cdot 10^4, \text{ m}$	$\rho_z, \text{ kg/m}^3$	$X_o, \text{ kg/kg}$	$u_o, \text{ m/s}$	$H_{mf}, \text{ m}$
Fosforan paszowy	2,30	2153	0,23	0,35	0,15
Ziarna maku	5,00	1050	0,27	0,50	0,15
Silikażel	3,39	1300	0,29	0,35	0,15

Na rys. 1 zaprezentowano przykładową krzywą suszenia dla maku. W celu otrzymania eksperymentalnych izoterm desorpcji zastosowano klasyczną metodę ekssykatorową. W urządzeniu o stabilizowanej temperaturze doprowadzano do kontaktu materiału wilgotnego i gazu (powietrza) o określonej wilgotności względnej [Ciesielczyk, 2001]. Przykładową krzywą desorpcji dla maku przedstawiono na rys. 2.

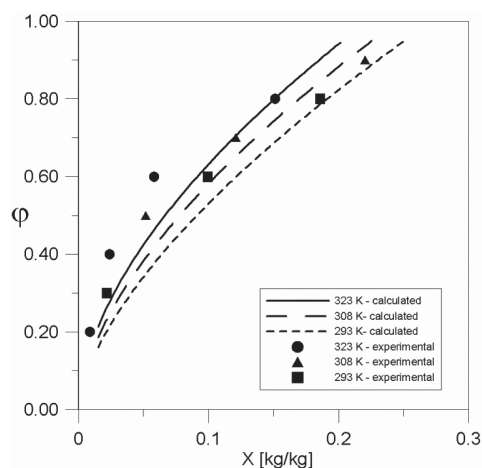


Rys. 1. Krzywa suszenia maku; początkowa zawartość wilgoci $X_0 = 0,27$ kg/kg, zastępcza średnica cząstek $d_s = 5,00 \cdot 10^{-4}$ m, prędkość początkowa gazu $u_0 = 0,50$ m/s, temperatura wlotowa gazu $T_0 = 323$ K, wysokość statyczna złoża $H_{mf} = 0,15$ m (Badania własne)



Rys. 2. Izoterma desorpcji dla maku otrzymana metodą eksykatorową (Badania własne)

Na podstawie otrzymanych eksperymentalnie krzywych suszenia analizowanych materiałów w oparciu o zaproponowany sposób postępowania generowano krzywe izoterm desorpcji. Równania krzywych desorpcji obliczono dla części krzywej suszenia należącej dla drugiego okresu suszenia. W wyniku otrzymuje się postać analityczną równań równowagi desorpcji aproksymowanej do postaci równania $\phi = f(X, T)$. Aby określić skuteczność prezentowanej metody porównano izotermi uzyskane na podstawie krzywych suszenia z eksperymentalnymi izotermami desorpcji uzyskanymi za pomocą klasycznej metody eksykatorowej (Rys. 3).



Rys. 3. Porównanie przebiegu otrzymanych eksperymentalnie i obliczonych wg proponowanej metody izoterm desorpcji dla maku (Badania własne)

W celu dokładniejszej analizy zależności między izotermami desorpcji wyznaczonymi na podstawie klasycznej metody eksykatorowej oraz izotermami określonymi na podstawie krzywej suszenia i określenia jakości dopasowania obliczono średnie odchylenie procentowe MAPE (Mean Absolute Percentage Error) [Byrkit, 1987] dla badanego zakresu wilgotności (Tab. 2).

Tab.2. Wyniki weryfikacji doświadczalnej

Materiał	Temperatura (K)			Średni MAPE (%)
	MAPE (%)			
Fosforan paszowy	333	353		12,95
	13,92	10,68		
Ziarna maku	293	308	323	15,60
	15,64	10,87	19,12	
Slikażel	300	313	330	13,01
	13,08	8,63	17,32	

Wnioski

Stwierdzono, że metoda odwrócenia działania modelu matematycznego kinetyki suszenia okresowego ciał stałych w pęcherzykowym złożu fluidalnym może być zastosowana do otrzymania równań równowagi desorpcji przy znajomości krzywej suszenia otrzymanej doświadczalnie. Weryfikacja eksperymentalna potwierdziła prawidłowość założeń metody. Zaproponowana metoda rekomendowana jest dla materiałów zaliczanych do grupy B klasyfikacji Geldarta.

Prezentowana metoda postępowania tworzy więź między analitycznymi i półempirycznymi metodami analizy suszenia okresowego w złożach fluidalnych i pozwala na otrzymanie równania izotermi desorpcji przy minimalizacji zakresu badań laboratoryjnych niezbędnych dla projektowania procesowego.

Badania testowe są kontynuowane i obejmują szeroki zakres zmian parametrów procesowych i rodzaju materiałów suszonych.

LITERATURA

- Boyd S., Vandenberghe L., 2009. *Convex Optimization*, Cambridge University Press, New York
- Byrkit D.R., 1987. *Statistics today – a comprehensive introduction*. The Benjamin/Cumming Publishing Company Inc., Sydney
- Ciesielczyk W., 2001. Zastosowanie estymacji nieliniowej do wyznaczenia równań krzywych równowagi desorpcji. *Inżynieria Chemiczna i Procesowa*, **22**, nr 3B, 349-354
- Ciesielczyk W., 2005a. Batch drying kinetics in a two zone bubbling fluidized bed. *Drying Technology*, **23**, nr 8, 1613-1640. DOI: 10.1081/DRT-200065013
- Ciesielczyk W., 2005b. Określenie kinetyki suszenia fluidalnego przy minimalizacji zakresu badań laboratoryjnych. *Przemysł Chemiczny*, **84**, nr 2, 273-281
- Ciesielczyk W., Iwanowski J., 2006. Analysis of fluidized bed drying kinetics on the basis of interphase mass transfer coefficient. *Drying Technology*, **24**, nr 8, 1153-1157. DOI: 10.1080/07373930600778429
- Gupta, C.K., Sathiyamoorthy D., 1999. *Fluid bed technology in materials processing*. CRC Press, London
- Iglesis H. A., Chirife J., 1982. *Handbook of food isotherm*. Academic Press, New York
- Iwanowski J., 2012. *Badanie i modelowanie kinetyki suszenia fluidalnego wybranych ciał stałych*, Praca doktorska, Politechnika Krakowska
- Mourik Van T., 2005. *Fortran 90/95 programming manual*, University College London
- Mujumdar A.S., 1995. *Handbook of industrial drying*. Marcel Dekker, New York
- Nikitina L. M., 1968. *Thermodynamic mass transfer parameters in humid materials*. Energia, Moscow
- Rao S.S., 2009. *Engineering optimization theory and practice*, John Wiley & Sons, Hoboken

STATISTICA v. 9.1, StatSoft Polska (nr licencji 0210-P)

Praca jest finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr N N209 105739.