

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Irena Barun

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, lipanj 2008.g.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Materijali, silikati

Irena Barun

VAKUUM SUŠENJE PENTAERITRITOLA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Dr.sc. Jasna Prlić Kardum, doc FKIT-a

Članovi povjerenstva: Dr.sc. Jasna Prlić Kardum, doc. FKIT-a
Dr.sc. Aleksandra Sander, izv. prof.
Dr.sc. Juraj Šipušić, doc. FKIT-a

Zagreb, lipanj 2008.g.

Ovaj je rad izrađen na Zavodu za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorici dr.sc. Jasni Prlić Kardum na pomoći, savjetima i strpljenju pri izradi ovog rada. Također veliko hvala i svim ostalim djelatnicima Zavoda za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije.

Zahvaljujem se mojim roditeljima, djedu i baki što su mi pružili sve da mi olakšaju ove studentske dane.

SAŽETAK

Kako bi se nakon procesa kristalizacije dobili nesljepljeni kristali, potrebno je pronaći pogodno otapalo za ispiranje kristala. Slijedi uklanjanje otapala iz nastalog produkta. U ovom radu je istraženo je uklanjanje vlage nakon ispiranja etanolom, odnosno uklanjanje zaostale vodene otopine iz pentaeritritola (ukoliko se nastali produkt ne ispire) u vakuum sušioniku. Uklanjanje etanola provodilo se pri temperaturama od 40°C, 50°C i 60°C i tlakovima od 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 i 1 bar, a uklanjanje vode pri 60°C i istim tlakovima.

Gubitak mase vlažnog uzorka određivan je gravimetrijskom metodom. Eksperimentalno dobivene krivulje sušenja aproksimirane su matematičkim modelom – *Page*-ovim modelom.

Uspoređivani su utjecaji parametara temperature, tlaka i vrste vlage pri procesu sušenja pentaeritritola, te su u skladu s tim načinjeni usporedbeni dijagrami ovisnosti sadržaja vlage i brzine isparavanja o vremenu. Proces sušenja je brži, a vrijeme trajanja procesa kraće pri višim temperaturama i nižim tlakovima. Proces isparavanja vode je znatno sporiji, a kristali nastali bez ispiranja etanolom slijepljeni su.

Određen je mehanizam prijenosa vlage u padajućem periodu brzine sušenja. Utvrđen je kapilarni mehanizam sušenja u prvom padajućem dijelu za većinu eksperimenata, a za drugi period, izračunat je efektivni difuzijski koeficijent.

Parametri matematičkog modela, k i n , maksimalna brzina sušenja, R_{\max} i efektivni difuzijski koeficijent D_{eff} dovedeni su u vezu s uvjetima provedbe procesa, te su na taj način uspoređeni.

Ključne riječi: efektivni difuzijski koeficijent, kinetika sušenja, matematički model, vakuum sušenje

SUMMARY

After crystallization and filtration process, the excess of the solution has to be washed out. Next step of the process is solvent removing from wet crystals.

Pentaerythritol crystals obtained from water suspension were washed with ethanol. Properties of washed and non-washed crystals were tested.

The experiments were carried out in a vacuum dryer at different temperatures (40°C, 50°C, 60°C for ethanol and 60°C for water) and different pressures: 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 1.0 bar for solvent as well as water.

Weight lost of wet crystal sample was determined by gravimetric method. The drying curve obtained from the experimental data was approximate with Page's model.

The influence of temperature, pressure and type of moisture (water or ethanol) on drying process of pentaerythritol was tested therefore parallel diagrams of correlation moisture content and drying velocity vs drying time were made. Drying velocity is higher and duration of drying process is shorter if drying process was carried out under higher temperature and lower pressure. Drying process of non-washed crystals (water moisture) is significantly longer and obtained dry crystals are stick together by comparison with washed by ethanol crystals under same conditions.

Moisture transfer mechanism in decreasing period of drying was determined. Capillary mechanism of drying in the first part of decreasing period was defined for majority of experiments. For the second part of decreasing period effective diffusion coefficient was calculated.

Parameters of mathematic model, k and n , maximum of drying velocity, R_{\max} and effective diffusion coefficient, D_{eff} were compared and correlated with process conditions.

Key words: drying kinetics, effective diffusion coefficient, mathematical model, vacuum drying

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	1
2.1. KINETIKA SUŠENJA	3
2.1.1. MEHANIZMI PRIJENOSA VLAGE	5
2.1.2. MATEMATIČKI MODELI	6
2.2. METODA VAKUUM SUŠENJA	8
3. EKSPERIMENTALNI DIO	11
3.1. SVRHA ISTRAŽIVANJA	11
3.2. MATERIJAL	11
3.2.1. SASTAV I SVOJSTVA PENTAERITRITOLA	12
3.2.2. ODREĐIVANJE TOPLJIVOSTI PENTAERITRITOLA	13
3.3. PRIPREMA UZORKA	14
3.4. UREĐAJ ZA SUŠENJE	14
3.5. ODREĐIVANJE RASPODJELE VELIČINA PORA	16
4. REZULTATI	18
4.1. KINETIČKE KRIVULJE SUŠENJA ZA VAKUUM SUŠENJE PENTAERITRITOLA	19
4.2. UTVRĐIVANJE OVISNOSTI PARAMETARA PAGE-OVOG MODELA UVJETIMA PROVEDBE PROCESA SUŠENJA	28
4.3. ODREĐIVANJE MEHANIZMA SUŠENJA, EFEKTIVNOG DIFUZIJSKOG KOEFICIJENTA I USPOREDBA DOBIVENIH VRIJEDNOSTI ZA SVE PROVEDENE EKSPERIMENTE	32
5. RASPRAVA	35
6. ZAKLJUČAK	39
7. LITERATURA	40
7. SIMBOLI	41

1. UVOD

Sušenje je toplinski separacijski proces uklanjanja vlage iz vlažnog materijala u svrhu dobivanja suhog proizvoda. U tom vrlo složenom procesu istovremeno se odvijaju procesi prijenosa tvari, topline i količine gibanja.

S ekonomskog gledišta sušenje je energetski vrlo skup i nepovoljan proces tako da je neophodno prije samog sušenja mehaničkim postupcima filtracije, taloženja ili centrifugiranja ukloniti što je moguće više vlage iz materijala.^{/1-4/}

Mnoge industrije, kao što su papirna, polimerna, keramička, kemijska, farmaceutska, koriste proces sušenja za dobivanje svojih poluproizvoda ili gotovih proizvoda.

Od ukupne, industrijska potrošnja energije na proces sušenja u zemljama kao što su SAD, Kanada, Francuska i V. Britanija otpada čak 10 do 25 %.

Prijenos tvari iz vlažnog materijala je najvažniji proces tokom sušenja, a mehanizam prijenosa ovisi o veličini, obliku i položaju čestica unutar čvrstog materijala, te o lakoći kojom se kapljevina i para mogu kretati kroz unutrašnjost materijala prema njegovoj površini. Materijalu je potrebno dovesti toplinu kako bi se omogućilo isparavanje vlage. Metode prijenosa topline su: konvekcija s toplog zraka koji je u direktnom kontaktu s vlažnim materijalom, kondukcija sa zagrijane čvrste površine koja je u kontaktu s materijalom, zračenje, te mikrovalno zračenje koje podrazumijeva generiranje topline unutar materijala koje je izloženo takvom zračenju.^{/1/}

Vakuum sušenje je idealno za higroskopne materijale kod kojih postoji opasnost da bi mogli promijeniti svojstva ili se uništiti ako ih se izloži visokim temperaturama.

U ovom radu ispitana je topljivost, te utjecaj vanjskih parametara (temperature i tlaka) na kinetiku sušenja higroskopnog farmaceutskog materijala. Odrediti će se efektivni difuzijski koeficijent i pomoću *Page*-ovog matematičkog modela opisati kinetika sušenja farmaceutskog materijala.

2. OPĆI DIO

Sušenje je proces uklanjanja hlapive tvari (redovito prisutne u manjim količinama kao “vlaga”) iz čvrstih, tekućih ili plinovitih tvari. Čvrste tvari suše se isparavanjem vode, pri čemu je vlažnom materijalu potrebno dovesti toplinu.

Prema načinu dovoda topline, razlikujemo slijedeće metode sušenja:

- *konvekcijsko sušenje*, pri čemu je materijal koji se suši u direktnom kontaktu sa strujom plinovitog medija (najčešće zrak)

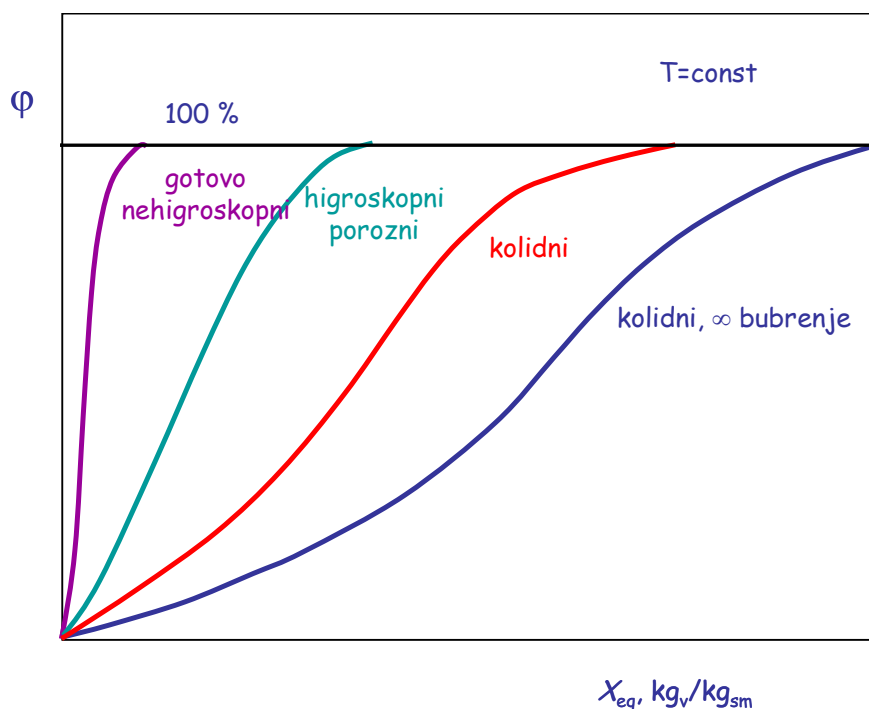
- *kondukcijsko (kontaktno) sušenje*, pri čemu je materijal koji se suši u kontaktu sa grijanom površinom

- *radijacijsko sušenje*, kod kojeg se materijal suši toplinom koja se generira unutar materijala, ako ga izložimo visokofrekventnom elektromagnetskom zračenju i na taj način se cijeli volumen materijala istovremeno zagrijava, što rezultira većim brzinama sušenja.^{/6/}

Sušenje je jedan od procesa koji se kod mnogih materijala koristi prije pakiranja gotovog proizvoda kao što su praškasti materijali, boje i međuprodukti farmaceutske industrije. Uključuje simultani prijenos topline i tvari, pri čemu je prvi jače zastupljen u početku, a drugi na kraju sušenja.

Sadržaj vlage materijala prikazuje se kao količina vlage prisutna u jediničnoj masi suhog materijala. Ravnotežni sadržaj vlage materijala korisno je svojstvo koje obuhvaćaju mnogi matematički modeli koji se koriste za opis kinetike sušenja higroskopnih materijala (za nehigroskopne materijale je $X_{eq}=0$). Ravnotežni sadržaj vlage ovisi o nizu parametara, kao što su: kemijski sastav i struktura materijala, te svojstva okolnog zraka. Definiira se kao sadržaj vlage vlažne krutine koji je u ravnoteži sa smjesom zraka i vlage, kod danog tlaka i temperature. Ovisnost ravnotežnog sadržaja vlage materijala i relativne vlažnosti zraka kod dane temperature naziva se sorpcijska izoterma (slika 1.). Sorpcijska izoterma predstavlja minimalnu vrijednost sadržaja vlage koju materijal može postići sušenjem ovisno o relativnoj vlazi okolnog zraka ili koji će poprimiti primanjem vlage iz zraka. Na temelju takovih izoterma može se izračunati ravnotežni sadržaj vlage, potreban za određivanje pokretačke sile procesa prijenosa tvari. Izoterme definiraju i odgovarajuće uvjete skladištenja i pakovanja gotovih produkata. Sorpcijske se izoterme određuju gravimetrijskom ($T, \varphi=\text{const.}$) ili higrometrijskom ($X=\text{const.}$) metodom.

U literaturi se može naći mnogo podataka o ravnotežnom sadržaju vlage mnogih materijala.^{/5/}

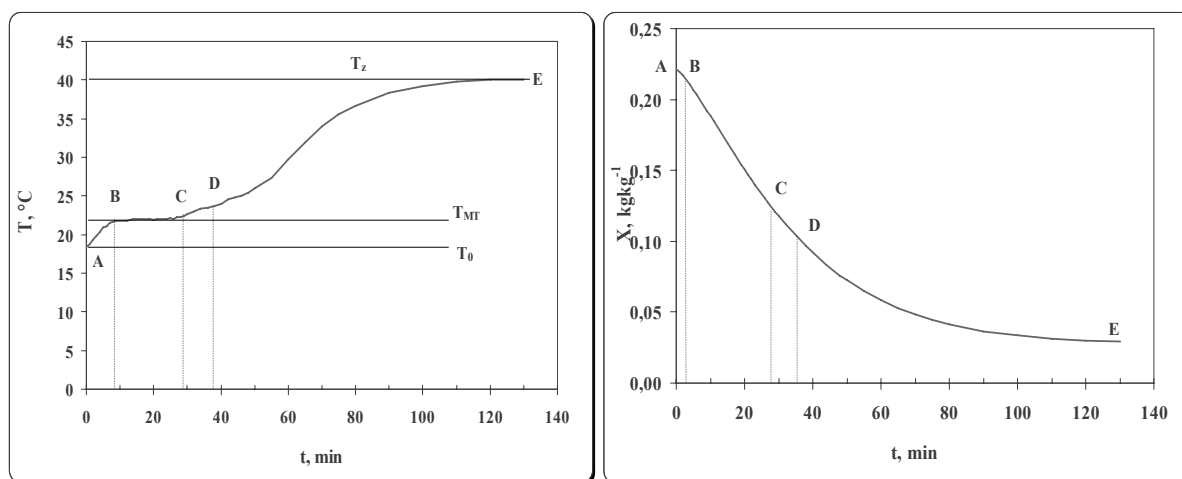


Slika 1.: Sorpcijske izoterme različitih vrsta materijala

Brzina sušenja ovisi o prijenosu topline iz okoline na površinu vlažnog materijala te prijenosu vlage iz unutrašnjosti prema površini materijala i njeno isparavanje s površine. Uklanjanje vodene pare sa površine materijala ovisi o temperaturi, vlažnosti, brzini strujanja zraka, tlaku itd. Nazivamo ih još i vanjskim uvjetima. Važno je poznavati vanjske uvjete sušenja budući kod nekih materijala može doći do pretjeranog sušenja i naglog skupljanja materijala što dovodi do njegovog pucanja ili deformacije. Naime, naglo površinsko isparavanje nakon uklanjanja površinske slobodne vlage dovodi do velikih gradijenata vlage iz unutrašnjosti materijala prema njegovoj površini. U tim se slučajevima površinsko isparavanje mora usporiti, a to se postiže povećanjem relativne vlažnosti zraka. Prijenos vlage iz unutrašnjosti materijala na površinu pod kontrolom je unutarnjih uvjeta tj. ovisi o fizikalnim svojstvima materijala, temperaturi materijala i sadržaju vlage materijala. Uslijed razvijanja temperaturnog gradijenta unutar materijala, vlaga isparava sa površine. Zbog toga dolazi do kretanja vlage iz unutrašnjosti materijala prema površini, a može se odvijati kapilarnim ili difuzijskim mehanizmom ili njihovom kombinacijom.

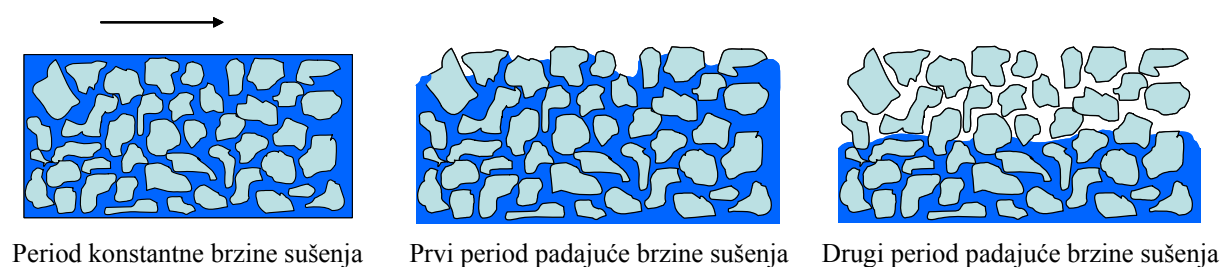
2.1. Kinetika sušenja

Kinetika sušenja opisuje promjenu sadržaja vlage i temperature materijala tijekom sušenja. Tijek sušenja definiran je vrstom i svojstvima materijala, vrsti prisutne vlage (slobodna, vezana), odabranim načinom i uvjetima sušenja^{/1-4/}.



Slika 2: Grafički prikaz ovisnosti sadržaja vlage i temperature materijala o vremenu

Na gore prikazanim grafovima može se uočiti nekoliko perioda zagrijavanja vlažnog materijala (A-B, B-C, C-D i D-E).

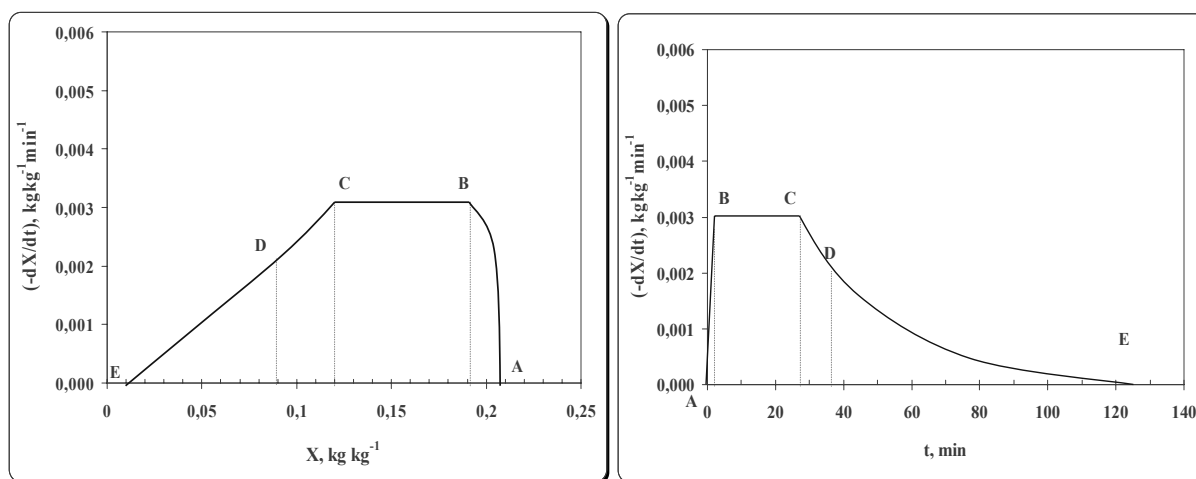


Slika 3.: Stanje materijala tijekom pojedinih perioda sušenja

Početak zagrijavanja vlažnog materijala karakterizira prvi period (A-B), tj. period stabilizacije. U tom periodu ishlapljuje vrlo mala količina vlage prisutna na površini materijala, a temperatura površine materijala (tanak sloj vlage koja prekriva cijelu izloženu

površinu) dostiže temperaturu mokrog termometra zraka. Zatim slijedi period konstantne brzine sušenja kojeg karakterizira linearno smanjivanje sadržaja vlage materijala. Taj period traje dokle god je brzina kojom se vlaga dovodi na površinu iz unutrašnjosti materijala do površine materijala dovoljno velika da je cijela površina materijala prekrivene vlagom (slika 3.). Točka C odgovara kritičnom sadržaju vlage nakon čega slijedi period padajuće brzine sušenja. Kritični sadržaj vlage ovisi o brzini sušenja, debljini materijala i promjeru pora materijala. Što je veća brzina sušenja i promjer pora, a manja debljina materijala to će i vrijednost kritičnog sadržaja vlage biti veća.

Kod nehigroskopnih materijala period padajuće brzine sušenja završava sa potpuno suhim materijalom (sva je prisutna vlaga slobodna). Higroskopni se materijali mogu potpuno osušiti jedino ako zrak ne sadrži vlagu, što u praksi nije nikada slučaj, tako da se kod njih pojavljuje i drugi period padajuće brzine sušenja, koji traje do postizanja ravnoteže^[2].



Slika 4.: Grafički prikaz ovisnosti brzine sušenja o vremenu i sadržaju vlage

Sušenje se prikazuje i krivuljama koje daju ovisnost brzine sušenja o vremenu i sadržaju vlage (slika 4.). Periodi karakteristični za ove krivulje analogni su onima koju daju ovisnost sadržaja vlage o vremenu i temperaturi.

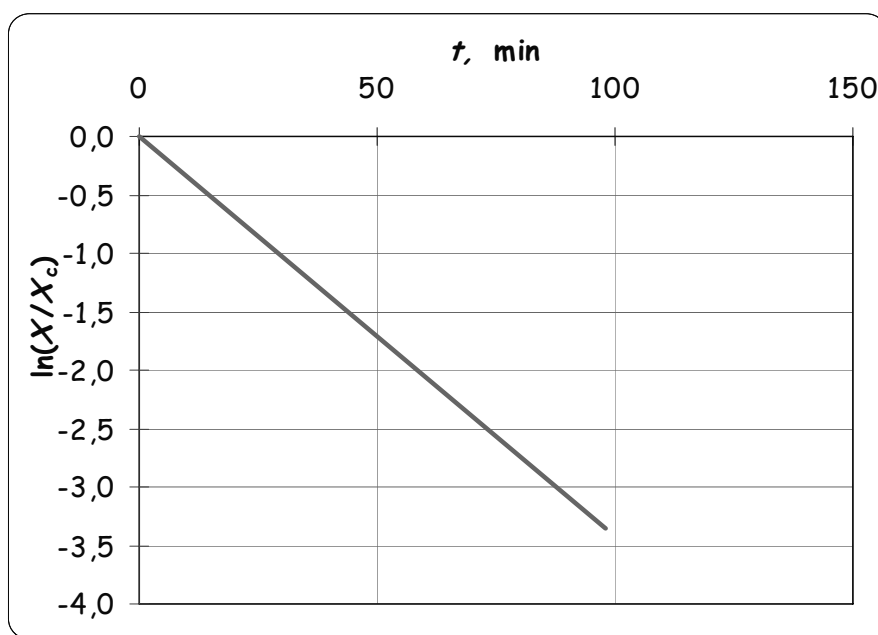
Ukoliko je početni sadržaj vlage materijala X_0 manji od kritičnog sadržaja vlage X_{kr} , tada ne postoji period konstantne brzine sušenja.

2.1.1. Mehanizmi prijenosa vlage

Dva su osnovna mehanizma kojima se vlaga može prenositi unutar materijala, kapilarni tok i difuzija. Značajan faktor koji definira kontrolirajući mehanizam je veličina pora.

Ako je promjer pora veći od 10^{-7} m, vlaga će se kretati kapilarnim mehanizmom, dok će se kroz sitnije pore kretati difuzijskim mehanizmom^{/5/}.

Kada je eksperimentalno određena kinetička krivulja sušenja, odnosno kada je poznat kritični sadržaj vlage materijala u danim uvjetima sušenja, može se na relativno jednostavan način odrediti koji je od ta dva mehanizma odgovoran za prijenos vlage iz unutrašnjosti prema površini materijala. Crtanjem ovisnosti neostvarene promjene sadržaja vlage u ovisnosti o vremenu dobiva se pravac iz čijeg se nagiba onda može odrediti da li je dominantan kapilarni i difuzijski mehanizam^{/5/}.



Slika 5.: Određivanje mehanizma prijenosa vlage

Kako je mehanizam isparavanja vlage kod kapilarnog toka isti kao tijekom perioda konstantne brzine sušenja, na brzinu isparavanja utječu isti parametri (brzina strujanja zraka, temperatura, relativna vlažnost). Jednadžba koja opisuje brzinu sušenja je:

$$R = -\frac{m_{sm}}{A} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (1)$$

ovdje je R brzina sušenja u $\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$, m_{sm} , masa suhog materijala, A , površina ishlapljivanja/isparavanja.

Kako se brzina mijenja linearno sa sadržajem vlage:

$$R = R_c \cdot \frac{X - X_{eq}}{X_c - X_{eq}} \quad (2)$$

Ako se za količinu suhog materijala napiše da je jednaka:

$$m_{sm} = x \cdot A \cdot \rho, \quad (3)$$

može se za vrijeme sušenja napisati:

$$t = \frac{x \cdot \rho \cdot X_c}{R_c} \cdot \ln \left(\frac{X_c - X_{eq}}{X - X_{eq}} \right) \quad (4)$$

odnosno, dobiva se pravac iz čijeg se nagiba može izračunati brzina sušenja

$$\ln \left(\frac{X - X_{eq}}{X_c - X_{eq}} \right) = -\frac{R_c}{x \cdot \rho \cdot X_c} \cdot t \quad (5)$$

Ako brzina sušenja određena na taj način odgovara eksperimentalno određenoj, tada je tok vlage kroz unutrašnjost materijala pod kontrolom kapilarnog mehanizma^{/5/}.

Ukoliko vrijednost procijenjene brzine sušenja ne odgovara eksperimentalno određenoj, tada je proces sušenja u periodu padajuće brzine sušenja pod kontrolom difuzije, te se iz nagiba pravca izračuna vrijednost efektivnog difuzijskog koeficijenta. Pri tome se koristi II Fickov zakon:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{eff} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad (6)$$

2.1.2. Matematički modeli

Modeliranje procesa sušenja je vrlo složen zadatak, jer je potrebno poznavati velik broj parametara. Isto tako, vrlo je važno obratiti pažnju na količinu energije koja se troši tokom procesa, s ciljem da se na što ekonomičniji način dobije što kvalitetniji proizvod. Zato je bitno pravilno odabrati parametre procesa, jer oni mogu uvelike pojednostaviti modeliranje procesa i smanjiti proizvodne zahtjeve, a samim time i potrošnju energije potrebne za sam proces. Poznavanje geometrijskih karakteristika materijala (veličina čestica i raspodjela

veličina čestica, raspodjela veličina pora, oblik čestica) je od velike važnosti, a posebice je važno poznavanje prijenosnih svojstava materijala. Za proces prijenosa tvari bitni parametri su: efektivni difuzijski koeficijent, koeficijent prijenosa tvari i konstanta sušenja, a nužno je i poznavanje promjene njihovih svojstava tijekom sušenja. Također je bitno odabrati određeni tip sušionika, poznavati njegovu geometriju i način zagrijavanja. U ovom radu pratio se isključivo proces prijenosa tvari, odnosno promjena sadržaja vlage s vremenom.^{/2,11/}

U tablici 1. dan je prikaz modela koji se najčešće koriste za opis kinetike sušenja.

Matematički model	
$\frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \psi = \frac{8}{\pi^2} \cdot e^{-\frac{\pi^2}{4 \cdot x} \cdot D_{ef} \cdot t}$	II Fickov zakon
$\psi = A_0 \cdot e^{-k_0 \cdot t}$	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

Tablica 1. Matematički modeli koji se najčešće koriste za opis kinetike sušenja

Najčešće korištene jednadžbe su Lewis-ova i Page-ova. Lewisova jednadžba pretpostavlja da je brzina sušenja proporcionalna razlici stvarnog srednjeg sadržaja vlage materijala i ravnotežne vrijednosti sadržaja vlage u danim procesnim uvjetima. Page modificira Lewisovu jednadžbu i uvodi empirijski parametar, n. Uvođenjem tog parametra kao eksponent na vrijeme, postigao je bolje slaganje eksperimentalnih i računskih podataka.

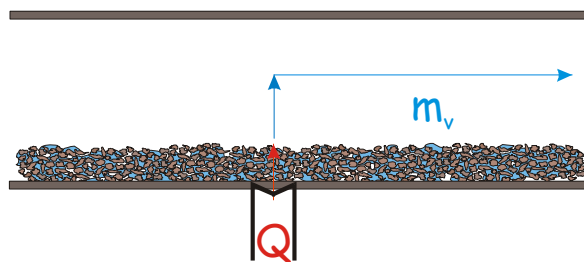
Za opis kinetike vakuum sušenja u ovom radu odabran je dvoparametarski eksponencijalni Page-ov model za koji se pokazalo da uspješno opisuje kinetiku sušenja različitih materijala u različitim procesnim uvjetima.

$$\frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = e^{-k \cdot t^n} \quad (7)$$

2.2. Metoda vakuum sušenja

Vakuom sušenje ili sušenje pod sniženim tlakom je pogodna metoda za sušenje materijala osjetljivih na visoke temperature ili materijale sklone oksidaciji, te u slučajevima kada je materijal jako skup i ima ga u malim količinama pa nije poželjan njegov gubitak (npr. u farmaceutskoj industriji). Smanjenjem tlaka smanjuje se vrelište vlage u krutini, a time se smanjuje brzina štetnih procesa kao što je kemijska razgradnja u prisutnosti većeg sadržaja kisika. Kod vakuum sušenja, sniženjem tlaka, smanjuje se vrelište vode znatno ispod 100 °C /10,12/ .

U vakuum sušioniku vakuum se može postići upotrebom mehaničkog kompresora, vakuum pumpe, strujom vode ili pare (vakuum sisaljkom). Važno je da se vodena para ili druge isparljive komponente u materijalu kondenziraju da bi se mogao održavati stalni vakuum unutar komore. Toplina se vlažnom materijalu dovodi kroz ogrijevnu površinu koja može biti mirujuća ili pokretna. Isparena vlaga odvodi se iz sušionika pomoću inertnog plina (zrak) koji služi kao nosioc vlage. Takvi sušionici obično se sastoje od zatvorene, najčešće čelične komore, a mogu sadržavati i posebno postavljene police unutar sušionika za što više nosača uzoraka. Nedostatak im je što nisu pogodni za sušenje pri jako niskim temperaturama, te se ne preporuča sušenje ispod 40 °C . Nisu prikladni ni za sušenje toksičnih materijala zbog opasnosti koje bi se mogle javiti pri punjenju i pražnjenju uređaja. Što se tiče toplinske djelotvornosti, povoljniji su od konvekcijskih. /2,11/



Slika 6: Vakuum sušenje

Prednosti vakuum sušenja:

- vlaga se uklanja pri niskim temperaturama, čime se smanjuje mogućnost termičke razgradnje produkta
- jednostavno se dobiva sterilni osušeni proizvod u jediničnim pakiranjima (ampule, bočice,...)

dok se nedostaci očituju kroz dugotrajni proces, visoku potrošnju energije i skupu opremu.

U vakuum sušioniku prijenos topline odvija se zračenjem i eventualno kondukcijom kada se materijal nalazi na toplinski vodljivoj podlozi. Pri razmatranju prijenosa topline zračenjem treba uzeti u obzir energiju koju tijelo zrači i koju apsorbira, te rezultatni toplinski tok dobiti kao razliku tih dvaju tokova. Pri tom će razlika energije ovisiti o svojstvima tijela i njegove okoline, međusobnom položaju i površini pojedinih tijela.

Slijedeće pretpostavke omogućavaju proračun toplinske bilance u vakuum sušioniku: ^{/8/}

- toplina od zida komore do uzorka prenosi se samo radijacijom u vakuumom, a prijenos topline kondukcijom je zanemariv;
- unutar tankog uzorka koji se suši nema temperaturnog gradijenta, ni gradijenta sadržaja vlage;
- zbog male debljine nosača uzorka i njegove dobre vodljivosti, ne postoji temperaturni gradijent unutar nosača, tako da se pretpostavlja da je na istoj temperaturi kao i uzorak;
- dovedena toplina se koristi za zagrijavanje uzorka i isparavanje vode u njemu, dok se apsorpcijska toplina može zanemariti.

Toplinska bilanca može se pisati:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_{rad} = \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_{acc} + \left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)_{isp} \quad (8)$$

Za vrijeme sušenja toplina se prenosi jednoliko na nosač i uzorak i njihova temperatura se konstantno povećava, dok površina stjenke komore koje zrače imaju stalnu temperaturu.

Sadržaj vlage se konstantno smanjuje od početka do kraja procesa. Količina vode u vremenu t izračunava se prema izrazu:

$$m_v = X(t) * m_{sm} \quad (9)$$

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Svrha istraživanja

Pentaeritritol dobiven kristalizacijom nužno je isprati otopinom koja će spriječiti aglomeriranje nastalih kristala. Sušenje pentaeritritola provedeno je uklanjanjem etanola zaostalog nakon ispiranja, odnosno sušenog pentaeritritola iz kojeg se uklanjala zasićena vodena otopina zaostala nakon provedbe kristalizacije.

Svrha ovog rada je odrediti utjecaj vanjskih parametara, temperature i tlaka, na kinetiku vakuum sušenja, te izračunati maksimalnu brzinu sušenja i efektivni difuzijski koeficijent za dani materijal. Vakuum sušenje provodi se na temperaturama zraka od 40, 50 i 60°C, te na tlakovima od 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 i 1 bar.

Dobiveni eksperimentalni podaci prikazati će se eksponencijalnim dvoparametarskim modelom (*Page*-ovim modelom), a njegove parametre, k i n , maksimalnu brzinu sušenja R_{\max} , te vrijednosti efektivnog difuzijskog koeficijenta, D_{eff} je potrebno dovesti u vezu s procesnim uvjetima.

3.2. Materijal

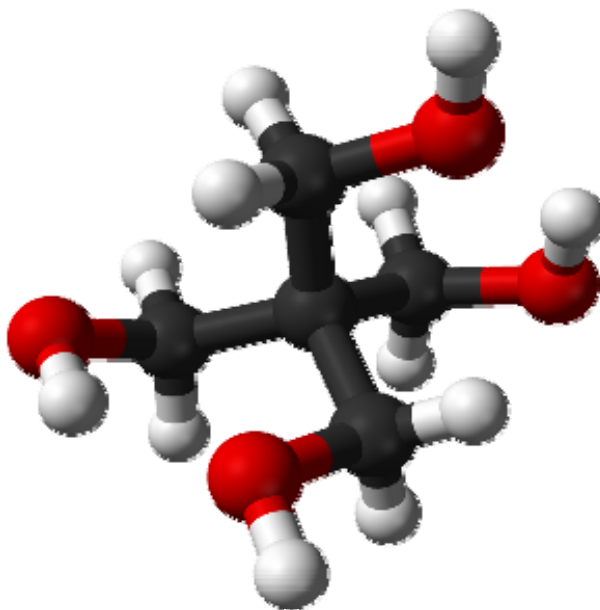
Mjerenja su provedena na industrijski sintetiziranom pentaeritritolu, slijedećih karakteristika:

bruto formula: $C_5H_{12}O_4$
molna masa: 136.15 g/mol
talište: 255-259 °C

Fizikalne karakteristike:

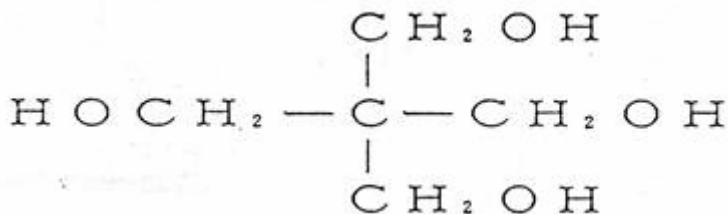
- bijeli, kristalni prašak bez mirisa
- topiv u vodi, slabo topiv u alkoholu, te netopiv u benzenu i kloroformu na sobnoj temperaturi
- nehigroskopan, praktički nehlapljiv i stabilan na zraku

3.2.1. Sastav i svojstva pentaeritritola

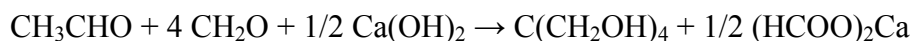


Pentaeritritol se primjenjuje pod slijedećim nazivima: 2,2-Bis(Hydroxymethyl)-1,3-Propanediol, Tetramethylolmethane, Tetrahydroxymethylmethane, PE, Tetrakis (Hydroxymethyl)Methane, Monopentaerythritol

Može se prikazati slijedećom strukturnom formulom:



Pentaeritritol (PE) se dobiva reakcijom acetaldehida i formaldehida u vodenoj otopini kalcijevog hidroksida:



Upotrebljava se u proizvodnji podnih obloga, boja, lakova, ljepila, smola, uljnih estera, jer pokazuju dobra svojstva otpuštanja otapala, nepropusnosti za vodu i alkalije, stabilnost i sposobnosti podmazivanja na visokim i niskim temperaturama, te brzo sušenje.

3.2.2. Određivanje topljivosti pentaeritritola

Miješanjem čvrste tvari s otapalom u kojem dolazi do djelomičnog ili potpunog otapanja nastaju otopine. Ovisno o svojstvima tvari otapala, te o temperaturi otopine, u određenom će se otapalu otopiti neka količina čvrste tvari. U pravilu se tvar otapa u otapalu koje je kemijski slično toj tvari, tj. nepolarni se spojevi otapaju u neasociranim, a polarni u asociranim kapljevinama.

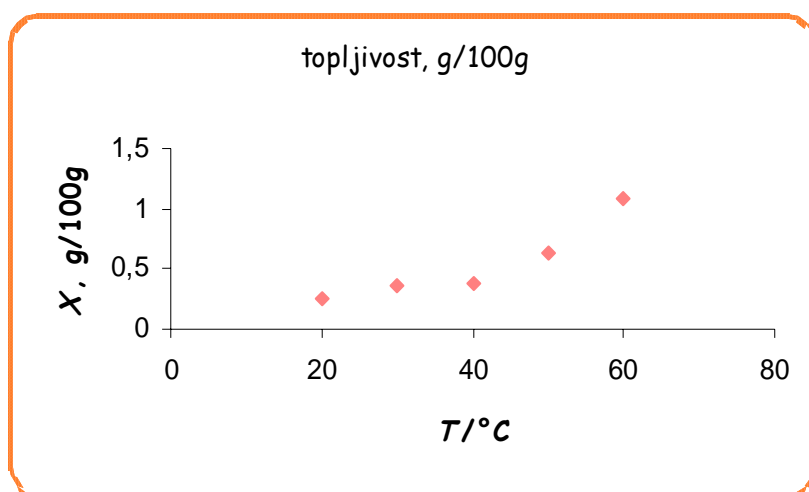
Najčešće korišteno otapalo je voda čije molekule, zbog svog dipolarnog svojstva okruže molekule ionskih spojeva, te nastaje ion-dipolna veza koja smanjuje međusobno privlačenje suprotno nabijenih iona.

Kod organskih nepolarnih spojeva u pravilu neće doći do otapanja, iako pojedini radikali ionskog tipa mogu težiti djelomičnom otapanju, a to ovisi o čvrstoći veze ovih radikala i osnovne molekule.

Ispitivanje topljivosti

Uzorak pentaeritritola osušen je do suhog na 105° C do konstantne mase. Točna odvaga uzorka, 4-5 grama pomiješana se sa 120 ml etanola i zagrijava uz miješanje na 20, 40, 50 i 60° C oko sat vremena. Talog je odekantiran i ponovo sušen na 105° C do konstantne mase. Iz razlike masa prije i nakon zagrijavanja u etanolu i volumena etanola izračunata je topljivost pentaeritritola.

Isti postupak je ponovljen uz aceton kao otapalo.



Slika 7. grafički prikaz ovisnosti topljivosti pentaeritritola u etanolu i temperature

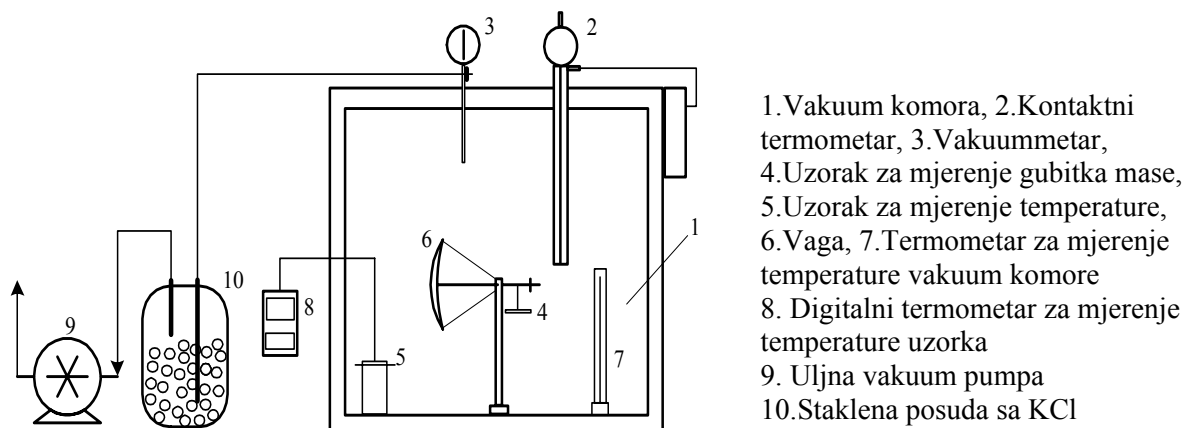
Ustanovljeno je da u istraženom temperaturnom području topljivost ne prelazi 1 % što omogućava korištenje etanola za ispiranje dobivenog pentaeritritola nakon kristalizacije.

3.3. Priprema uzorka

Suhi uzorak pentaeritritola je pripremljen dodatkom etanola do postizanja određene vlažnosti. Dobro je izmješan i čuvan u zatvorenoj posudi do trenutka sušenja. Neposredno pred sušenje se odvaže točno 10 grama tako pripremljenog uzorka na nosaču za mjerenje gubitka mase i isto toliko na drugom nosaču za mjerenje temperature. Isti postupak se ponovi za zasićenu otopinu pentaeritritola.

3.4. Uređaj za sušenje

Pokusi vakuum sušenja provedeni su u laboratorijskom vakuum sušioniku prikazanom na slici 8. Sušionik se sastoji od vakuum komore grijane električnom strujom i vage za mjerenje gubitka mase uzorka. Pomoću kontaktnog termometra izabere se radna temperatura, a vakuum pumpom radni tlak. Na pliticu od nehrđajućeg čelika na jedan krak vage postavi se uzorak u prethodno zagrijan i termostatirani sušionik. Zatvaranjem komore za sušenje uključi se vakuum pumpa i započne sa očitavanjem gubitka mase uzorka u strogo sefiniranim vremenskim intervalima sve do potpunog prestanka gubitka mase vlažnog materijala.



Slika 8: vakuom sušionik

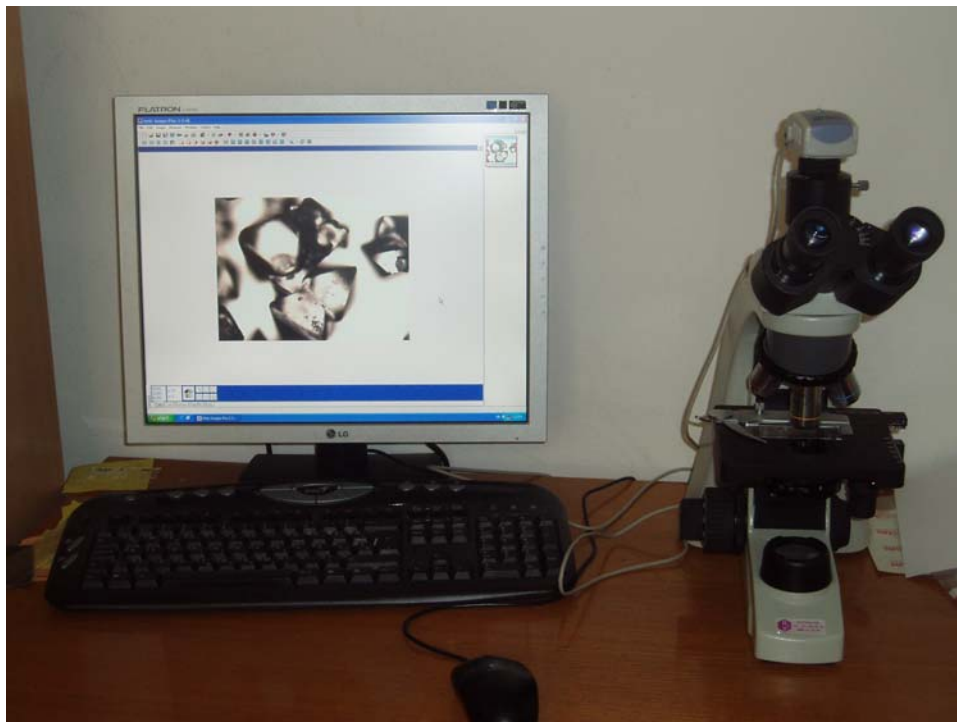
Metoda rada^{8/}:

Na pliticu od nehrđajućeg čelika na jedan krak vage se postavi uzorak pentaeritritola (I) u prethodno zagrijani i termostatirani sušionik. Zatvaranjem komore za sušenje uključuje se vakuom pumpa i započne s očitavanjem gubitka mase pentaeritritola sve do potpunog prestanka gubitka mase vlažnog materijala. Na taj se način neprekidno mjeri masa uzorka koji se suši, temperatura uzorka i temperatura vakuom komore.

Ekspirimenti su provedeni kod $T=40^{\circ}\text{C}$, $T=50^{\circ}\text{C}$ i $T=60^{\circ}\text{C}$ i $p=0,1$ bar, $p=0,2$ bar, $p=0,3$ bar, $p=0,4$ bar i $p=1$ bar

Dimenzije nosača uzorka su: 5×5 mm, a debljina uzorka je 2 mm.

Oblik dobivenih kristala i rast kristala ispitan je pomoću svjetlosnog mikroskopa *MOTIC BA200*. Uzorci su fotografirani samo u svrhu karakterizacije materijala, te se neće ići u dublju analizu oblika čestica.



Slika 9. Svjetlosni mikroskop (MOTIC BA200)

3.5. Određivanje raspodjele veličina pora

Raspodjela veličina pora uzorka pentaeritrola određena je pomoću uređaja *ASAP 2000*. Određivanje strukture pora i njihove raspodjele temelji se na *BET* (Brunauer, Emmett, Teller) metodi^{/13/}, koja polazi od pretpostavke da su sve pore cilindričnog oblika. Mjeri se volumen plina, u ovom slučaju dušika, adsorbiranog u porama u ovisnosti o parcijalnom tlaku pri konstantnoj temperaturi. Kako su u stvarnim sustavima pore rijetko idealnog cilindričnog oblika, promjer pora se izražava ekvivalentnim promjerom iz volumena plina, V , i površine

pora, A , prema: $d_{ekv} = 4 \cdot \frac{V}{A}$

Na temelju dobivenih rezultata može se izračunati raspodjela veličina pora prema:

$Q_3(x) = \frac{\Delta V}{\Delta x}$, gdje je $Q_3(x)$ kumulativni udio veličine pora manjih od x .

Iz podataka o raspodjeli veličina pora može se odrediti udio pojedine veličine pora i njihova srednja veličina, te količina mikropora, što može onda pokazati da li je proces pod kontrolom vanjskih ili unutrašnjih uvjeta prijenosa.^{/4/}



Slika 10. *ASAP 2000* (Zavod za mehaničko i toplinsko procesno inženjerstvo, FKIT-a)

4. REZULTATI

Mjerni podaci promjene mase vlažnog uzorka o vremenu trajanja procesa su prevedeni u ovisnost normiranog sadržaja vlage materijala s vremenom sušenja. Dobiveni rezultati su aproksimirani *Page*-ovim dvoparametarskim modelom kako bi se pronašla zavisnost o procesnim uvjetima. Isto tako je prikazana ovisnost brzine sušenja o vremenu sušenja.

Rezultati se mogu podijeliti u 3 osnovne skupine:

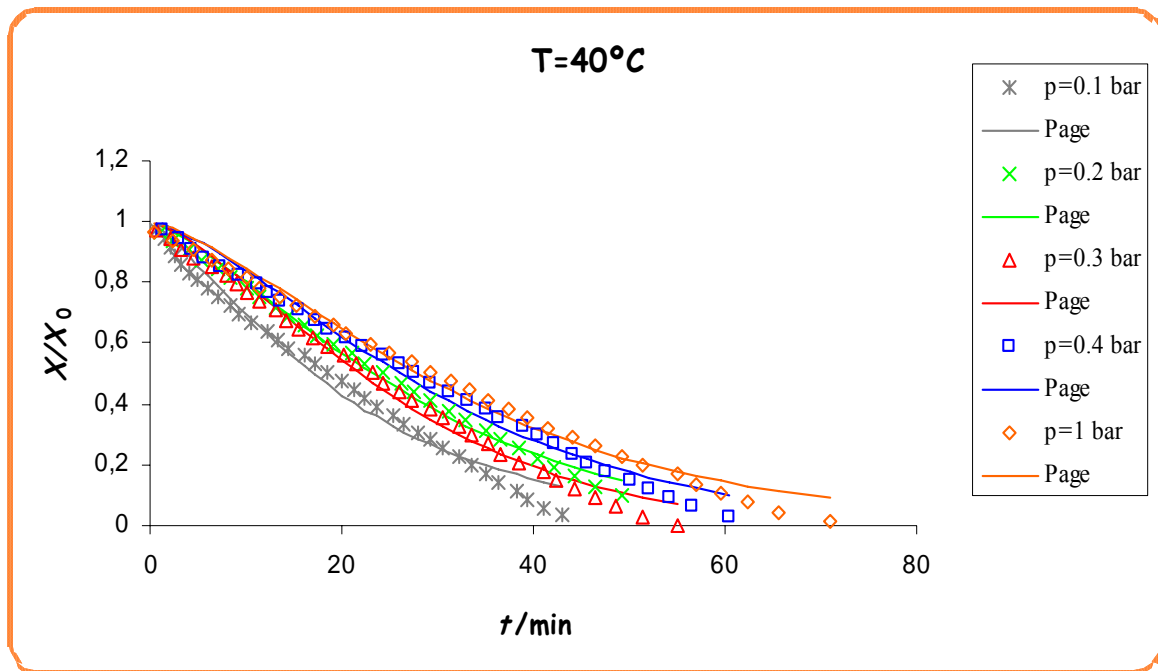
1. kinetičke krivulje sušenja za vakuum sušenje pentaeritritola (uklanjanje etanola i vode), aproksimirane *Page*-ovim modelom
2. utvrđivanje ovisnosti parametara *Page*-ovog modela uvjetima provedbe procesa sušenja
3. određivanje mehanizma sušenja u padajućem periodu, te određivanje efektivnog difuzijskog koeficijenta i usporedba dobivenih vrijednosti za sve provedene eksperimente

4.1. Kinetičke krivulje sušenja za vakuum sušenje pentaeritritola

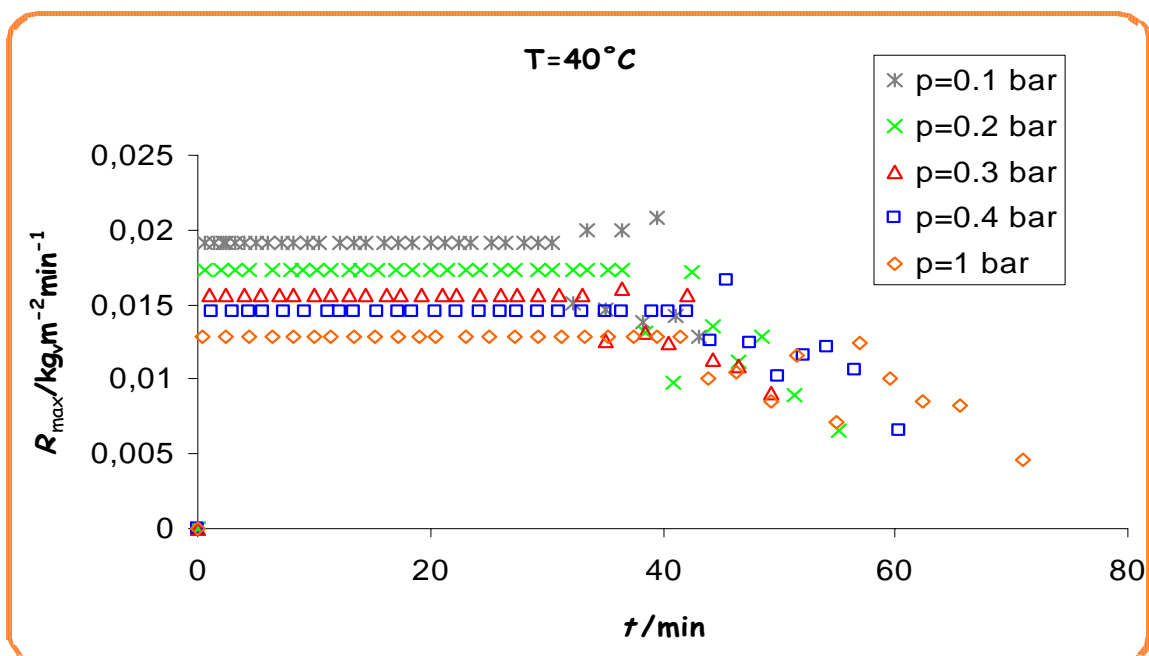
Grafički prikazi vremenske ovisnosti promjene normiranog sadržaja vlage dani su na slikama 11.,13.,15. i 17.

Na slikama 12.,14.,16. i 18. su dani grafički prikazi ovisnosti brzine isparavanja o vremenu sušenja.

U tablici 2. dani su parametri *Page*-ovog modela; k i n , te maksimalna brzina sušenja, R_{\max} za vakuum sušenje pentaeritritola pri 40°C (uklanjanje etanola). Isti podaci su prikazani u tablicama 3. i 4. za uzorke iste geometrije, pri temperaturama od 50 i 60°C, te u tablici 5. pri 60°C (uklanjanje vode).



Slika 11. grafički prikaz promjena sadržaja vlage s vremenom kod 40° C, te primjenjivost Page-ovog modela u ovisnosti normiranog sadržaja vlage o vremenu; etanol

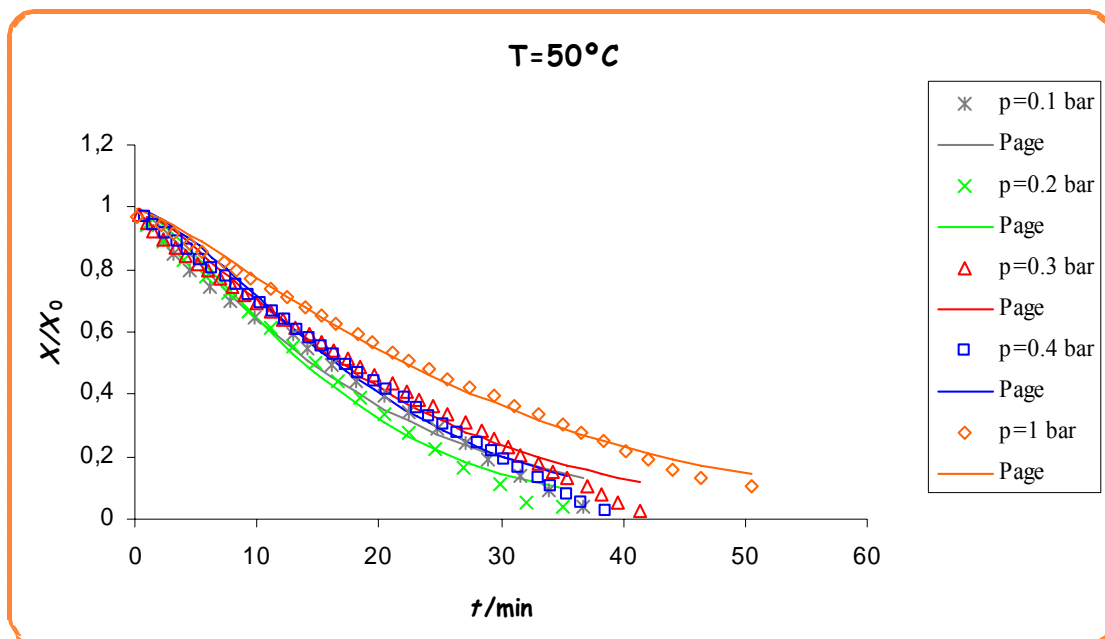


Slika 12: grafički prikaz ovisnosti brzine isparavanja o vremenu sušenja pri 40°C; utjecaj tlaka; etanol

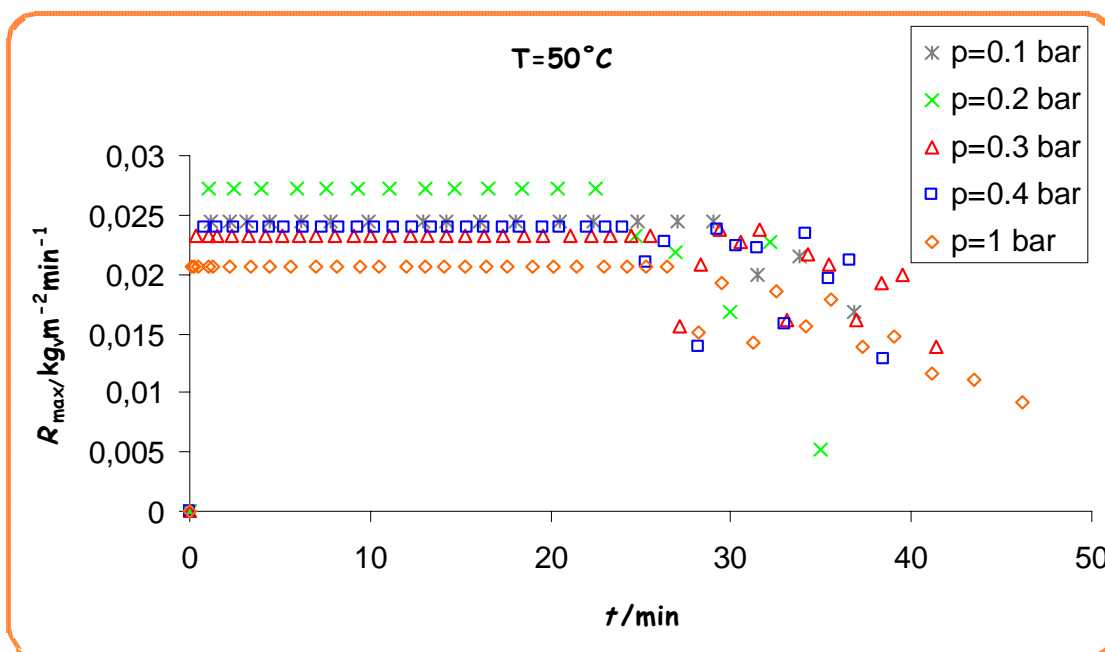
Tablica 2.

Parametri aproksimacijskog modela k , n i R_{max} za vakuum sušenje pentaeritritola uklonjenog u etanolu pri 40°C

p, bar	0,1	0,2	0,3	0,4	1
$k \cdot 10^3$	6,61	8,39	10,09	22,18	6,90
n	1,42	1,43	1,34	1,23	1,39
$R_{max} \cdot 10^3, \text{kg/kg}_{sm} \text{min}$	23,75	22,12	17,31	14,48	12,82



Slika 13: grafički prikaz promjene sadržaja vlage s vremenom kod 50 °C, te primjenjivosti *Page*-ovog modela u ovisnosti normiranog sadržaja vlage o vremenu; etanol

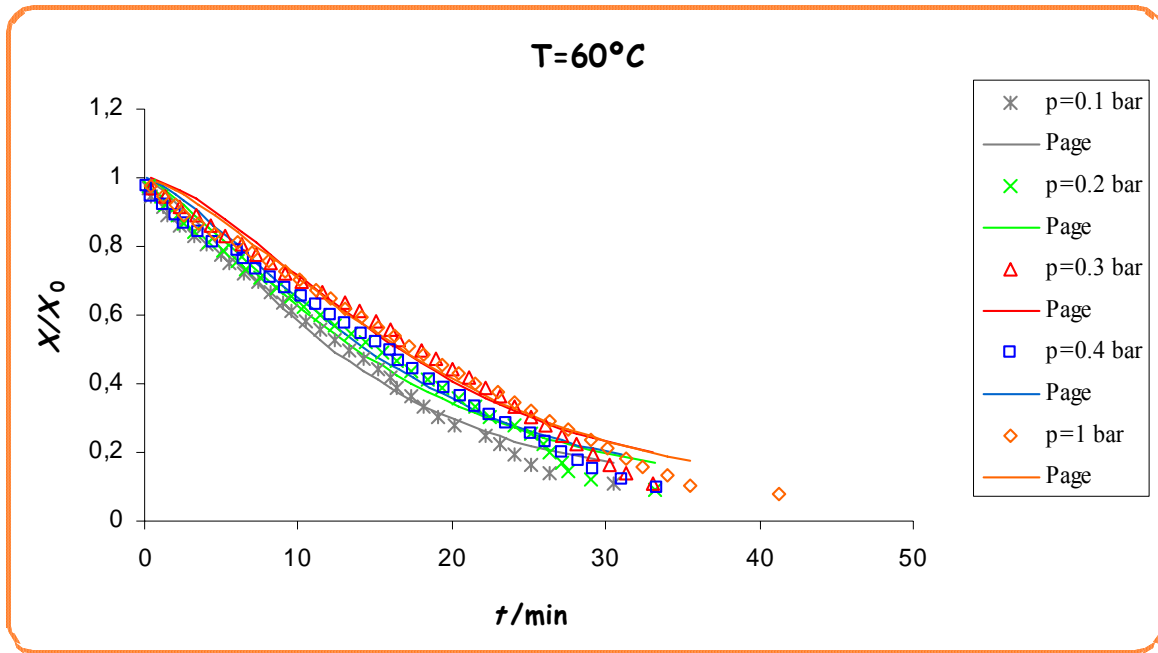


Slika 14 grafički prikaz ovisnosti brzine isparavanja o vremenu sušenja pri 50°C; utjecaj tlaka; etanol

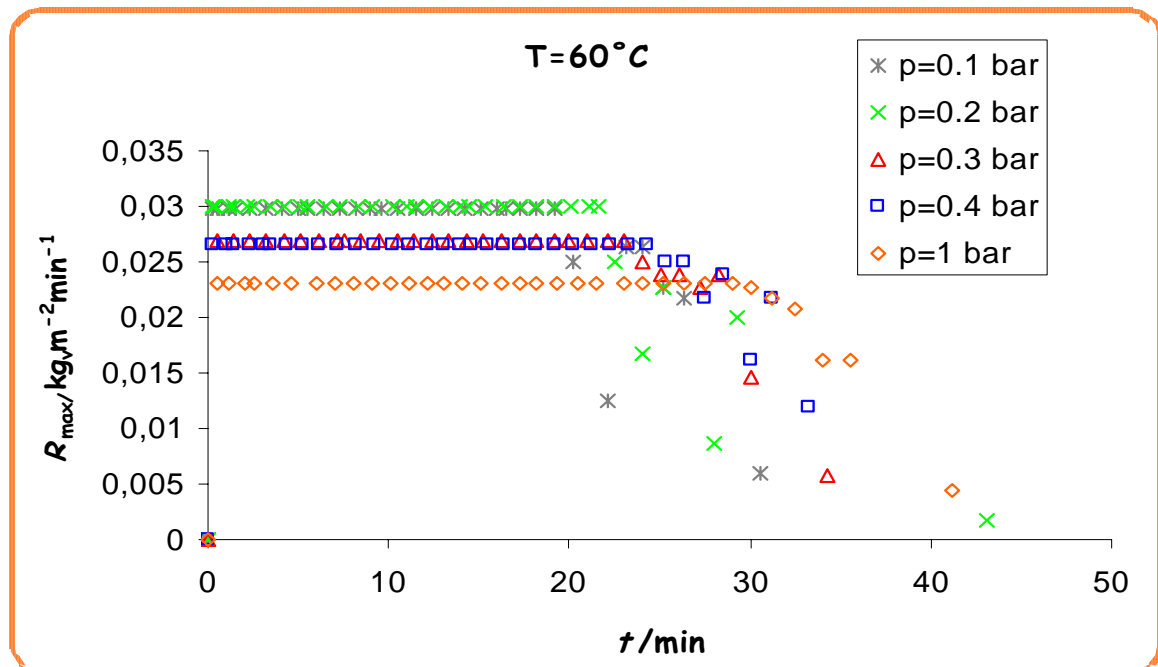
Tablica 3.

Parametri aproksimacijskog modela k , n i R_{max} za vakuum sušenje pentaeritritola uklonjenog u etanolu pri 50°C

p, bar	0,1	0,2	0,3	0,4	1
$k \cdot 10^3$	12,67	17,62	17,87	26,93	14,15
n	1,36	1,49	1,24	1,29	1,40
$R_{max} \cdot 10^3, \text{kg/kg}_{sm} \text{min}$	17,87	23,90	23,29	27,25	24,52



Slika 15: grafički prikaz promjene sadržaja vlage s vremenom kod 60° C, te primjenjivosti *Page*-ovog modela u ovisnosti normiranog sadržaja vlage o vremenu; etanol

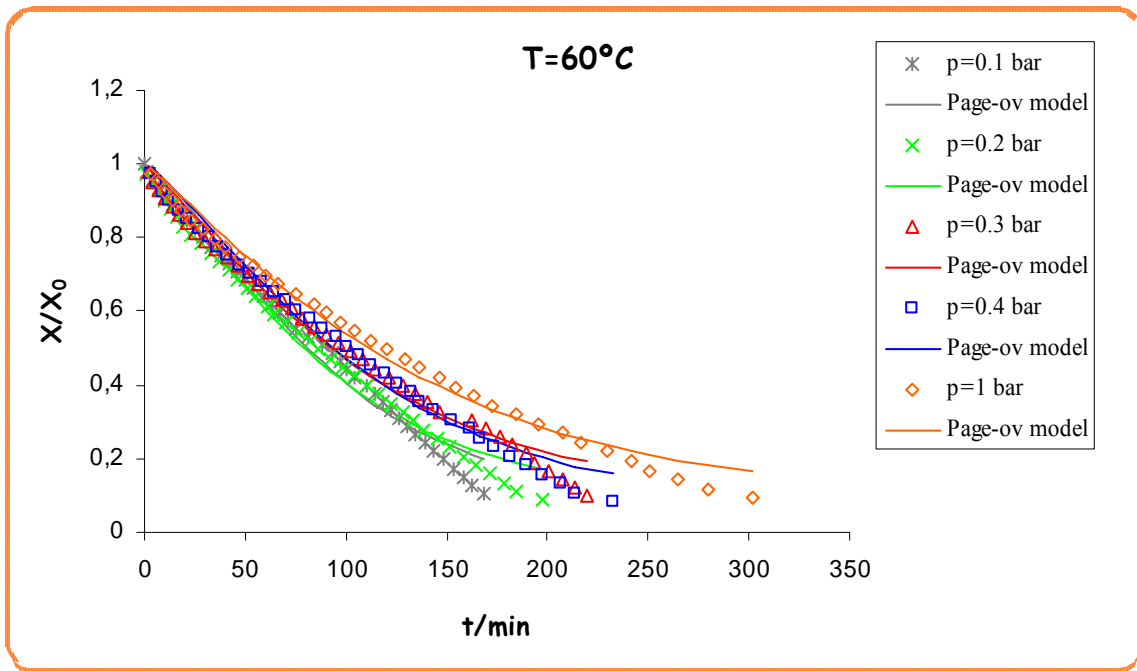


Slika 16: grafički prikaz ovisnosti brzine sušenja o vremenu sušenja pri 60°C; utjecaj tlaka; etanol

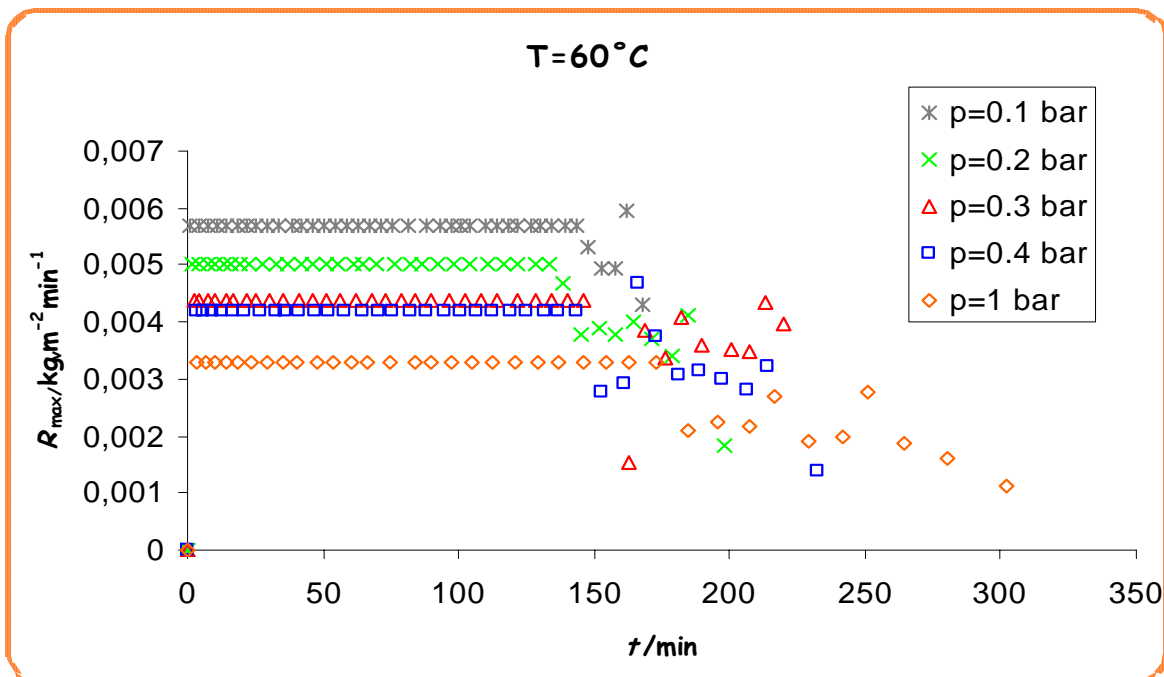
Tablica 4.

Parametri aproksimacijskog modela k , n i R_{max} za vakuum sušenje pentaeritritola uklonjenog u etanolu pri 60°C

p, bar	0,1	0,2	0,3	0,4	1
$k \cdot 10^3$	20,82	14,38	35,23	32,37	15,29
n	1,44	1,31	1,41	1,23	1,26
$R_{max} \cdot 10^3, \text{kg/kg}_{sm} \text{min}$	23,10	26,62	26,90	30,07	29,76



Slika 17: grafički prikaz promjene sadržaja vlage s vremenom kod 60°C, te primjenjivosti Page-ovog modela u ovisnosti normiranog sadržaja vlage o vremenu; voda



Slika 18: grafički prikaz ovisnosti brzine isparavanja o vremenu sušenja pri 60°C; utjecaj tlaka; voda

Tablica 5.

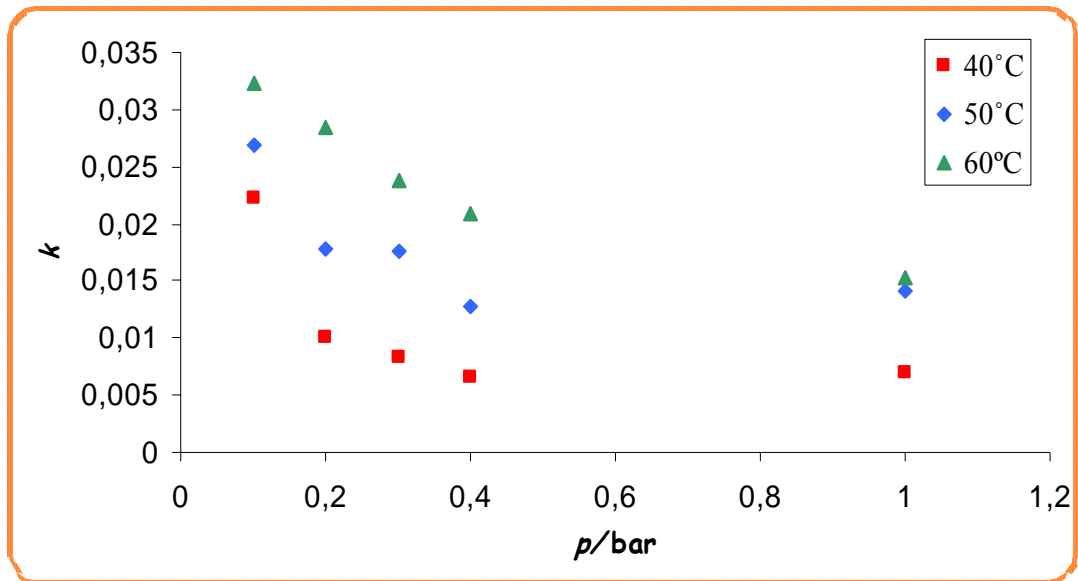
Parametri aproksimacijskog modela k , n i R_{max} za vakuum sušenje pentaeritritola uklonjenog u vodi pri 60°C

p, bar	0,1	0,2	0,3	0,4	1
$k \cdot 10^3$	24,67	37,47	40,64	19,3	34,85
n	1,27	1,19	1,21	1,38	1,15
$R_{max} \cdot 10^3, \text{kg/kg}_{sm} \text{min}$	5,01	3,80	5,03	3,90	3,31

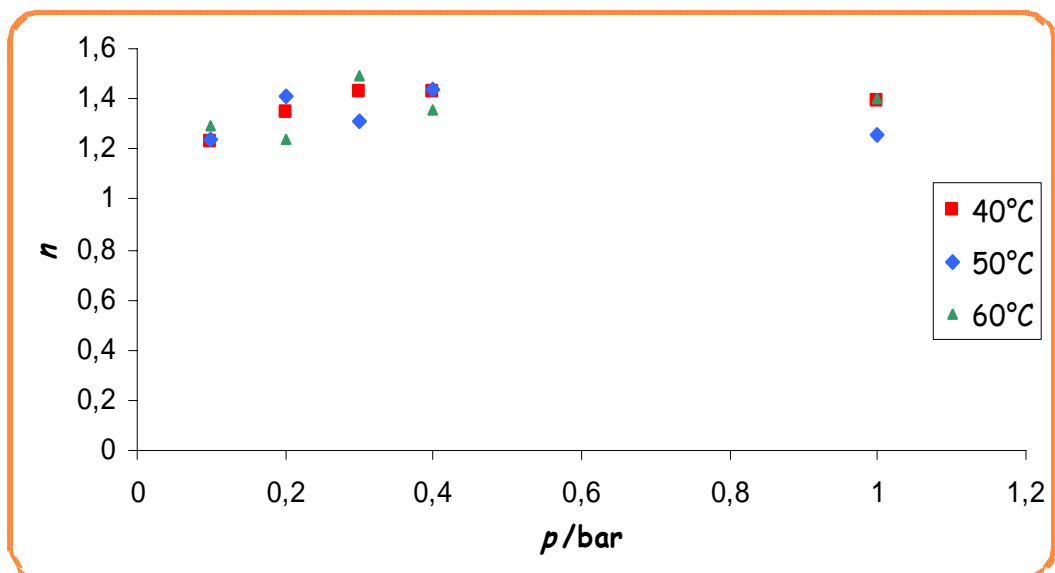
4.2. Utvrđivanje ovisnosti parametara Page-ovog modela o uvjetima provedbe procesa sušenja

Utjecaj procesnih uvjeta na parametre *Page*-ovog modela, k i n , te maksimalne brzine sušenja prikazani su u ovisnosti o tlaku.

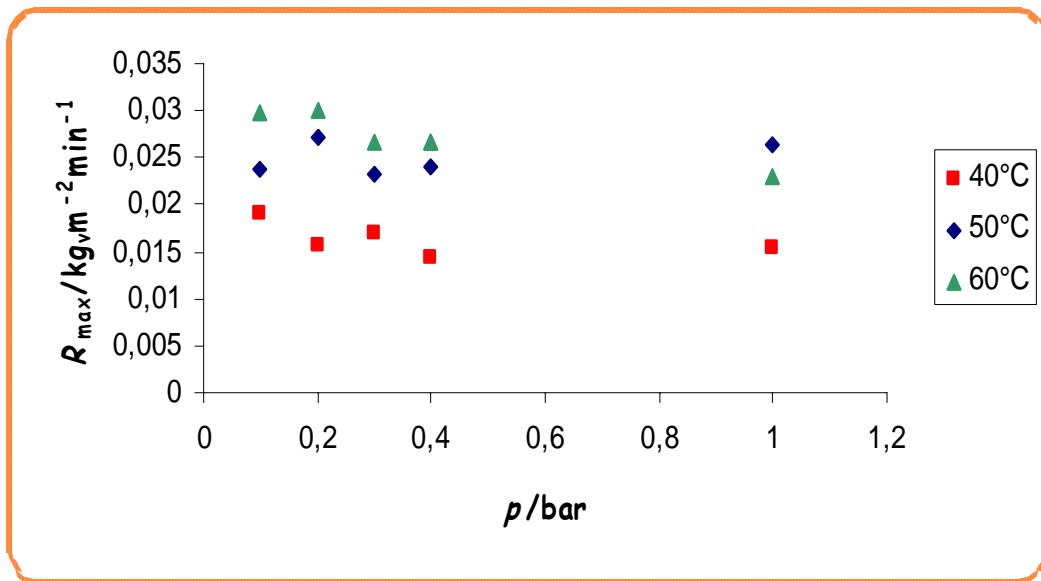
Na slikama 19., 20. i 21. su prikazane navedene ovisnosti pri radnim temperaturama od 40, 50 i 60° C (uklanjanje etanola), a na slikama 22. i 23. pri radnoj temperaturi od 60° C (uklanjanje vode).



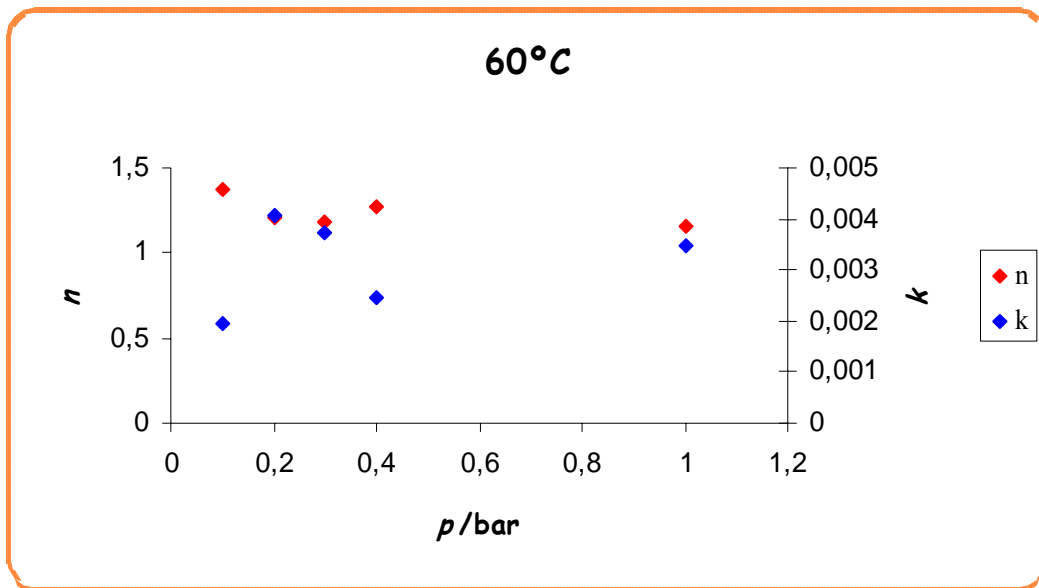
Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti parametra k Page-ovog modela o tlaku pri radnim temperaturama; etanol



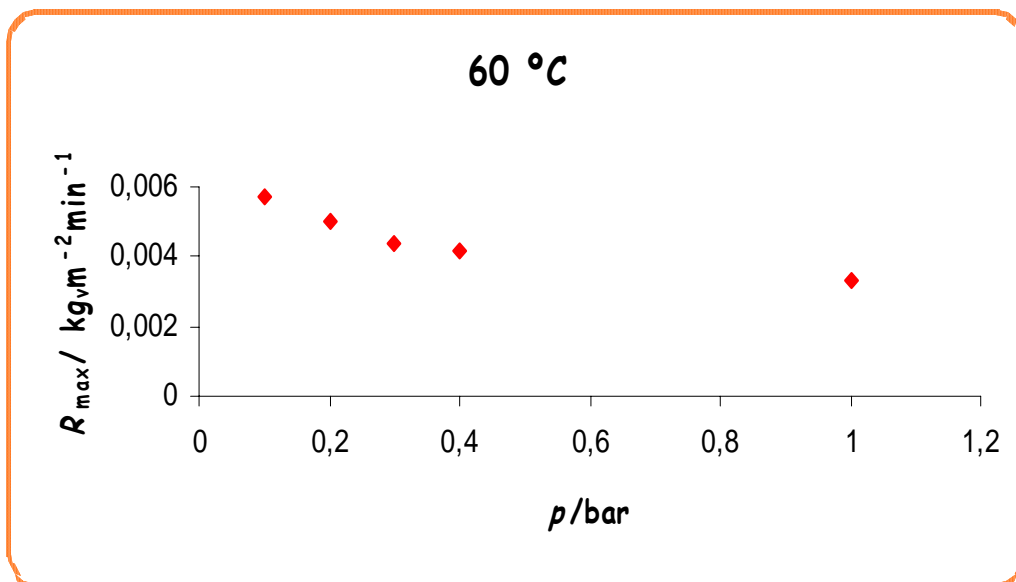
Slika 20. Grafički prikaz ovisnosti parametra n Page-ovog modela o tlaku pri radnim temperaturama; etanol



Slika 21. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne brzine sušenja, R o tlaku pri radnim temperaturama; etanol



Slika 22. Grafički prikaz ovisnosti parametra k i n Page-ovog modela o tlaku pri radnoj temperaturi; voda



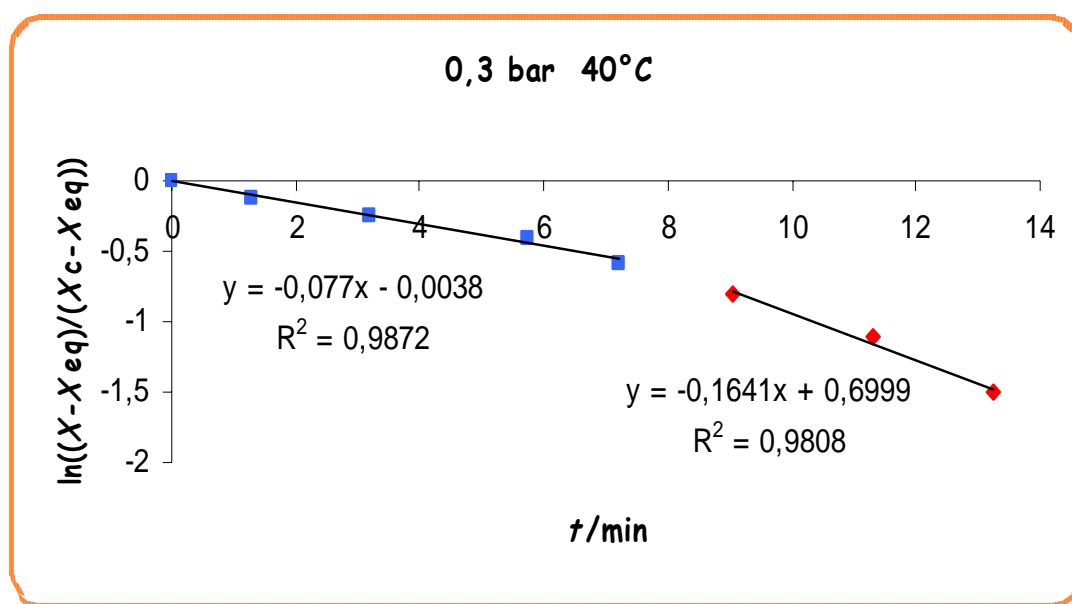
Slika 23. Grafički prikaz ovisnosti maksimalne brzine sušenja, R o tlaku pri radnoj temperaturi; voda

4.3. Određivanje mehanizma sušenja, efektivnog difuzijskog koeficijenta i usporedba dobivenih vrijednosti za sve provedene eksperimente

Na slici 24. je prikazana grafička metoda određivanja efektivnog difuzijskog koeficijenta za vakuum sušenje pentaeritritola. Postupak njegovog izračunavanja opisan je u poglavlju 2.2.1.

U tablicama 6 od 9. su prikazane izračunate vrijednosti efektivnih difuzijskih koeficijenata za vakuum sušenje pentaeritritola, za sve uvjete provedbe procesa. Dane su i vrijednosti odstupanja po kojima se može pretpostaviti o kojem se mehanizmu prijenosa vlage radi. Kao preduvjet za slaganje računskih i eksperimentalnih vrijednosti uzeto je odstupanje do 25 %.

Vrijednosti koje ulaze u taj interval govore da se radi o kapilarnom mehanizmu, dok su veća odstupanja znak da postoji difuzijski mehanizam ili pak njihova kombinacija.



Slika 24. Određivanje efektivnog difuzijskog koeficijenta za vakuum sušenje pentaeritritola

Iz jednadžbi dobivenih pravaca, iz nagiba se izračuna efektivni difuzijski koeficijent:

$$\text{nagib} = \frac{\pi^2 \cdot D_{\text{eff}}}{4 \cdot x^2}$$

Tablica 6.

Izračunate srednje vrijednosti efektivnog difuzijskog koeficijenta za vakuum sušenje pentaeritritola pri radnoj temperaturi od 40 °C; etanol

p, bar	0.1	0.2	0.3	0.4	1
$R_I/\text{kg}_v\text{m}^{-2}\text{min}^{-1}$	0,024	0,022	0,017	0,014	0,013
$R_{II}/\text{kg}_v\text{m}^{-2}\text{min}^{-1}$	0,013	0,019	0,017	0,019	0,027
odstupanje, %	3,33	23,33	0,94	-16,41	11,44

R_I – eksperimentalno određena brzina isparavanja iz perida konstantne brzine sušenja

R_{II} – računski određena brzina isparavanja iz I. padajućeg perioda brzine sušenja

Tablica 7.

Izračunate srednje vrijednosti efektivnog difuzijskog koeficijenta za vakuum sušenje pentaeritritola pri radnoj temperaturi od 50 °C; etanol

p, bar	0.1	0.2	0.3	0.4	1
$R_I/\text{kg}_v\text{m}^{-2}\text{min}^{-1}$	0,025	0,027	0,023	0,024	0,018
$R_{II}/\text{kg}_v\text{m}^{-2}\text{min}^{-1}$	0,107	0,036	0,029	0,023	0,021
odstupanje, %	77,76	24,19	19,22	-2,55	14,11

Tablica 8.

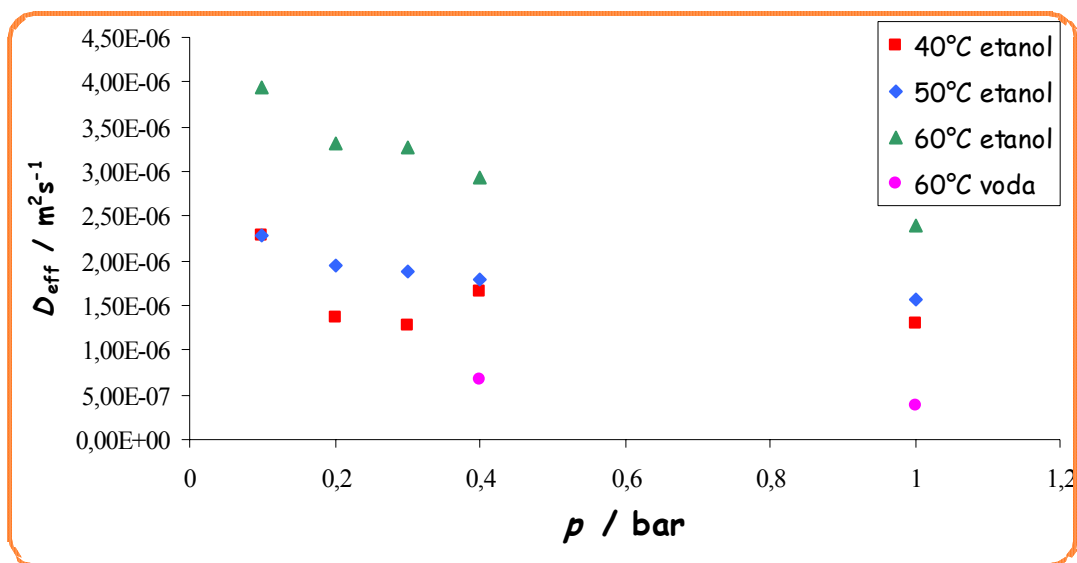
Izračunate srednje vrijednosti efektivnog difuzijskog koeficijenta za vakuum sušenje pentaeritritola pri radnoj temperaturi od 60 °C; etanol

p, bar	0.1	0.2	0.3	0.4	1
$R_I/\text{kg}_v\text{m}^{-2}\text{min}^{-1}$	0,035	0,033	0,035	0,035	0,023
$R_{II}/\text{kg}_v\text{m}^{-2}\text{min}^{-1}$	0,030	0,030	0,027	0,027	0,023
odstupanje, %	15,64	9,63	24,14	23,43	0,76

Tablica 9.

Izračunate srednje vrijednosti efektivnog difuzijskog koeficijenta za vakuum sušenje pentaeritritola pri radnoj temperaturi od 60 °C; voda

p/,bar	0.4	1
$R_I/\text{kg}_v\text{m}^{-2}\text{min}^{-1}$	0,005	0,004
$R_{II}/\text{kg}_v\text{m}^{-2}\text{min}^{-1}$	0,004	0,003
odstupanje,%	16,70	15,14

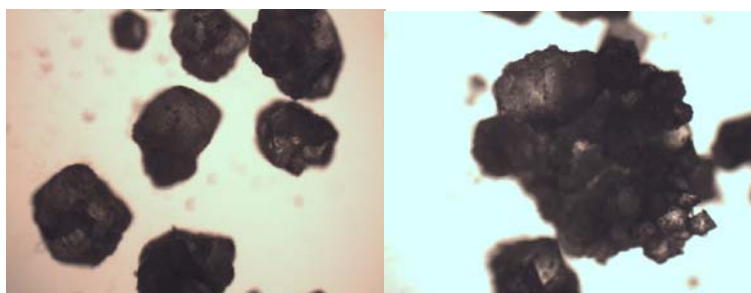


Slika 25. grafički prikaz ovisnosti efektivnog difuzijskog koeficijenta o tlaku

5. RASPRAVA

Ispitana je kinetika sušenja pentaeritritola dobivenog procesom kristalizacije u laboratorijskom vakuum sušioniku, pri različitim uvjetima provedbe procesa.

Nakon procesa kristalizacije, iz dobivenih kristala je potrebno ispirati suvišak otapala što će spriječiti sljepljivanje kristala. Nađeno je da ispiranje etanolom sprječava nastajanje aglomerata nakon procesa kristalizacije pentaeritritola iz vodene otopine (slika 26), a ispitana topljivost pentaeritritola u etanolu iako se povećava s povećanjem temperature (slika 1), ne prelazi 1%.



a) kristali ispirani etanolom b) kristali iz zasićene otopine

Slika 26. Slika kristala na svjetlosnom mikroskopu uvećanja 40 puta

Početni udio etanola u materijalu bio je između 30 i 40 %, a vode od 24,8 do 28 %; masa vlažnog materijala koji je sušen bila je 10,00 g pri svim mjerenjima. Vakuum sušenje je provedeno pri tlakovima od: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 i 1 bar. Kod uklanjanja etanola sušenje je provođeno na tri temperature: 40 °C, 50°C i 60° C, a kod uklanjanja vode iz materijala samo na temperaturi 60°C. (zbog više temperature vrelišta vode proces uklanjanja vode pri nižim temperaturama je izrazito spor).

Na temelju eksperimentalno dobivenih podataka promjene mase vlažnog materijala tijekom procesa sušenja, izračunate su vrijednosti sadržaja vlage $X(t)$ materijala, te su prikazane u ovisnosti o vremenu sušenja za sve procesne uvjete (slike 11.,13.,15. i 17.). Ovisnost sadržaja vlage o vremenu je dana u normiranom obliku zbog točnije i lakše usporedbe, budući da je došlo do manjih odstupanja kod početnog sadržaja vlage.

Na istim slikama je uočljivo da se trajanje procesa skraćuje sniženjem tlaka, a krivulje sušenja su strmije. Dobiveni rezultati su korelirani *Page*-ovim dvoparametarskim modelom (jednadžba 7). Za najviše tlakove kod svih temperatura uočava se da *Page*-ov model najviše

odstupa od eksperimentalnih podataka. Sniženje tlaka skraćuje ukupno vrijeme trajanja procesa, ali i udio padajuće brzine sušenja što dovodi do odstupanja korištenog modela. *Page*-ov model najlošije opisuje proces sušenja koji se odvija pri 0,1 bar i 60°C, jer je to najintenzivniji proces koji se odvija pod kontrolom vanjskih uvjeta.

Proces trajanja sušenja je znatno kraći pri uklanjanju etanola što se može objasniti činjenicom da je etanol hlapljiviji od vode i stoga brže isparava na istim temperaturama i tlakovima.

Unatoč tome, *Page*-ov model loše opisuje krivulje sušenja za vodu. Ovisnost $X(t)$ osobito pri nižim tlakovima je linearna u cijelom području što eksponencijalna funkcija loše opisuje. Dakle u cijelom periodu proces je pod kontrolom vanjskih uvjeta, odnosno brzina dovođenja vlage iz unutrašnjosti materijala prema njegovoj površini je proces o kojem ne ovisi ukupna brzina sušenja. Padajući period uočava se samo za tlakove 0,4 odnosno 1 bar.

Na slikama 12.,14.,16. i 18. su grafički prikazane ovisnosti maksimalne brzine isparavanja o vremenu sušenja. Najveće brzine sušenja postižu se pri nižim tlakovima i višim temperaturama. Naime, pri nižim tlakovima otapalo isparava na nižoj temperaturi. Vrijeme postizanja kritičnog sadržaja vlage, kao i trajanje procesa, povećava se sa smanjenjem brzine sušenja.

U tablicama 2 do 5 dane su izračunate vrijednosti parametara *Page*-ovog modela (k i n), kao i maksimalna brzina isparavanja etanola, odnosno vode. Parametri aproksimacijskog modela; k i n te maksimalna brzina isparavanja R_{\max} dovedeni su u vezu s uvjetima provedbe procesa.

Slika 19. prikazuje ovisnost parametra k s tlakom za sve temperature. Parametar k eksponencijalno raste smanjenjem tlaka i za sve temperature pokazuje isti trend. Povećanjem temperature parametar k se povećava. Može se reći i da uvjeti koji ubrzavaju proces sušenja daju veće vrijednosti parametra k .

Utjecaj procesnih uvjeta na parametar *Page*-ovog modela n je prikazan na slici 20. Vrijednosti parametra n se kreću u intervalu 1,23 – 1,49. Ne nalazi se bitan utjecaj promjene procesnih uvjeta na parametar n .^{/9/}

Na slici. 22. prikazana je promjena parametara *Page*-ovog modela s promjenom tlaka pri temperaturi 60°C. Parametar k , nema logičan trend porasta s promjenom tlaka, ali to je očekivano budući da *Page*-ova jednadžba ne opisuje uspješno krivulje sušenja pri uklanjanju

vode. Parametar n poprima slične vrijednosti kao i kod uklanjanja etanola i ne ovisi o vlazi koja se uklanja iz uzorka, nego o vrsti sušionika.^{/9/}

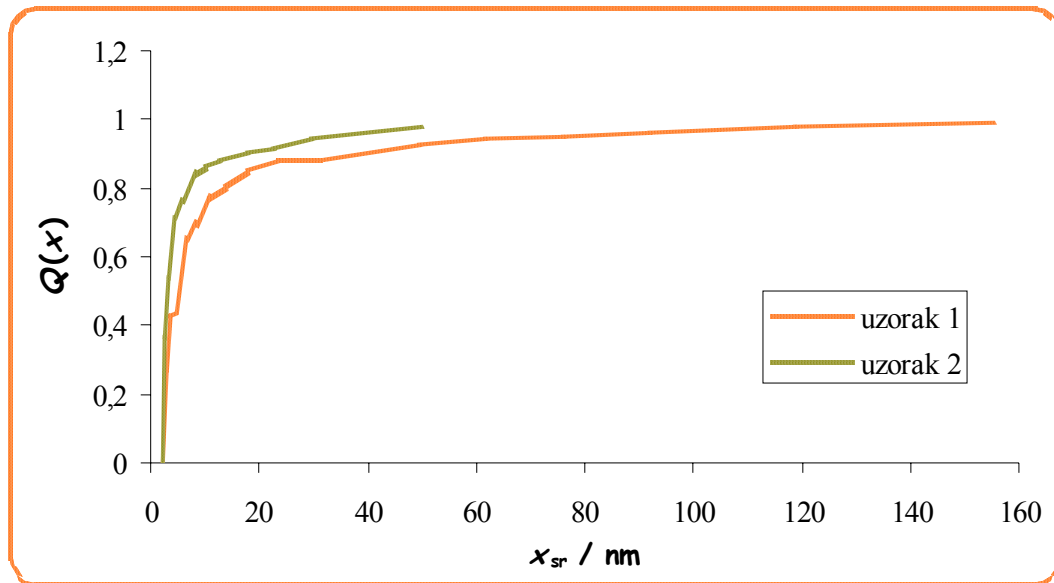
Maksimalna brzina isparavanja određena je iz perioda konstantne brzine sušenja prema jednadžbi 1.

Slika 21. prikazuje ovisnost eksperimentalno dobivene maksimalne brzine isparavanja o tlaku za sve procesne uvjete pri isparavanju etanola iz materijala. Na grafičkom prikazu se vidi očekivani trend, povećanje temperature i sniženje tlaka povećava maksimalnu brzinu isparavanja. Slika 23. prikazuje promjenu ovisnosti maksimalne brzine isparavanja o tlaku za proces uklanjanja vode iz materijala, uočava se isti trend kao i za uklanjanje etanola.

Na slici 24. prikazan je način određivanja mehanizma prijenosa vlage iz materijala. Uočljivo je da se padajući period brzine sušenja sastoji od dva dijela (postoji promjena nagiba pravca). Računski dobivene brzine sušenja, R_{II} određuju su iz nagiba prvog pravca prema jednadžbi 5, a zatim uspoređuju s eksperimentalno dobivenim vrijednostima brzine isparavanja vlage, R_I . Ukoliko se vrijednosti poklapaju (kao preduvjet za slaganje računskih i eksperimentalnih vrijednosti uzeto je odstupanje do 25 %) radi se o kapilarnom mehanizmu prijenosa vlage.

Tablice 6 do 9. prikazuju izračunate, R_{II} i eksperimentalno dobivene vrijednosti brzine isparavanja vlage, R_I . Gotovo za sve provedene eksperimente, utvrđeno je postojanje kapilarnog mehanizma u prvom padajućem dijelu brzine sušenja.

Tome u prilog ide raspodjela veličina pora određena *BET* metodom na uređaju *ASAP 2000*. Naime, raspodjela veličina pora (za dva uzorka) prikazana je na slici 27. i kreće se u rasponu veličina pora 2,2 do 160 nm, u jednom slučaju, dok kod drugog uzorka veličina pora je u području: 2,1 do 50 nm. Granična veličina pora koja određuje mehanizam kretanja vlage kroz pore je 100 nm. Kako se ovdje radi upravo o graničnim vrijednostima veličina pora, uzorkovanje materijala može odrediti postojanje kapilarnog toka kretanja vlage kroz unutrašnjost materijala.



Slika 27. Prikaz raspodjele veličine pora dobivene na uređaju *ASAP 2000* za dva uzorka

Za drugi dio padajuće brzine sušenja određeni su efektivni difuzijski koeficijenti za sve provedene eksperimente (osim kod uklanjanja vode iz uzorka pri tlakovima 0,3; 0,2; 0,1 kada ne postoji padajući period). Promjena efektivnog difuzijskog koeficijenta s promjenom procesnih uvjeta prikazana je na slici 25. Efektivni difuzijski koeficijent raste s intenzifikacijom procesa sušenja; povećava se s smanjenjem tlaka i povećanjem temperature. Dobivene vrijednosti efektivnog difuzijskog koeficijenta za vodu niže su od vrijednosti koeficijenata dobivenih za etanol (proces uklanjanja vode iz uzorka je znatno sporiji zbog više temperature vrelišta vode).

6. ZAKLJUČAK

- ✓ Ispitana je kinetika sušenja (uklanjanje etanola i vodene otopine) pentaeritritola u laboratorijskom vakuum sušioniku za različite uvjete provedbe procesa
- ✓ Nađeno je da topljivost pentaeritritola u etanolu ne prelazi 1%, te da ispiranje pentaeritritola etanolom sprječava sljepljivanje kristala nakon procesa kristalizacije iz vodene otopine
- ✓ Kinetičke krivulje sušenja pokazuju očekivane trendove s obzirom na uvjete provedbe procesa. Povećanjem temperature i smanjenjem tlaka kraće je vrijeme trajanja procesa, a veća brzina sušenja.
- ✓ Dobiveni rezultati su korelirani *Page*-ovim dvoparametarskim modelom. *Page*-ov model ne opisuje uspješno krivulje sušenja koje nemaju padajući period brzine sušenja (uklanjanje vode).
- ✓ Parametar k eksponencijalno raste smanjenjem tlaka i za sve temperature pokazuje isti trend. Povećanjem temperature parametar k se povećava. Uvjeti koji ubrzavaju proces sušenja daju veće vrijednosti parametra k .
- ✓ Ne nalazi se bitan utjecaj promjene procesnih uvjeta na parametar n , te se zaključuje da n ne ovisi o vrsti vlage koja se uklanja.
- ✓ Gotovo za sve provedene eksperimente (kod uklanjanja etanola), utvrđeno je postojanje dva padajuća dijela brzine sušenja. U prvom dijelu utvrđeno je postojanje kapilarnog mehanizma uklanjanja vlage, dok je u drugom dijelu prisutan difuzijski mehanizam.
- ✓ Za drugi dio padajuće brzine sušenja određeni su efektivni difuzijski koeficijenti. Efektivni difuzijski koeficijent raste s intenzifikacijom procesa sušenja.

7. LITERATURA

1. J.D.Seader, E.J.Henley, Separation Process Principles, John Wiley&Sons, Inc., Danvers, 2006.
2. A.S.Mujumdar, Handbook of Industrial Drying, Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
3. A.S.Mujumdar, Mujumdars' Practical Guide to Industrial Drying; Principles, Equipmena and New Developments, Exergex Co., Monteral, 2000.
4. C.J.Geankoplis, Trasnport Processes and Unit Operations, Allyn and Bacon, Inc., Boston, 1978.
5. R.H.Perry, C.H.Chilton, Chemical Engineers handbook, McGraw Hill, New York, 1973.
6. G. Popović at all, Hemijsko inženjerstvo, Rad, Beograd, 1987, 510-530
7. H.A. Steinherz, Handbook of High Vacuum Engineering, Chapman& Hall, Ltd, London, 1963
8. D. Skansi, S. Tomas, I. Pudić, A. Arapović, The Influence of Pressure and Temperature on the Kinetics of Vacuum Drying of Ketoprofen, Drying Tehnology, 15 (5) (1997) 1617-1631
9. Jasna Prlić Kardum, Aleksandra Sander, Darko Skansi, Comparison of Convective, vacuum and Microwave Drying of Chlorpropamide, Drying Tehnology, 19 (1) (2001) 167-183
10. A.G.Hill, Drying System and Equipment, Theory and Calculations, Chem. Eng. **19**, 1967.
11. G.Nonhebel, A.A.H. Moss ,Drying of solids in the chemical industry, Butterworth & CO, London ,1971.
12. E.U. Schlunder, Design of contact dryers for free flowing solids loaded with solvent mixtures, Chemie Ingenier Technik, Weinheim, **65** (2) 174, 1993.
13. S.Lowel, J.E.Shields, Powder Surface Area and Porosity, Chapman&Hall, London, 1991.

7. SIMBOLI

A	– površina, m^2
dX/dt	– brzina sušenja, $kg_v \cdot kg_{sm}^{-1}$
d_{ekv}	- ekvivalentni promjer, m
D_{eff}	– efektivni difuzijski koeficijent, $m^2 \cdot s^{-1}$
k	– parametar <i>Page</i> -ovog modela
n	- parametar <i>Page</i> -ovog modela
m	– masa, kg
p	– tlak, Pa
R	– brzina isparavanja, $kg_v \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
Q	– brzina prijenosa topline, W
$Q_3(x)$	- kumulativni udio veličine pora manjih od x
t	– vrijeme, s
T	– temperatura, K
V	- volumen, m^3
x	– veličina čestica, m
X	– sadržaj vlage materijala, $kg_v \cdot kg_{sm}^{-1}$
Ψ	- normirani sadržaj vlage
ρ	- gustoća materijala, $kg \cdot m^{-3}$

INDEKSI:

eff	- efektivni
ekv	- ekvivalentni
eq	– ravnotežni
c	– kritični
m	– masa
sm	– suhi materijal
v	– voda
max	- maksimalni

ŽIVOTOPIS

Rođena sam 16. siječnja 1984. godine u Zagrebu. Osnovnu školu pohađala sam u Pregradi (Hrv. Zagorje) do sedmog razreda, a s preseljenjem u Požegu, završila istu 1998.g. i upisala prirodoslovno-matematičku gimnaziju. Gimnaziju sam završila 2002. godine, te iste godine upisala redovni studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. U sedmom semestru opredijelila sam se za smjer materijali (modul silikati) .

Praksu sam odradila u Plivi d.o.o. u pogonu Biosinteza pod mentorstvom dipl.inž. Igora Lisca na izmjeni postupka prekristalizacije sirovog mupirocina.