

Teoria i praktyka procesów ceramicznych – laboratorium

Studia Magisterskie Uzupełniające WIMIC AGH

Ćwiczenie 5

SUSZENIE WYROBÓW CERAMICZNYCH

Zagadnienia do przygotowania:

- rodzaje wody w masach i surowcach ceramicznych
- etapy procesu suszenia
- transport wody w suszonych wyrobach
- kinetyka suszenia
- zasady prawidłowego prowadzenia procesu suszenia
- właściwości czynnika suszącego

Literatura:

- instrukcja do ćwiczenia
- M. Kordek, K. Haberko: „Suszarnie i piece przemysłu ceramicznego”, str.130 - 137

Wstęp

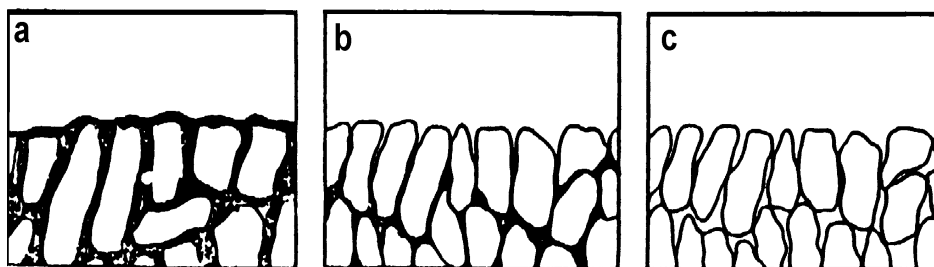
Wykorzystanie mas półplastycznych o wilgotności 10-15 % lub plastycznych o zakresie wilgotności 16-25% do formowania wyrobów ceramicznych powoduje konieczność ich suszenia przed przystąpieniem do procesu konsolidacji wysokotemperaturowej. Celem suszenia jest usunięcie wody z surowego wyrobu drogą parowania w sposób uniemożliwiający deformację i powstawanie pęknięć. Sposób przeprowadzenia suszenia istotnie wpływa na jakość wyrobów i ich właściwości użytkowe. Zagadnienia suszenia dotyczą zarówno tworzyw ceramiki klasycznej wykorzystującej masy zawierające surowce ilaste, jak i tworzyw zaawansowanej ceramiki technicznej: tlenkowej, węglkowej, azotkowej, formowanych np. metodą wtrysku wodnego. Optymalizowanie procesu suszenia staje się kluczowym problemem w przypadku formowania proszków o nanometrycznym rozmiarze cząstek przy zastosowaniu metod wykorzystujących masy o właściwościach plastycznych lub lejnych.

Rodzaje wody w masach ceramicznych

Wodę zawartą w masie plastycznej dzieli się na:

1. wodę swobodną, oddzielającą odsunięte od siebie ziarna materiału,
2. wodę kapilarną, która wypełnia przestrzenie pomiędzy stykającymi się ziarnami,
3. wodę adsorpcyjną - jest ona zaadsorbowana na powierzchni ziaren materiału i pozostaje w układzie po odparowaniu wody swobodnej i kapilarnej. W toku suszenia nie jest ona zwykle w pełni usuwana.

Zmiany zachodzące w materiale podczas suszenia schematycznie ilustruje Rys.1.



Rys.1. Układ materiał ceramiczny - woda; a) obecne są wszystkie trzy rodzaje wody, b) pozostaje woda kapilarna i adsorpcyjna, c) obecna jest tylko woda adsorpcyjna.

Oprócz omówionych wyżej wyróżnia się jeszcze wodę związaną. W jej skład wchodzi woda międzypakietowa i woda wydzielająca się wskutek dehydroksylacji minerałów ilastych i wodorotlenków. Cząstki wody międzypakietowej wchodzi w sposób uporządkowany pomiędzy pakiety niektórych minerałów ilastych, np. montmorylonitu. Usunięcie wody związanej wymaga stosowania wyższych temperatur i ew. dłuższych czasów wygrzewania niż występujące w technice suszarniczej. Dlatego zwykle nie uwzględnia się jej w pojęciu wilgotności materiałów. Ta ostatnia to wyrażony w % udział wody usuwanej z materiału podczas suszenia do stałej masy w temperaturze 105 - 110°C. Udział ten wyraża się względem masy wilgotnej lub suchej. W pierwszym przypadku mówimy o wilgotności względnej (W_w) w drugim o bezwzględnej (W_b). Wzory pozwalające obliczyć wilgotność względną i bezwzględną przedstawiono poniżej.

$$W_b = \frac{m_w - m_s}{m_s} 100 \% ; \quad (1) \quad ; \quad W_w = \frac{m_w - m_s}{m_w} 100 \% \quad (2)$$

gdzie: m_w - masa próbki wilgotnej; m_s - masa próbki suchej.

Znając wilgotność względną można ją przeliczyć na bezwzględną i na odwrót posługując się zależnościami:

$$W_b = \frac{100 \cdot W_w}{100 - W_w}; \quad (3) \quad ; \quad W_w = \frac{100 \cdot W_b}{100 + W_b} \quad (4)$$

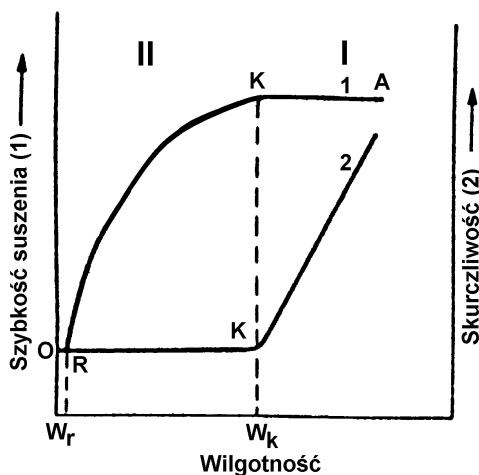
Podział procesu suszenia na okresy

Suszenie prowadzi się w warunkach takich aby woda zawarta w materiale nie osiągnęła punktu wrzenia. Może to bowiem spowodować zniszczenie wyrobu. W pierwszy okresie parowanie zachodzi na powierzchni wyrobu. Ubytek wody z układu jest równoznaczny ze zmniejszaniem się grubości warstwek wody oddzielającej ziarna materiału. W konsekwencji obserwuje się skurcz materiału. W tym okresie suszenia zmniejszenie objętości materiału jest równe objętości odparowanej z niego wody a szybkość odparowania wody z materiału w stałych warunkach suszenia, jest stała i nie zależy od wilgotności suszonego materiału. Wynika to z faktu, iż parowanie odbywa się ze swobodnej powierzchni cieczy i zgodnie ze wzorem wyprowadzonym przez Daltona zależy od ciśnienia pary nasyconej w temperaturze procesu, aktualnego cząstkowego ciśnienia pary w medium suszącym, od ciśnienia barometrycznego i od gradientu ciśnienia cząstkowego pary wodnej w pobliżu powierzchni wyrobu:

$$V = C \frac{p_{\max} - p_p}{p_b} \quad (5)$$

gdzie: p_{\max} - ciśnienie pary nasyconej w temperaturze procesu, p_p - ciśnienie cząstkowe pary wodnej w medium suszącym, p_b - ciśnienie barometryczne, C - stała zależna od prędkości i kierunku przepływu medium suszącego (powietrza) względem wyrobu. Prędkość ta i kierunek wpływają na wspomniany gradient cząstkowej prężności pary.

Opisaną prawidłowość ilustrują wykresy na Rys.2 w części odpowiadającej pierwszemu (I) okresowi suszenia.



Rys.2. Zależność prędkości suszenia (1) i skurczliwości (2) od wilgotności materiału. Na rysunku zaznaczono podział suszenia na okresy (I - II).

Kontynuacja procesu prowadzi do sytuacji kiedy to ziarna materiału zaczynają się stykać. Ich dalsze zbliżanie się nie jest już możliwe; skurcz ustaje. W układzie pozostaje jeszcze wilgotność odpowiadająca wodzie kapilarnej i adsorpcyjnej. Wilgotność w tym stanie układu określa się mianem wilgotności krytycznej (W_k). Dalsze odprowadzanie wody z suszonego materiału nie wywołuje jego skurczu, natomiast szybkość suszenia się obniża (Rys. 2, II okres suszenia). Brak skurczu spowodowany jest wspomnianym wyżej faktem kontaktowania się ziaren materiału, natomiast obniżenie szybkości parowania, w stałych warunkach procesu, ma dwie przyczyny. Cofanie się cieczy w głąb wyrobu (Rys.1b) sprawia, iż powierzchnia cieczy przyjmuje postać menisku wklęsłego. Zgodnie z zależnością podaną przez Kelvina ciśnienie pary nasyconej nad taką powierzchnią jest mniejsze niż nad powierzchnią płaską:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\gamma M}{\rho R T} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (6)$$

gdzie: p - ciśnienie pary nasyconej nad powierzchnią cieczy o promieniach krzywizny r_1 i r_2 , p_0 - ciśnienie pary nasyconej nad płaską powierzchnią cieczy, M - ciężar cząsteczkowy cieczy, γ - napięcie powierzchniowe cieczy, ρ - gęstość cieczy, R - stała gazowa, T - temperatura.

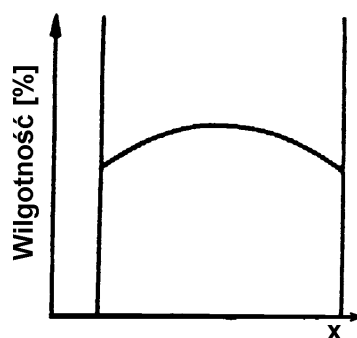
Zatem, odwołując się podanego wcześniej równania Daltona, staje się oczywiste, że szybkość parowania wskutek obniżonej wartości tego ciśnienia (p_{\max}) musi się zmniejszyć.

Przemieszczanie się cieczy w głąb wyrobu wydłuża drogę pary do suszącego medium. Jest to równoznaczne ze zmniejszeniem gradientu prężności cząstkowej pary w kierunku prostopadłym do powierzchni suszonego wyrobu, co stanowi drugi z omówionych czynników spowalniających proces suszenia w drugim jego etapie.

Całkowite usunięcie wody kapilarnej pozostawia wodę zaadsorbowaną na powierzchni ziaren. Jej udział zależy od temperatury, cząstkowej prężności pary w otaczającym środowisku oraz od rozwinięcia powierzchni układu. Jeśli cząstkowa prężność pary nad wyrobem zrówna się z prężnością pary w otaczającym gazie to odpowiadającą temu stanowi wilgotność nazywamy wilgotnością równowagową (W_r). Wyroby wysuszone do wilgotności niższej niż wilgotność równowagowa, charakterystyczna dla parametrów powietrza np.: w hali produkcyjnej, poddane działaniu atmosfery tej hali po pewnym czasie zawsze osiągają wilgotność równowagową. Zatem suszenie poniżej W_r jest przyczyną niepotrzebnych strat energii. Szczególnym przypadkiem wilgotności równowagowej jest wilgotność higroskopijna. Odpowiada ona wilgotności równowagowej materiału umieszczonego w powietrzu o wilgotności względnej $\phi = 100\%$.

Przepływ wody w suszonym materiale

Odparowanie wody z powierzchni suszonego materiału prowadzi do zróżnicowania wilgotności w jego obrębie. Wilgotność w warstwie powierzchniowej jest mniejsza niż we wnętrzu wyrobu. Schematycznie przedstawia to Rys.3



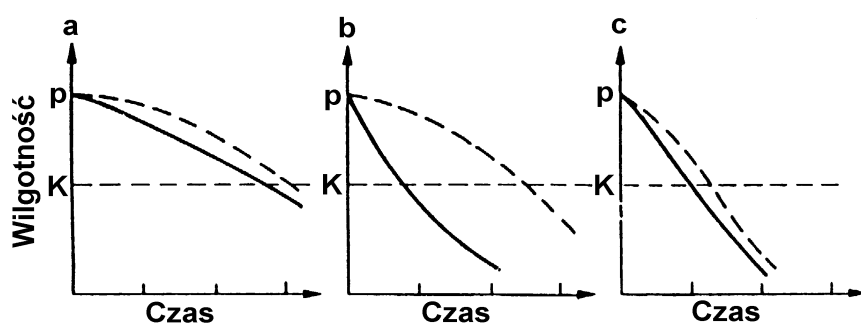
Rys.3. Rozkład wilgotności w dwustronnie suszonej płycie.

Gradient wilgotności $\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)$ wymusza przepływ wody z wnętrza wyrobu do powierzchni.

Zgodnie z pierwszym prawem Ficka wielkość strumienia (J), tj. masa wody przepływającej w jednostce czasu przez jednostkową powierzchnię normalną do kierunku przepływu, dana jest zależnością: $J = -k\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right)$. Ograniczając rozważania tylko do pierwszego okresu suszenia

możemy stwierdzić, że wielkość współczynnika $\langle k \rangle$ zależy od lepkości wody i wielkości kapilar, przez które ona przepływa. Ta ostatnia uwarunkowana jest wielkością ziaren, z których zbudowany jest materiał oraz gęstością ich upakowania. Z kolei lepkość wody zależy od temperatury.

Z Rys.2 wynika, że ubytek wody w pierwszym okresie suszenia wywołuje skurcz materiału. Zróżnicowana wilgotność w suszonym materiale (Rys.3) prowadzi do zróżnicowania skurczu w jego obrębie. W rezultacie pojawiają się naprężenia - rozciągające w warstwach zewnętrznych i ściskające w warstwach wewnętrznych. Te pierwsze mogą wywołać pęknięcie materiału, a w przypadku asymetrycznego suszenia wyrobu, jego deformację. Drogą do zmniejszenia naprężeń jest ograniczenie gradientu wilgotności w materiale. Można to osiągnąć albo poprzez zmniejszenie szybkości odparowania wilgoci z powierzchni wyrobu albo przyspieszając, przy danym gradientie wilgotności, przepływ wody we wnętrzu wyrobu. Pierwszy z tych sposobów jest nieopłacalny, gdyż wydatnie przedłuża czas suszenia. Dlatego powszechnie uciekamy się do zwiększenia strumienia wody w materiale. Jak wspomniano współczynnik $\langle k \rangle$ w równaniu na strumień wzrasta z obniżeniem lepkości wody, która w dużym stopniu zależy od temperatury: spada około czterokrotnie przy zmianie temperatury od 20 do 100°C. Zatem prawidłowa technika suszenia wyrobów ceramicznych polega na wstępnym ich ogrzaniu w całej masie w taki sposób, aby uniknąć gwałtownego odparowywania wody z powierzchni. Proces na początku należy prowadzić przy znacznej wilgotności względnej medium suszącego, dochodzącej do 70 - 80 % (co ogranicza szybkość parowania wody) i przy stosunkowo wysokiej jego temperaturze. Po pewnym czasie, gdy nastąpi wyrównanie temperatury w wyrobach, stopniowo obniżamy wilgotność względną medium suszącego, zachowując jego wysoką temperaturę. Takie postępowanie zapobiega powstawaniu pęknięć, a równocześnie wydatnie przyspiesza proces. Rys.4 przedstawia wykresy w układzie współrzędnych „wilgotność - czas” dla trzech wariantów procesu. Linie ciągłe obrazują zmianę wilgotności powierzchni wyrobu, zaś przerywane - jego wnętrza. Punkt $\langle P \rangle$ oznacza wilgotność początkową wyrobu, a punkt $\langle K \rangle$ wilgotność krytyczną.



Rys.4. Zależność wilgotności wnętrza i powierzchni wyrobu od czasu suszenia. W tekście opisano różne warianty prowadzenia procesu.

Rys.4a odnosi się do suszenia w powietrzu o niskiej temperaturze i wysokiej wilgotności względnej. W tej sytuacji nie obserwuje się znacznej różnicy pomiędzy wilgotnością powierzchni i wnętrza, jednak czas suszenia potrzebny do osiągnięcia we wnętrzu wyrobu wilgotności krytycznej jest długi.

Rys.4b przedstawia przebieg suszenia powietrzem o niskiej temperaturze i niskiej wilgotności względnej. W takim przypadku szybkość suszenia powierzchni wyrobów jest duża, przy równoczesnym wystąpieniu dużej różnicy wilgotności pomiędzy powierzchnią i wnętrzem wyrobu. Może to doprowadzić do jego pęknięcia. Niezależnie od tego czas potrzebny na odwodnienie wnętrza wyrobu do poziomu wilgotności krytycznej jest długi.

Prawidłowy proces przedstawiony na Rys.4c prowadzono z wstępnym podgrzaniem wyrobu powietrzem o wysokiej temperaturze i wysokiej wilgotności względnej. Następnie wilgotność względną medium suszącego obniżono utrzymując jego wysoką temperaturę. Czas suszenia do stanu wilgotności krytycznej jest tu krótszy niż w poprzednio omówionych przypadkach. Równocześnie różnica wilgotności pomiędzy wnętrzem wyrobu a jego powierzchnią (a zatem i gradient wilgotności) jest utrzymywany na niewielkim poziomie.

Ponieważ wyroby ceramiczne o wilgotności niższej od krytycznej nie kurczą się, niebezpieczeństwo powstawania pęknięć jest znacznie mniejsze niż w pierwszym okresie suszenia. Można je zatem suszyć nie zachowując takich środków ostrożności jak opisane powyżej.

WYKONANIE ĆWICZENIA

Celem ćwiczenia jest:

1. Wyznaczenie zależności wilgotności względnej masy plastycznej od czasu w warunkach izotermicznego suszenia.
2. Wyznaczenie zależności szybkości suszenia od wilgotności względnej tworzywa.
3. Wyznaczenie zależności skurczliwości suszenia od wilgotności względnej tworzywa.
4. Oszacowanie wilgotności krytycznej i równowagowej masy ceramicznej.

Oznaczenie ubytku masy próbki podczas suszenia jako funkcji czasu wykonujemy za pomocą wagosuszarek WPE-300s lub WPE-210s. Instrukcje wykonawcze ze szczegółami oznaczenia dostarczone zostaną w trakcie zajęć. Przedmiotem badań jest masa formiercza w stanie plastycznym. W celu jej przygotowania należy pobrać próbkę ok. 250 g ze wskazanej przez prowadzącego zajęcia suchej masy porcelany elektrotechnicznej i dodać do niej taką ilość wody aby uzyskać konsystencję masy plastycznej. Masa nie powinna pękać pod naciskiem palca, ani nie powinna lepić się do ręki. Masa przylepiająca się do ręki ma zbyt dużą wilgotność i należy ją osuszyć na płycie gipsowej przykrytej płótnem. Z przygotowanej masy uformować za pomocą odpowiedniego szablonu 9 próbek o długości ok. 19 mm i masie ok. 7 g. Próbki te przechowuje się w szczelnie zamkniętym pojemniku, aby nie dopuścić do zmiany ich wilgotności. Wyniki pomiaru procentowego ubytku masy badanej próbki w funkcji czasu suszenia rejestrowane są automatycznie przy użyciu oprogramowania komputerowego „Pomiar Win”.

Wilgotność względną po czasie t_i suszenia w wagosuszarce obliczyć z wzoru:

$$W_w(t_i) = \frac{m_w W_w - \Delta m_i}{m_w - \Delta m_i} \cdot 100 \quad [\%] \quad (7)$$

gdzie: m_w - masa początkowa próbki wziętej do badań (g),

W_w - wilgotność względna początkowa badanej próbki wzięta jako ułamek jedności,

Δm_i - ubytek masy próbki po czasie suszenia t_i (g)

Ubytek masy próbki po czasie suszenia t_i obliczamy według wzoru:

$$\Delta m_i = \frac{U_i m_w}{100} \quad (8)$$

gdzie: U_i - procentowy ubytek masy po czasie t_i pokazywany przez wago-suszarke.

Podstawiając równanie (2) do (1) otrzymuje się prostą formułę na wilgotność względną próbki w chwili t_i w postaci:

$$W_w(t_i) = \frac{W_w - U_i}{100 - U_i} \quad [\%] \quad (9)$$

Pomiar skurczliwości suszenia wykonuje się równocześnie z pomiarem zmian masy badanej próbki podczas suszenia. Służy do tego odpowiedni uchwyt dylatometryczny z czujnikiem mikrometrycznym, który montowany jest do wago-suszarke. Zależność długości próbki od czasu suszenia w stałej temperaturze rejestrowana jest automatycznie za pomocą oprogramowania komputerowego „LVDT-Rejestrator”. Szczegółowy opis pomiaru znajduje się we wspomnianych instrukcjach wykonawczych.

Skurczliwość liniową suszenia S_s oblicza się według wzoru:

$$S_s = \frac{l_o - l_i}{l_o} \cdot 100 \quad [\%] \quad (10)$$

gdzie: l_o - wyjściowa długość próbki (mm),

l_i - długość próbki po czasie t_i (mm).

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Opis procedur doświadczalnych wraz z nazwami użytych przyrządów i materiałów.
2. Wykres wilgotności względnej i skurczliwości jako funkcji czasu suszenia.
3. Wykres szybkości suszenia i skurczliwości jako funkcji wilgotności względnej. Szybkość suszenia otrzymujemy drogą graficznego wyznaczenia pierwszej pochodnej z zależności wilgotności względnej jako funkcji czasu suszenia.
4. Liczbową wartość wilgotności krytycznej i równowagowej zaznaczoną na wykresie sporządzonym wg p.3 .
5. Omówienie otrzymanych wyników oraz wnioski.