Univerzitet u Beogradu

Tehnološko - Metalurški fakultet

mr Miloš R.Vasić istraživač saradnik

# MODELOVANJE I OPTIMIZACIJA PROCESA SUŠENJA OPEKARSKIH PROIZVODA

Doktorska disertacija

Beograd, 2014.

University of Belgrade

Faculty of Technology and Metallurgy

mr Miloš R.Vasić

## MATHEMATICAL MODELLING AND OPTIMISATION OF THE DRYING PROCESS

PhD thesis

Belgrade, 2014.

Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije pod naslovom "Modelovanje i optimizacija procesa sušenja opekarskih proizvoda" kandidata mr Miloša Vasića, dip. inž. tehnologije je u sastavu:

- 1. Dr Željko Grbavčić, red.prof. TMF u penziji
- 2. Dr Đorđe Janaćković, red.prof. TMF
- 3. Dr Zagorka Radojević, naučni savetnik, Institut za ispitivanje materijala IMS
- 4. Dr Tatjana Kaluđerović Radoičić, docent TMF

Komisija: **Datum odbrane: Mesto odbrane:** Dr Željko Grbavčić 1. Ocena odbrane: 2. Dr Đorđe Janaćković Ocena odbrane: 3. Ocena odbrane: Dr Zagorka Radojević 4. Dr Tatjana Kaluđerović Radoičić Ocena odbrane:

## ZAHVALNICA

Ova doktorska disertacija je urađena na Tehnološko – Metalurškom Fakultetu Univerziteta u Beogradu, pod rukovodstvom Dr Željka Grbavčića, red.prof i u Institutu za ispitivanje materijala a.d. u okviru nacionalnog projekta III45008 pod nazivom: "Razvoj i primena multifunkcionalnih materijala na bazi domaćih sirovina modernizacijom tradicionalnih tehnologija".

Ekperimentalna istraživanja urađena su u: Centralnoj labaratoriji za ispitivanje materijala Instituta za ispitivanje materijala a.d. iz Beograda, u laboratorijama na Tehnološko – Metalurškom Fakultetu u Beogradu, na Tehnološkom Fakultetu u Novom Sadu i na Rudarsko Geološkom fakultetu u Beogradu.

Ovim putem želim da izrazim iskrenu zahvalnost mentoru dr Željku Grbavčiću, red.prof. TMF-a, dekanu dr Đorđu Janaćkoviću red.prof. TMF-a, dr Zagorki Radojević, naučnom savetniku u Institutu za ispitivanje materijala a.d. i dr Tatjani Kaluđerović Radoičić, na savetima i podršci koju su mi pružili tokom izrade disertacije.

Zahvaljujem se porodici, kolegama i tehničkim saradnicima: iz Instituta za ispitivanje materijala a.d., sa Tehnološko – Metalurškog i Rudarsko - Geološkog fakulteta iz Beograda, kao i saradnicima sa Tehnološkog fakulteta iz Novog Sada, na pruženoj pomoći, savetima i moralnoj podršci.

Beograd, 2014.

mr Miloš Vasić dipl.ing, istraživač saradnik

## SAŽETAK

Izučavanje procesa sušenja, zbog svoje kompleksnosti, i danas privlači pažnju istraživača širom sveta. Objašnjenje procesa sušenja svodi se na: uspostavljanje niza teorijskih i empirijskih modela koji pokazuju slaganja, u većem ili manjem stepenu sa eksperimentalnim podacima. Složeni procesi istovremenog prenosa mase i energije, koji su često nestacionarnarnog karaktera, kao i različita priroda i osobine materijala (higroskopnost, kapilarnost, distribucija i veličina pora, pojava skupljanja uz mogućnost nastanaka prslina prilikom sušenja oblikovanih keramičkih materijala...) još više komplikuju opisivanje procesa sušenja. Upravo to su razlozi zbog kojih jedinstveno teorijsko objašnjenje sušenja, koje bi univerzalno opisalo ovaj proces, za različite tipove glinenih materijala još uvek nije razvijeno.

Modelovanje procesa konvektivnog sušenja sastoji se u rešavanju skupa parcijalnih diferencijalnih jednačina sastavljenih od jednačina kinetike procesa i jednačina bilansa mase i energije. S obzirom da se proces sušenja karakteriše nizom jednačina, koje izražavaju osnovne zakone fizike sušenja, a koje su izrazito ne linearne, uz napomenu da se vlažnost materijala menja na unapred nepoznat način (stohastički) i da ga karakteriše znatno vremensko kašnjenje, jasno se uočava da je izučavanje procesa sušenja, a pogotovu matematičko modelovanje kinetike sušenja, izuzetno složeno. Otuda postoji i potreba da se multidisciplinarnim pristupom i primenom savremenih postavki: fizike, hemije, nauke o materijalima, fenomena prenosa mase, teorije sušenja i računarskih tehnologija, prošire postojeća saznanja o procesu sušenja opekarskih proizvoda.

Mehanizmi prenosa vlage za vreme sušenja u periodu konstantne, a naročito periodu opadajuće brzine sušenja, su vrlo kompleksni i do sada u literaturi nije postojalo opšte prihvaćeno objašnjenje koje bi moglo da identifikuje tačan prelaz i redosled delovanja svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja. Predmet istraživanja ove doktorske disertacije usmeren je na definisanje sveobuhvatnog objašnjenja procesa prenosa vlage tokom izotermskog procesa sušenja opekarskih proizvoda uz definisanje tačnog redosleda i rasporeda međusobne interakcije svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja.

iii

U radu je pored literaturnog osvrta na savremena istraživanja procesa sušenja dat i prikaz novorazvijenih načina modelovanja procesa sušenja i određivanja efektivnog koeficijenta difuzije. Ocena modela je izvršena na osnovu poređenja vrednosti promene sadržaja vlage u materijalu predviđene modelom i promena sadržaja vlage određenih eksperimentalnim putem ili preuzetih u izvornom obliku iz literature.

Ostvaren doprinos ove doktorske disertacije, u definisanju sveobuhvatnijeg objašnjenja procesa prenosa vlage tokom izotermskog procesa sušenja, određivanju efektivnog koeficijenta difuzije, kao i modelovanju i optimizaciji procesa sušenja opekarskih proizvoda, se ogleda u definisanju i izradi:

- tačnog redosleda i rasporeda uzajamnog delovanja svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja.
- matematičkih modela i softvera za određivanje efektivnog koeficijenta difuzije.
- predloga za sprečavanje pojave nastanka pukotina prilikom sušenja, skraćenje vremena sušenja i optimizaciju istog.

Ključne reči: mehanizmi sušenja, evektivni koeficijent difuzije, opekarski proizvodi, sušenje, skupljanje.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

UDK broj:

### ABSTRACT

The drying process is characterized by a series of equations, such as the drying process kinetic, mass and energy balance equations, which express the basic laws of drying physics. Additionally, it must be noted that during drying the moisture within the drying material is changing stochastically. Complex processes of simultaneous mass and energy transfer, which are often non-stationary and the distinct nature of the properties of the material (hygroscope, capillarity, pores size distribution, shrinkage effect, *etc.*) complicate even more the description of the drying process.

Despite all these facts, which are indicating that the study of drying process and especially the mathematical modeling of drying kinetics is extremely complex, the drying process explanation still attracts the attention of the researchers around the world. That is a reason why only a multidisciplinary approach and the use of contemporary theoretical and practical knowledge from: physics, chemistry, materials science, mass transfer phenomenon, drying theory and computer technology, can lead to proper explanation of the drying process of porous materials.

The mechanisms of moisture movement during drying in the constant and especially in the falling drying period are rather complex, and hitherto, there have been no generally accepted explanations that could identify the exact transition between possible drying mechanisms. The explanation of the drying process was reduced to the establishment of a series of theoretical and empirical drying models which show agreement, to a greater or lesser extent, with the experimental data.

The goal of this thesis was to find a way to better understand the different drying mechanisms, to identify the exact transition between them and to estimate the time dependent effective diffusivity. In this work it is presented a literature review of available studies related to the determination of the effective diffusion coefficient, as well as a presentation of newly developed methodology for determination of previously mentioned coefficient. The models validation was carried out through a comparison between predicted variable values of moisture content (MR) in time with those obtained experimentally or those taken from literature sources. The main objectives of this thesis have included:

- defining a new calculation methodology for determination of effective diffusion coefficient during draying of heavy clay samples
- development of the mathematical models and computer software for effective diffusion coefficient determination.
- presentation of the comprehensive theoretical explanation of the isotermal drying process, along with the identification of the precise transition points between all possible drying mechanisms
- definig the fast drying process of heavy clay samples and its optimisation.

**Key words:** drying mechanisms, effective diffusivity, heavy clay products, drying, shrinkage.

Scientific field: Technological engineering

Sience expertise: Chemistry and chemical technology

#### UDK number:

## SADRŽAJ

Stran	Strana sa informacijama o mentorima				
Zahvi	alnica		ii		
Sažet	ak		iii		
1.0	UVOD				
	1.1	Predmet rada	2		
	1.2	Teorijski i eksperimentalno obrađeni problemi	4		
	1.3	Naučni doprinos	4		
2.0	TEORIJSKI DEO				
	2.1	Sirovine za proizvodnju opekarskih proizvoda	6		
	2.2	Literaturni pregled teorija, modela sušenja i osnovi modelovanja procesa sušenja	13		
		2.1.1 Osnovni pojmovi neophodni za razumevanje modelovanja procesa sušenja	16		
		2.2.2 Prikaz opštih informacija o brzinama i stadijumima sušenja	21		
		2.2.3 Literaturni pregled transportnih fenomena i teorija sušenja	28		
	2.3	Prikaz novo razvijenih modela sušenja i kompjuterskih programa za određivanje efektivnog koeficijenta difuzije	55		
		2.3.1 Prikaz novih modela sa konstantnom vrednošću efektivnog difuzionog koeficijenta	56		

		2.3.2 Prikaz novih modela sa promenljivom vrednošću efektivnog difuzionog koeficijenta	62		
3.0	EKSPERIMENTALNI DEO				
	3.1	Uvod			
	3.2	Karakterizacija sirovina	67		
	3.3	Ispitivanje procesa sušenja	76		
4.0	DISKUSIJA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA				
	4.1	Obrada eksperimentalnih podataka pomoću modela sa konstantnom vrednošću efektivnog difuzionog koeficijenta	81		
	4.2	Obrada eksperimentalnih podataka pomoću modela sa promenljivom vrednošću efektivnog difuzionog koeficijenta	88		
		4.2.1 Procenjene vrednosti zavisnosti Deff – MR za sirovinu A	88		
		4.2.2 Procenjene vrednosti zavisnosti Deff – MR za sirovine B i C	102		
		4.2.3 Primena modela D	104		
	4.3	Procenjene vrednosti zavisnosti Deff – MR dobijene obradom podataka preuzetih iz literature	110		
5.0	ZAK	LJUČAK	115		
6.0	LITERATURA				
7.0	PRIL	OZI	136		
Kratka	ı Biogra	afija kandidata	137		
Prilog	1 – Izja	ava o autorstvu			
Prilog 2 – Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada					
Prilog	3 — Izja	ava o korišćenju	139		

#### **1.0 UVOD**

U prošlosti a i danas, procesi sušenja u praksi su više zasnovani na praktičnim i iskustvenim saznanjima nego na teorijskim saznanjima. U savremenom svetu, široko je prihvaćeno mišljenje da je nemoguće efikasno osušiti proizvode od gline bez posedovanja kompletnih i preciznih ispitivanja kako fizičko-hemijskih parametara same glinene sirovine tako i mehanizama transporta vlage unutar oblikovanih proizvoda.

Složeni procesi istovremenog prenosa mase i energije, koji su često nestacionarnarnog karaktera, kao i različita priroda i osobine materijala (higroskopnost, kapilarnost, raspored i veličina pora, pojava skupljanja prilikom sušenja i nastanka prslina prilikom sušenja glina i drugih keramičkih materijala) još više komplikuju opis načina procesa sušenja. Zbog toga jedinstvena i sveobuhvatna teorijska postavka sušenja, koja bi univerzalno opisala ovaj proces za različite tipove glinenih materijala još uvek nije razvijena.

Proces difuzije, posmatran kao prenos materije izazvan nasumičnim kretanjem molekula, je svojstven za sušenje. Prenos vlage unutar čvrstog tela na određenoj temperaturi, obavlja se usled različitog sadržaja vlage u unutrašnjosti i na površini čvrstog tela. Brzina masenog prenosa vlage čistom difuzijom je proporcionalana gradijentu koncentracije sadržaja vlage, pri čemu difuzioni koeficijenat predstavlja faktor proporcionalnosti. Potrebno je istaći da poznavanje vrednosti difuzivnosti vlage u opekarskom proizvodu (koeficijenta difuzije) predstavlja ključan i neophodan parametar u procesu simulacije i optimizacije procesa sušenja. Difuzivnost vlage je kompleksna i sistemski specifična funkcija koju pored čiste difuzije karakteriše i postojanje drugih, sekundarnih tipova unutrašnjeg masenog prenosa, kao što su površinska difuzija, Knudsenova difuzija, mehanizami kapilarnog toka, isparavanja i kondenzacije, termodifuzije idr. koji u određenom manjem iznosu utiču na sveobuhvatni proces prenosa mase [1]. Proces difuzije je najčešće najdominanatniji transportni mehanizam prilikom sušenja opekarskih proizvoda. Matematički opis procesa difuzije se karakteriše relativno jednostavanom i opšte poznatom jednačinom drugog Fikovog zakona.

Opis celokupnog transporta vlage prilikom sušenja opekarskih proizvoda može se matematički opisati na isti način kao i proces čiste difuzije, s tim što se umesto koeficijenta difuzije uvodi efektivni koeficijenat difuzije, koji predstavlja zbirnu konstantu proporcionalnosti koja u sebi sadrži sve moguće transportne mehanizme prenosa vlage kroz opekarski proizvod.

U literaturi se srećemo sa relativno malim brojem radova u kojima se razmatra proces sušenja samo keramičkih, odnosno glinenih materijala. Tako na primer Efremov [2] je proučavajući sušenje cigli dao analitičko rešenje diferencijalne jednačine difuzije sa graničnim uslovima u formi fluksa. Nadovezujući se na ta istraživanja, Vasić i saradnici [3] su razvili model sušenja na osnovu modifikacije Efremove jednačine i kompjuterski program za određivanje efektivnog koeficijenta difuzije.

Chemki i Zagrouba [4] su takođe izučavali proces sušenja glina. Njihov doprinos, boljem sagledavanju procesa sušenja, ogleda se u izučavanju uticaja difuzionih koeficijenata, određenih na osnovu izgleda krivih sušenja, na proces sušenja.

Zagrouba i saradnici [5] su razvili nov model sušenja, pokušavši da opišu objedinjeni toplotni i maseni prenos kao i deformacije koje nastaju prilikom sušenja pločastih uzoraka od gline. U njihovom radu [6] je dat i prikaz načina određivanja vrednosti koeficijenta prenosa toplote i efektivnog koeficijenta difuzije.

Zanden i Kerkhof [7] su takođe izvršili obimna istraživanja procesa sušenja glinenih proizvoda tokom izotermskog prenosa mase mehanizmima: difuzije, isparavanja i kondenzacije.

U radovima Skansija i saradnika [8,9] date su osnove "fitovanja" eksperimentalnih podataka sušenja glinenih crepova pomoću tankoslojnih modela, kao i određivanja efektivnog koeficijenta difuzije, koeficijenta prenosa toplote i konstante sušenja.

Vasić i saradnici [10,11] su, krajem 2011 godine, razvili kompjuterske programe za određivanje efektivnog koeficijenta difuzije, zasnovane na matematičkom rešavanju Fikove odnosno Crancove difuzione jednačine.

#### 1.1 Predmet rada

Mehanizmi prenosa vlage za vreme sušenja u periodu konstantne a naročito periodu opadajuće brzine sušenja su vrlo kompleksni i do sada u literaturi nije postojalo

opšte prihvaćeno objašnjenje koje bi moglo da identifikuje tačan prelaz i redosled delovanja svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije usmeren je na modelovanje procesa sušenja primenjenog na različite opekarske sirovine u cilju definisanja sveobuhvatnog objašnjenja procesa prenosa vlage tokom izotermskog procesa sušenja opekarskih proizvoda i definisanja tačnog redosleda i rasporeda međusobne interakcije svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja.

U tu svrhu se nakon literaturnog osvrta na savremena istraživanja procesa sušenja, pristupilo odabiru opekarskih sirovina različitog mineraloškog sastava koje reprezentuju tipične opekarske sirovine na teritoriji Srbije. Opšte je poznato da se efektivni koeficijent difuzije vlage određuje pomoću metode nagiba sa krive sušenja [12-15] odnosno poređenjem eksperimentalnih krivi sa teorijskim krivama izračunatih analitičkim ili numeričkim rešavanjem Fik-ovih jednačina [1, 16-19].

U ovom radu prezentovani su novorazvijeni načini modelovanja procesa sušenja i određivanja efektivnog koeficijenta difuzije. Prvo je razvijen metod i napravljeno je nekoliko kompjuterskih programa za izračunavanje jedinstvene "konstantne" vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije. Ovi programi su zasnovani na metodi numeričkog rešavanja Fikove odnosno Crancove difuzione jednačine, pri čemu je po prvi put uzeto u razmatranje i skupljanje opekarskih proizvoda u toku sušenja a odgovarajuća korekcija je uneta u proračun. Potom je razvijen metod i napravljeno je nekoliko kompjuterskih programa za izračunavanje zavisnosti efektivnog koeficijenta difuzije u vremenu.

Obrada dobijenih eksperimentalnih podatka dobijenih sušenjem je uključila i primenu razvijenih programa a rezultati su pokazali:

- da su vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije reda veličine koje su navedene u literaturi za druge vrste opekarskih sirovina,
- da bez obzira na polazni mineraloški sastav opekarske sirovine, postoji 90% slaganje prognoznih krivih sušenja sa eksperimentalno snimljenim krivim sušenja, pri čemu je za slučaj kada je uvedena u proračun i korekcija na skupljanje opekarskih proizvoda ovo slaganje još veće i iznosi preko 97%,
- tačan redosled i raspored uzajamnog delovanja svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja i

3

• mogućnosti za definisanje optimizacija i ušteda prilikom procesa sušenja.

#### 1.2 Teorijski i eksperimentalno obrađeni problemi

Ova doktorska disertcija se sastoji iz sedam poglavlja:

- Prvo poglavlje predstavlja uvodni deo, gde je u kratkim crtama dat prikaz problematike koja je obrađivana u disertciji.
- Drugo poglavlje predstavlja teorijski deo disertcije, koje u sebe uključuje: prikaz opštih teorijskih razmatranja o osnovnim tipovima opekarskih sirovina, opis procesa sušenja opekarskih proizvoda sa osvrtom na pregled literaturno dostupnih modela sušenja i načina određivanja efektivnog koeficijenta difuzije, prikaz novo razvijenih modela sušenja i kompjuterskih programa za određivanje efektivnog koeficijenta difuzije.
- U trećem poglavlju su predstavljeni eksperimentalno određeni podaci o karakterizaciji sirovina, zajedno sa prikazom eksperimentalno prikupljenih rezultata ponašanja karakterisanih opekarskih sirovina u toku procesa sušenja.
- Četvrto poglavlje definiše suštinu same disertcije, i u sebe uključuje: primenu novorazvijenih modela sušenja i kompjuterskijh programa u obradi prikupljenih podataka, njihovoj analizi i diskusiji obrađenih podataka.
- Peto poglavlje predstavlja zaključak disertcije u kome su objedinjeni, povezani i sumirani rezultati sprovedenih istraživanja, koji predstavljanju nov doprinos postojećim saznanjima o sušenju opekarskih proizvoida i njegovoj optimizaciji.
- Šesto poglavlje u sebi sadrži pregled korišćene literature.
- Sedmo poglavlje sadrži priloge (Izjave o autorstvu, istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada, izjave o korišćenju i kratku biografiju autora).

#### 1.3 Naučni doprinos

Rezultati proučavanja prikazani u ovoj doktorskoj disertaciji proširili su postojeća znanja o sušenju opekarskih proizvoda i njegovoj optimizaciji. Ostvaren doprinos, u definisanju sveobuhvatnijeg objašnjenja procesa prenosa vlage tokom izotermskog procesa sušenja, određivanju efektivnog koeficijenta difuzije, kao i modelovanju i optimizaciji procesa sušenja opekarskih proizvoda, se ogleda u definisanju i izradi:

- tačnog redosleda i rasporeda uzajamnog delovanja svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja,
- matematičkih modela i softvera za određivanje efektivnog koeficijenta difuzije
   i
- predloga za sprečavanje pojave nastanka pukotina prilikom sušenja, skraćenje vremena sušenja i optimizacije procesa sušenja.

Potrebno je istaći da mogućnost određivanja tačnog rasporeda uzajamnog delovanja svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja predstavlja teorijski doprinos objašnjenju izotermskog sušenja opekarskih proizvoda. Ovaj raspored je potvrđen ne samo u eksperimentalnim rezultatatima prikazanim u ovoj disertaciji već je i naknadnom proverom potvrđen nakon analize eksperimentalnih prodataka drugih autora koji su prikazani u literaturnom pregledu. Bez obzira na činjenicu što je u tim radovima metod izračunavanja zavisnosti efektivnog koeficijenta difuzije u vremenu različit od onog predstavljenog u ovoj disertaciji, ustanovljeno je da važi raspored uzajamnog delovanja svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja koji je definisan u ovoj doktorskoj disertaciji.

Nove metode i razvijeni softverski paketi za opis procesa sušenja i određivanje efektivnog koeficijenta difuzije se zasnivaju na matematičkom rešavanju Fikove odnosno Crancove difuzione jednačine, pri čemu je po prvi put pri matematičkom modelovanju procesa sušenja opekarskih glina u proračun uneta i korekcija zbog skupljanja proizvoda u toku sušenja.

Za razliku od metode konačnih elemenata, koja se u literaturi može koristi za rešavanje jednačine sušenja, razvijeno softversko rešenje ne zahteva kao u slučaju metode konačnih elemenata, unapred definisanje očekivanog intervala za efektivni koeficijenat difuzije kao polaznu pretpostavku neophodnu bi proračun otpočeo. Kvadratni koren srednje greške (RSME) kao statistički podatak ukazuje na dobro i zadovoljavajuće slaganje modelovanih i eksperimentalno prikupljenih podataka.

Analiza dijagrama sušenja ispitivanih opekarskih sirovina pokazala je da bez obzira na mineraloški sastav ispitivanih sirovina, stepen korelacije eksperimentalnih podataka i modelovanih podataka je u slučaju kada se primenjuje model koji uključuje korekciju na skupljanje u svoj proračunski algoritam najviši. Ovaj stepen je viši i u odnosu na onaj dobijen primenom modela koji ne uključuju korekciju zbog skupljanja u svoj algoritam proračuna ili u odnosu na druge literaturne matematičke modele.

#### 2.0 TEORIJSKI DEO

Pravna i tehnička regulativa u zemljama članicama EU propisuje i zahteva od svih učesnika u gradnji: da se projektovanje, izvođenje građevinskih radova i korišćenje izgrađenih objekata mora sprovoditi na takav način, da ne dođe do ugrožavanja bezbednosti ljudi, domaćih životinja, imovine i životne sredine. Ova pravila imaju direktan uticaj i na zahteve koji se postavljaju pred građevinske konstrukcione proizvode, u koje spadaju i opekarski proizvodi i crepovi, u odnosu na njihove bitne perfomanse. Konsekventno tome, ovi zahtevi se prevode i u nacionalna tehnička odobrenja i druge nacionalne tehničke specifikacije i odredbe.

Shodno napred iznetom, opekarski proizvodi i crep moraju da zadovolje uslove za predviđenu upotrebu kada se ugrađuju na predviđen - pravilan način i kada su ispitivanjem prema harmonizovanim standardima ili evropskim tehničkim saglasnostima njihove prefomanse potvrđene i obeležene CE znakom.

#### 2.1 Sirovine za proizvodnju opekarskih proizvoda

Bitne performanse finalnih pečenih opekarskih proizvoda i crepova limitirane su odgovarajućim zahtevima datim u harmonizovanim standardima i evropskim tehničkim saglasnostima. One zavise od njihove predviđene namene i uslovljene su prirodom polaznih sirovina i nivoom tehnološke opremljenosti proizvodnog pogona. Složene sirovinske keramičke smeše, za proizvodnju opeka i crepova, se nazivaju opštim imenom ciglarske ili opekarske gline. One se sastoje od kvarca kao dominatnog sastojka svake opekarske gline, glinenih minerala koji im obezbeđuju viskozno-plastične osobine, karbonata, oksida gvožđa i drugih minerala i njihovih smeša koji služe kao svojevrsni topitelji.

Važno je naglasiti da mineralni sastav opekarskih glina varira u okviru ležišta, od mesta do mesta, u zavisnosti od sadržaja minerala glina, kvarca, karbonata i drugih pratećih komponenti. Rezultati ispitivanja mineralnog, granulometrijskog i hemijskog sastava opekarske gline, kao i tehničko-tehnološka ispitivanja, koja obuhvataju ispitivanja sirovine i njeno ponašanje posle usitnjavanja i homogenizacije, oblikovanja, sušenja i pečenja daju podatke o kvalitetu ispitane sirovine. Na osnovu ovih podataka se i određuje mogućnost primene ispitivane sirovine u proizvodnji opekarskih proizvoda i crepova. Potrebno je naglasiti da odnos između osobina i tehnološkog ponašanja opekarske gline u proizvodnji, kao i osobine finalnog pečenog materijala, pre svega zavise od vrste i količine prisutnih glinenih minerala.

Glineni minerali nastaju površinskim raspadanjem alumosilikata u stenama ili taloženjem iz površinskih voda i predstavljaju slojevite silikate izrađene od tetraedarskih odnosno oktaedarskih slojeva. Kaolinitski sloj [20,21], čija struktura je prikazana shematski na slici 1, predstavlja kombinaciju jednog tetraedarskog i jednog oktaedarskog sloja (1:1). Minerali koji poseduju strukturu kaolinitskog sloja su kaolinit, halojzit, dikit i nakrit.



Slika 1. Struktura kaolinita

Montmorijonitski sloj [20,21], čija je struktura je prikazana shematski na slici 2, predstavlja kombinaciju dva tetraedarska i jednog oktaedarskog sloja (2:1). Minerali koji poseduju strukturu montmorijonitskog sloja pripadaju grupi smektita čiji je najznačajniji

predstavnik montmorijonit. Karakteristika smektita je osobina jonske izmene i sposobnosti bubrenja prilikom absorpcije vode ili drugih fluida.



Slika 2. Struktura montmorijonit

Liskuni [20,21] su minerali koji su prisutni u skoro svim opekarskim glinama. Struktura liskuna, vermikulita, talka i montmorilonita je kristaloglafski veoma slična. Za razliku od montmorijonita slojevi liskuna ne mogu da se šire, a međuslojni katjoni ne mogu da budu zamenjeni ili odstranjeni na bilo koji način osim destrukcijom cele strukture u procesu zagrevanja.



Slika 3. Struktura ilita

Iliti [20,21], čija struktura je prikazana shematski na slici 3, predstavljaju grupu liskuna iz sedimenata koji sadrže manje alkalija od muskovita. U pitanju je troslojni mineral kombinacije dva tetraedarska i jednog oktaedarskog sloja, odvojenih K<sup>+</sup> jonima i molekulima vode. Struktura ilita je bliska liskunu, a naročito muskovitu. Ilitne strukture imaju niži sadržaj kalijuma i veći odnos Si/Al unutar tetraedarskih slojeva. Drugi naziv za ovu grupu je hidroliskun ili sericit. Postoje velike razlike u hemijskim karakteristikama kod ove grupe minerala. Neki smatraju da postoji postupni prelaz od liskuna koji su nastali primarnim putem u stenama pa do minerala sa vrlo malo akalija i znatnim količinama vode nastalim iz sedimenata. Bliskost ilitne i muskovitne strukture se ogleda i u tome što između ilita i muskovita postoje različita prelazna stanja (hidroliskuni i sitnoljuspasti muskovit-sercit) gde su K<sup>+</sup> joni delimično zamenjeni sa H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> jonima. Hlorit [20,21] je mineral glina koji je relativno često zastupljen u opekarskim sirovinama i predstavlja hidratisani silikat magnezijuma i aluminijuma. Struktura hlorita je izgrađena od naizmeničnih liskunskih slojeva i brucitnih slojeva - oktaedarskih kompozicionih slojeva Mg(OH)<sub>2</sub>.



Slika 4. Struktura hlorita

Pored gore navedenih minerala u opekarskim glinama nalaze se feldspati, karbonati, hidroksidi gvožđa, znatne količine kvarca i organske materije. Grupu osnovnih minerala koji se koriste za proizvodnju opekarskih proizvoda i crepa čine: ilit, kaolinit i kvarc. Ilit daje dobru plastičnost, kaolinit je termički stabilan tokom sinterovanja, a kvarc najviše deluje kao stabilizator. Dopunski minerali i dodaci sirovinama za proizvodnju

opeka i crepa čine oksidi i hidroksidi gvožđa, hlorit i muskovit, montmorijonit, feldspati, liskuni, karbonati, organski materijali, pirit markasit, gips, rastvorni sulfati. Oksidi i hidroksidi gvožđa daju boju opekarskim proizvodima. Hlorit i muskovit imaju pozitivne efekte na pojavu rane tečne faze prilikom pečenja. Ukoliko su ovi minerali većih čestica mogu dovesti do raslojavanja i listanja prilikom procesa oblikovanja ekstrurzijom. Montmorijonit sa sadržajem do 3 mas % je koristan sastojak, u suprotnom u količini većoj od 10 mas% utiče na pojavu oštećenja u sušenju jer je podložan bubrenju. Feldspati imaju ulogu punioca. Liskuni, posebno čestice većih dimenzija, mogu da dovedu do raslojavanja i listanja za vreme ekstrurzije. Karbonati, naročito veće čestice kalcita, mogu dovesti do lokalnih oštećenja pečenog proizvoda uslovljenih bubrenjem. Pirit i markasit povećavaju sadržaj SO<sub>2</sub>, što može dovesti do pojave efloroscencije [22].

Viskozno - plastične osobine opekarskih sirovina direktno su proporcionalne odnosu: minerali glina / neplastični materijal, a u velikoj meri zavise i od disperznosti sistema. Raspodela veličina čestica opekarske sirovine izrazito utiče na svojstva i ponašanje sirovine. Čestice ispod 2 µm nazivaju se glinenim frakcijama, čestice između 2-20 µm nazivaju se frakcijom prašine dok čestice iznad 20 µm imaju naziv frakcija peska. Najsitnije frakcije su i najbogatije u sadržaju minerala glina, a posebno utiču na plastičnost sirovina. Istraživanja [21-23] su pokazala da je za proizvodnju određenih opekarskih proizvoda potrebno da postoji adekvatna raspodela veličine čestica, kako bi se sprečila pojava defekata i grešaka u tehnološkom procesu proizvodnje.



Slika 5. Trojni dijagram raspodele veličine čestica

Na slici 5 dat je prikaz trojnog dijagrama raspodele veličine čestica na kome je prikazana oblast veličina čestica pogodna za proizvodnju određenog tipa opekarskih proizvoda [23].

Obradivost i voda potrebna za plastičnu obradu su osobine koje su određene glinovitom frakcijom odnosno masenim sadržajem čestica ispod 2 µm. Raspodela veličina čestica je veoma bitna jer značajno doprinosi osobinama finalnog proizvoda. Porast masenog udela čestica glinovite faze, doprinosi i većem skupljanju tokom sušenja i pečenja, kao i povećanju gustine proizvoda. U praksi je dokazano da je potrebno imati smešu različitih minerala glina u prisustvu određenog masenog odnosa peska, kako bi se dobio proizvod dobrih karaktereistika pri pečenju. Obzirom na činjenicu da svaki mineral poseduje neki svoj temperaturni interval topljenja, smeša glinenih minerala omogućuje širi raspon temperatura na kojima se vrši pečenje proizvoda, čime se postiže bolji kvalitet finalnog proizvoda. Potrebno je naznačiti da priprema sirovinske smeše, mlevenjem dovodi do usitnjavanja i do promene same raspodele veličine čestica ali značajno ne menja početne karakteristike sirovinske smeše. Loša prerada utiče negativno na krajnji proizvod [20-23].

Plastičnost je osobina glina da odgovori na pritisak kontinualnim i permanentnim promenama oblika iskazanih u bilo kom pravcu bez razaranja i uz zadržavanje postignutog oblika nakon prestanka dejstva pritiska. U praksi je veoma važno poznavati plastičnost sirovinske smeše, jer od toga zavisi niz odluka koje se odnose na izbor opreme za preradu i oblikovanje, potrošnju energije pri oblikovanju, sušenju i pečenju. U ciglarstvu se plastičnost gline uobičajeno izražava "indeksom plastičnosti", utvrđenim metodom po Feferkornu. Ovom metodom se određuje i količina vode potrebna za oblikovanje, odnosno optimalno stanje vlažnosti sirovine pri kome se ona najbolje oblikuje uz najmanju potrošnju energije. Gline, odnosno smeše sirovina kod kojih je visina uzorka posle izvođenja probe sabijanja iznad 35mm i ispod 15mm, ne mogu se oblikovati "pužnim" ciglarskim presama. Na osnovu ove metode opekarske sirovine se dele na: nisko plastične, umereno plastične, dobro plastične, veoma plastične i najplastičnije gline. Od nisko ili umereno plastične gline mogu se proizvoditi šuplji elementi. Dobro plastični materijali omogućavaju proizvodnju gotovo svake robe. Visoko plastični materijali pogodni su za svaku vrstu oblikovanja. Izvanredno plastični materijali

(superplastični), koji poseduju najveće skupljanje, moraju se opostiti odnosno umešati sa nekim manje plastičnim materijalom. Najčešće se opošćavanje vrši dodavanjem određene količine peska. Preporučljivo je, iz ekonomskih razloga a i tehnoloških, umešavanje sa posnim glinama, pogotovo ako takvi slojevi postoje na samom ležištu. Stepen opošćavanja se može odrediti izradom Feferkornove krive i određivanjem koeficijenta plastičnosti. Plastični materijali pri istoj temperaturi pečenja poseduju, u odnosu na manje plastične materijale, veću pritisnu čvrstoću. Može se reći da manje plastični materijali zahtevaju obavezno vakumiranje. Visoko ili izvanredno plastični materijali traže prethodnu proveru da li će se raditi sa vakumom ili ne. To se radi iz preventivnih razloga jer kod ovih masa korisćenje vakuma ili suviše visoke evakuacije vazduha iz mase, može dovesti do poteškoća u daljem toku proizvodnje najviše u toku sušenja (jer se zahteva veoma sporo sušenje što je ne moguće obezbediti u jednoj masovnoj proizvodnji). Dok koeficijenat plastičnosti omogućava podelu glina u razne stepene plastičnosti, pa na taj način utiče i na zaključak o proizvodima koje možemo proizvesti, osetljivost na vlaženje gline u pogledu plastičnosti po Feferkornu dozvoljava izvođenje zaključka o potrebnom stepenu ujednačenosti, to jest dužini homogenizacije za odgovarajuću glinu i stepenu teškoće mešanja. Moguće je uspostaviti odnos između ostatka visine u mm i stvarne potrošnje energije prese ili neke druge mašine za preradu. Pri tome se može reći da veća visina ostatka u mm kod istog materijala uslovljava veću potrošnju energije, pa na taj način više opterećuje mašinu. Plastičnost nekog materijala, a time i ostatak visine po Feferkornu, ne određuje samo mineraloški sastav sirovine već i razni dodaci za povećanje plastičnosti kao što su: vodena para za zaparivanje, hemikalije itd. Ostatak visine po Feferkornu kod većine opekarskih sirovina, posle dužeg vremena odležavanja se smanjuje [22,23].

Ilit i kaolinit su mineralne vrste niske i umerene plastičnosti, koje se lako oblikuju, ali nisu osetljive na sam proces sušenja te ne zahtevaju poseban režim sušenja. Hlorit i liskuni ne utiču na plastičnost glina. Montmorijonit je poželjan sastojak opekarskih sirovina samo u malim količinama (do 3 mas.%). U masenom sadržaju do 3 mas.%, montmorijonit može poboljšati plastičnost posnih glina. Pri oblikovanju opekarskih sirovina sa visokim sadržajem montmorijonita zahtev za vodom je visok, usled čega je skupljanje tela tokom sušenja veliko. U kontaktu sa vodom, ponašanje ove

12

sirovine (glinene smeše) je tiksotropno, tako da prividno normalno plastično telo stvara kasnije ozbiljne probleme tokom oblikovanja glinenog testa. Gline bogate montmorijonitom omogućuju dobijanje proizvoda visokih mehaničkih karakteristika [23].

Tokom procesa sušenja dolazi i do linearnog skupljanja opekarske sirovine. Ovo skupljanje je u granici od 3 – 10 % u slučaju kaoliniskih glina, 4 -11 % u slučaju ilitskih glina odnosno 12 - 23 % u slučaju montmorijonitskih glina [23]. Fino zrnasti kalcit, smanjuje plastičnost i skupljanje pri sušenju kao i čvrstoću proizvoda.

Rezultat dugogodišnjih istraživanja [24], sprovedenih u Nemačkoj na različitim opekarskim sirovinama, definisao je optimalne sastave koje treba da poseduje opekarska glina kako bi se od nje mogao napraviti finalni proizvod čije su bitne performanse usaglašene sa odgovarajućim zahtevima datim u harmonizovanim standardima i evropskim tehničkim saglasnostima. U tabeli 1 date su preporuke o sastavu opekarske gline za proizvodnju crepa, fasadne opeke, opeka specijalne namene i keramičkih pločica.

Darametri	Crepovi	Fasadne opeke	Opeke specijalne	Keramičke
			namene	pločice
Frakcija > 63µm	max. 15 %	max. 20 %	max. 20 %	max. 10 %
Frakcija < 20 μm	min. 25 %	min. 20 %	min. 30 %	min. 30 %
Sadržaj Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	min. 13 %	min. 13 %	min. 15 %	min. 18 %
Sadržaj Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	min. 4 %	min. 4 %	min. 4 %	min. 4 %
Ukupan sadržaj karbonata	max. 7 %	max. 5 %	max. 2 %	max. 1 %
Sadržaj organskih materija	max. 1 %	max. 1 %	max. 1 %	max. 1 %
SO <sub>3</sub> rastvoran u vodi	max. 0.08 %	max. 0.08 %	max. 0.08 %	max. 0.08 %
Ukupni sadržaj glinenih minerala	min. 50 %	min. 50 %	min. 55 %	min. 60 %
Sadržaj slobodnog kvarca	max. 30 %	max. 50 %	max. 50 %	max. 30 %

Tabela 1. Preporuke o sastavu opekarske gline za proizvodnju različitih proizvoda

### 2.2 Literaturni pregled teorija, modela sušenja i osnovi modelovanja procesa sušenja

Sušenje keramičkih materijala može se vršiti prirodnim i veštačkim putem [25]. Prirodno sušenje se vrši vazduhom, bez dodatnog zagrevanja na temperaturi i vlažnosti okolne sredine. Pri ovakvom načinu sušenja isparavanje vodene pare teče lagano, može da traje više dana, a karakteristično je za starije proizvodne pogone. Veštačko sušenje materijala se odigrava u posebnim postrojenjima - sušarama, u kojim se dovodi toplota za sušenje. Toplota se može dovoditi, telu koje se suši, na više načina:

- *kondukcijom*, provođenjem toplote sa zagrejane površine na površinu materijala koji se suši,
- *konvekcijom*, gde fluid (najčešće zagrejan vazduh) u kretanju dodiruje površinu proizvoda usled čega dolazi do razmene toplote između njih i do prelaska toplote sa zagrejanog vazduha na površinu proizvoda i obratno, u zavisnosti da li je proizvod ili vazduh na višoj temperaturi i
- *radijacijom*, toplota se prenosi zračenjem sa različitih zagrejanih tela.

Kod prethodno navedenih načina zagrevanja, karakteristično je da se toplota prostire od spoljne površine ka unutrašnjosti proizvoda. Potrebno je istaći da postoje i druge metode zagrevanja, koje nisu masovno zastupljene u opekarskoj industriji, kao što su kontaktno elektrosušenje ili sušenje infra crvenim zracima (kod kojih se toplota prostire od unutrašnjosti proizvoda ka njegovoj spoljnoj površini) ili metoda sušenja strujama visoke frekvence (koja omogućava da se proizvod jednako zagreva po celoj zapremini).

U literaturi postoji veliki broj definicija operacije sušenja [26-28]. Sve se one svode na to, da operacija sušenja predstavlja toplotnu obradu materijala, kojom se postiže smanjenje sadržaja vode u materijalu, putem isparavanja iste uz istovremeno povećanje mehaničke čvrstoće proizvoda. Tokom procesa sušenja, različiti fenomeni prenosa mase i energije odvijaju se istovremeno. Teorijski posmatrano, prilikom sušenja, maseni prenos može biti difuzione prirode, konvektivne prirode ili u slučaju kada se oba fenomena prenosa mase odvijaju zajedno, mešovito difuziono - konvektivne prirode. U literaturi postoje različita objašnjenja masenog prenosa tokom procesa sušenja koja se vezuju za različite modele sušenja. Cilj svih razvijenih modela sušenja je bio pokušaj produbljivanja i boljeg razumevanja procesa sušenja, uz definisanje praktičnih znanja koja bi mogla ili mogu dovesti do otklanjanja različitih konkretnih inženjerskih problema povezanih sa procesom sušenja. Mada se već duži niz godina proces sušenja proučava i istražuje širom sveta, istraživanja procesa sušenja su idalje aktuelna kako sa aspekta

optimizacije postojećih procesa i smanjenja utrošaka energije pri vođenju istih, tako i sa aspekta razvoja novih energetski povoljnijih postupaka sušenja. Pored velikog broja istraživača i literature koja neminovno prati razvoj u oblasti sušenja poslednjih godina došlo je i do značajnog informatičkog razvoja [29-31] koji omogućava modelovanje i rešavanje koplikovanih matematičkih opisa procesa sušenja primenom savremenih kompjutera.

Poznavanje osnovnih parametara kao što su: poroznost materijala, sadržaj vlage u materijalu, stepen zasićenja materijala, napon pare, kapilarni pritisak, temperatura, vlažnost vazduha, brzina vazduha za sušenje, itd., je veoma značajno za proces analize eksperimentalnih podataka, karakterizaciju i modelovanje procesa sušenja poroznih materijala.

U literaturi prikaz opisa procesa sušenja može se zasnivati na teorijskim, poluteorijskim i empirijskim principima. Teorijski i poluteorijski principi opisa procesa sušenja se baziraju, na više ili manje uspešnom sveobuhvatnom sagledavanju, definisanju i matematičkom opisivanju transporta mase i energije koji se odvija tokom samog procesa sušenja. Za razliku od teorijskih i poluteorijskih modela, empirijski modeli nemaju jaku teoretsku osnovu i više pretstavljaju empirijsko statističke modele, koji uvažavajući iskustveno emirijske postavke, pokušavaju da na što bolji način fituju eksperimentalno dobijene podatke. Mogu se koristiti za interpolaciju u slučajevima kada se laboratorijski i industrijski uslovi sušenja ne razlikuju mnogo. Kada su ovi uslovi ispunjeni, mogu biti od velike koristi pri konstruisanju sušara i optimizaciji samog procesa sušenja. Primenljivost modela treba ipak prvo da bude potvrđena, poređenjem sa eksperimentalnim rezultatima.

Kako bi se dobila sveobuhvatna slika i prikazale različite teorijske postavke sušenja, iz kojih proističu teorijski i poluteorijski modeli sušenja, važno je da se upoznamo sa osnovnim pojmovima neophodnim za razumevanje modelovanja procesa sušenja, kao i najopštijim informacijama o brzinama i stadijumima sušenja.

Upravo iz tih razloga ovo poglavlje će se sastojati iz tri celine. U prvoj celini će biti definisani osnovni pojmovi neophodni za razumevanje i modelovanje procesa sušenja, u drugoj celini će biti iznete najopštije informacije o brzinama i stadijumima sušenja a u trećoj celini će biti ukratko predstavljene najznačajnije teorije i modeli.

#### 2.2.1 Osnovni pojmovi neophodni za razumevanje modelovanja procesa sušenja

Prilikom modelovanja procesa sušenja uobičajeno se koriste tri nezavisne promenljive: sadržaj vlage (saturacija), temperatura i pritisak gasa. Sve ostale dinamičke promenljive se mogu izraziti kao funkcije ove tri nezavisne promenljive.

*Poroznost* materijala predstavlja odnos ukupne zapremine pora prema ukupnoj zapremini materijala i definisana je jednačinom 1.

$$\Psi = \frac{V_{pora}}{V_{ukupnom}} \tag{1}$$

Poroznost se određuje eksperimentalno. Postoje razne tehnike za merenje poroznosti, kao što su adsorpcija helijuma, živina porozimetrija itd... Za određivnaje poroznosti kod opekarksih proizvoda koristi se tehnika živine porozimetrije. Nažalost, ovom tehnikom se ne mogu određivati pore manje od 2.5 nm. Najmanja veličina pora koja se može odrediti je limitirana maksimalnim pritiskom koji se može postći u uređaju za ispitivanje poroznosti. Više podataka o ovoj mernoj tehnici se može naći u radovima Gieche [32,33] ili Lowella [34].

*Stepen zasićenja* (saturacija) predstavlja udeo zapremine pora popunjen vodom i definisan je jednačinom 2. Stepen zasićenja predstavlja bezdimenzionu veličinu i uzima vrednosti od 0 (kada je uzorak potpuno suv) do 1 (kada je uzorak potpuno zasićen).

$$S = \frac{V_{vode}}{V_{pora}}$$
(2)

*Sadržaj vlage* predstavlja odnos između ukupne mase vode i mase suvog uzorka i definisan je jednačinom 3. Veza između sadržaja vlage i stepena zasićenja je definisana jednačinom 4, gde  $\rho_{vo}$  i  $\rho_s$  predstavljaju gustinu vode i gustinu čvrstog uzorka respektivno.

$$X = \frac{M_{vo}}{M_s}; \quad \frac{\text{kg vode}}{\text{kg suvog uzorka}}$$
(3)

$$X = \frac{\psi \rho_{vo}}{(1 - \psi)\rho_s} S \tag{4}$$

Gasna faza označena subskriptom g se može posmatrati kao smeša vazduha i vodene pare. Vazdušna faza i faza vodene pare će biti označene subskirptom v, p. Ako pretpostavimo idealnu gasnu smešu ukupni pritisak smeše će predstavljati sumu parcijalnih pritisaka vazduha i vodene pare. Mera sadržaja pare u gasu je njen parcijalni pritisak. U inženjerskim proračunima međutim, kao mera sadržaja pare u gasu koristi se apsolutna vlažnost (intenzivna veličina nezavisna od dimenzija sistema).

*Apsolutna vlažnot (H)* predstavlja broj kilograma vodene pare koja dolazi na jedan kilogram suvog vazduha.

$$H = 0,622 \cdot \frac{p_p}{P - p_p} \tag{5}$$

*Apsolutna vlažnost u tački zasićenja*, predstavlja maksimalni sadržaj vodene pare koju vazdušni medijum može da nosi sa sobom.

**Procentna apsolutna vlažnost** ( $\psi$ ) je odnos apsolutne vlažnosti na datom pritisku i temperaturi i apsolutne vlažnosti zasićenja (H<sub>z</sub>) na istom pritisku i temperaturi, pomnožen sa 100:

$$\psi = \frac{H}{H_z} \cdot 100\% \tag{6}$$

*Relativna vlažnost* je odnos parcijalnog pritiska pare u vazduhu na datom ukupnom pritisku i temperaturi i napona pare vode na istom ukupnom pritisku i temperaturi:

$$H_{R} = \frac{p_{p}}{p_{pz}} = \frac{p_{p}}{P_{W}} = \frac{y_{p}}{y_{pz}}$$
(7)

gde je  $p_{pz} = p_W$  - parcijalni pritisak zasićenja jednak je naponu pare vode.

Procentna relativna vlažnost se dobija množenjem gornjeg količnika sa 100.

$$\varphi = \frac{p_p}{p_{pz}} \cdot 100 = \frac{p_p}{P_W} \cdot 100 = \frac{y_p}{y_{pz}} \cdot 100\%$$
(8)

*Procenat vlažnosti vazduha:* predstavlja masu vodene pare u vazdušnom medijumu u poređenju sa masom vodene pare koju bi taj vazduh nosio ako bi bio u zasićenom stanju izraženu u %.

*Ravnotežna vlažnost* predstavlja vrednost sadržaja vlage pri kojoj uzorak koji se suši niti dobija niti gubi vlagu, ili drugim rečima predstavlja minimalni sadržaj vlage do kog materijal teoretski može biti osušen pri datim uslovima sušenja.

*Temperatura suve kugle* predstavlja vrednost temperature koja se dobija očitavanjem direktno sa mernog uređaja postavljenog u medijum za sušenje.

*Temperatura vlažne kugle* predstavlja vrednost temperature koja se dobija sa mernog uređaja postavljenog u medijum za sušenje, uz uslov da je merni uređaj u konstantnom kontaktu sa tečnom vodom (što se postiže obmotavanjem rezervoara sa živom pomoću gaze i njegovim potapanjem u posudu sa vodom). Razlika u temperaturama očitana na ova dva termometra je proporcionalna veličini relativne vlažnosti. Danas postoje i moderni električni uređaji koji vremenom sve više istiskuju klasičan način merenja relativne vlažnosti.

*Kapilarni pritisak* predstavlja razliku između pritiska gasa  $P_g$ i pritiska tečne vode  $P_w$ , koji nastaje zahvaljujući površinskom naponu  $\sigma$  prisutnom u pori, na graničnoj površini tečno – čvrsto. Kapilarni pritisak je definisan jednačinom 9.

$$P_{c} = \frac{2\sigma\cos\theta}{r}; \ i P_{c} = P_{g} - P_{w}$$
(9)

gde je r radijus kapilarne cevi a  $\theta$  je kontaktni ugao između vode i čvrstog materijala.

*Sorpcione izoterme* predstavljaju zavisnosti između ravnotežnog sadržaja vlage i relativne vlažnosti vazduha. Ove izoterme se određuju eksperimentalno na taj način što se omogućava dovoljno dug kontakt materijala i vazduha pri izotermskim uslovima. Tipičan izgled sorpcionih krivih je prikazan na slici 6.

Veliki broj istraživanja je sproveden sa ciljem određivanja sopcionih izotermskih krivih a prikaz nekih od njih se može naći u radovima Chemkia [35], Zandena [36], Kasta [37] i Kischera [38]. Sorpciona ravnoteža je definisana ravnotežnim sadržajem vlage  $X_{eq}$  za zadatu vrednost relativne vlažnosti  $\varphi$  i temperature T.



Slika 6. Sorpcione izoterme

*Sistem glina voda* predstavlja jednu koherentnu masu, koja se može oblikovati istiskivanjem. Još uvek ne postoji opšte prihvaćena teorija o strukturi vode između čestica gline koja bi u potpunosti objasnila ponašanje ovog složenog sistema.

Poznato je da debljina sloja vode oko čestica gline zavisi od prirode izmenljivih katjona minerala glina, kao i od prirode jona rastvorenih u vodi. Debljina sloja vode oko čestica gline posebno ima uticaja na reološka svojstva sistema glina – voda kao što su plastičnost i viskozitet. Reološke osobine sistema voda - čestice gline razlikuju se od osobina suspenzija u:

- većem sadržaju čvrste faze u plastičnoj masi,
- manjem sadržaju vode,
- boljim mehaničkim osobinama i
- dugotrajnom zadržavanju oblika koji plastična masa dobija tokom oblikovanja.

Sistem glina – voda može se razmatrati i kao koloidni sistem ili plastični gel, koji se sastoji od čestica glina različitih veličina okruženih slojem vode. Plastična masa glinene supstance odnosno struktura kolidnog gela, nastaje slaganjem koloidnih čestica (micela), pri čemu svaka čestica zadržava svoju individualnost, a film vode postaje kontinualan u celoj masi [22].

*Plastičnost* se definiše kao sposobnost sistema da se deformiše pod dejstvom spoljne sile. Preciznije rečeno plastičnost predstavlja sposobnost sistema, da bez narušavanja, prima određen oblik i zadržava ga i posle prestanka dejstva sile. Sama plastičnost glinene mase zavisi od njene hidrofilnosti, stepena disperzije i sadržaja uklopljenog vazduha. Za razliku od vode prisutne u mineralima, koja može da se javi u nekoliko oblika [20,39,40] (mehanički uklopljena, higroskopna, kristalna i konstituciona), voda može biti prisutna u plastičnoj glinenoj masi [22] kao:

- adsorbovana voda,
- međuslojna voda,
- voda u porama i
- voda u obliku kontinualnih slojeva oko čestica gline

*Adsorbovana voda* je voda u neposrednoj blizini površine čestica glina, koja je za površinu čestica vezana vodoničnim vezama. Debljina ovog sloja se kreće od 1 do 2 molekulska sloja vode. Ovako vezana voda zavisi od vlažnosti okolnog vazduha, odnosno posle nekog vremena glinena masa ima sadržaj vlage koji je u ravnoteži sa vlagom iz vazduha koji je okružuje.

*Međuslojna voda* javlja se samo kod slojevitih silikata. Kada je prisutna omogućuje širenje slojeva u kristalnoj rešetci u pravcu z - ose, izazivajući bubrenje gline. Za uklanjanje ove vode potrebna je viša temperatura i energija u odnosu na uklanjanje adsorbovane vode.

*Voda u porama* je voda koja ispunjava pore. Kod plastične mase voda u porama zauzima oko 40 vol% ukupne zapremine. Kada voda prekrije površinu u tankom molekulskom sloju, ona počinje da popunjava prazan prostor između finih čestica kapilara [20,22,41]. Kapilare su definisane kao šupljine ili pore prečnika manjeg od 1µm. Pošto većina keramičkih kompozita poseduje i veće pore (50 - 100µm), zahvaljujući različitom rasporedu istih, ove pore se postepeno popunjavaju vodom.

*Voda oko čestica glin*e, u obliku kontinualnih slojeva, se formira od viška vode. Tako formirani kontinualni filmovi oko čestica povećavaju pokretljivost između čestica [42,43].

Pored gore navedenih pojmova prilikom opisa i modelovanja procesa sušenja u radovima Krischera i Krasta, Duliana ili Schluendera [38,44,45], mogu se pronaći dodatne informacije i objašnjenja drugih termina koji nisu obrađeni ili navedeni u ovom poglavlju.

#### 2.2.2 Prikaz opštih informacija o brzinama i stadijumima sušenja

Vlažni opekarski proizvodi predstavljaju kapilarno porozna tela u kojima su pore potpuno ili delimično ispunjene vodom. Sušenje opekarskih sirovina i oblikovanih opekarskih proizvoda je složena operacija simultanog prenosa mase i toplote u heterogenom polidisperznom sistemu materijal – voda – vazduh [43,46,47]. Proces sušenja je praćen promenom entalpije i sadržaja vlage. Za vreme sušenja dolazi do prenosa vode iz unutrašnjeg dela materijala ka njegovoj površini sa koje voda slobodno isparava. Iz opekarskih proizvoda se uklanja samo fizički vezana vlaga, koja se sastoji iz slobodne (voda u porama i voda oko čestica) i higroskopne vlage [23,40,43]. Istovremeno sa uklanjanjem vlage, čestice gline se približavaju pod dejstvom sila molekularnog privlačenja, usled čega se smanjuje zapremina proizvoda i raste mehanička čvrstoća. Skupljanje se nastavlja samo do određene granice vlažnosti proizvoda, posle čega dalje sniženje vlažnosti ne dovodi do daljeg smanjenja dimenzije proizvoda.

Da bi se odvijao proces sušenja keramičkih materijala potrebno je da se dovede dovoljna količina toplotne energije i obezbede dobri uslovi prenosa vodene pare sa površine uzorka u okolnu sredinu [40,43,46]. Zajedno sa povećanjem temperature materijala, kinetička energija molekula vode, koji se drže na površini materijala koji se suši, raste. U jednom trenutku kinetička energija molekula vode postaje veća od međumolekulskih sila koje drže vodu na površini uzorka, i tada dolazi do kidanja pojedinuh molekula vode od površine i njihovog prelaska u gasnu fazu. Ovaj proces kidanja molekula i njihovog prelaska u gasnu fazu naziva se površinsko isparavanje. Gradijent koncentracije vodene pare u gasnoj sredini nad površinom isparavanja, obezbeđuje difuziju otkinutih molekula od površine vode u više slojeve gasne sredine. Takav proces prelaska molekula vode sa površine u gasnu sredinu, naziva se spoljašnja difuzija. Na taj način isparavanaje vode sa površine materijala koji se suši se obavlja mehanizmom spoljašnje difuzije kroz odgovarajući formirani granični sloj.

Na slici 7 dat je shematski prikaz promene sadržaja vode u toku sušenja opekarskog proizvoda a na slici 8 prikaz brzine sušenja opekarskih proizvoda sa

definisanim karakterističnim fazama sušenja. Brzina sušenja se definiše kao promena sadržaja vlage u keramičkom telu u jedinici vremena. Očigledno, nagib krive prikazan na slici 7 je u početnom stadijumu sušenja keramičkog proizvoda, uniforman (konstantan) u intervalu od tačke A do tačke B. To je razlog zašto se taj period u praksi i naziva period konstantne brzine sušenja [22,23,42,43,46]. Sa daljim sušenjem iza tačke B brzina sušenja opada, pri čemu se može reći da je brzina opadanja i dalje konstantna. Drugim rečima nagib krive prikazan na slici 7 od tačke B do tačke C predstavlja brzinu sušenja koja se i dalje konstantno smanjuje. Interval sušenja od tačke B do tačke C se uobičajeno naziva prvi period opadajuće brzine sušenja.



Slika 7. Promena sadržaja vode u proizvodu tokom sušenja

U narednom periodu sušenja, od tačke C do tačke D brzina sušenja opada progresivno. Ovaj interval sušenja se uobičajeno naziva drugi opadajući period sušenja. Informacije prikazane na slici 7 se mogu jasnije uočiti na slici 8. Tako se na slici 8 jasno uočava da se sušenje odvija konstantnom brzinom od tačke A do tačke B. Iza tačke B brzina sušenja opada konstantno do tačke C a zatim se brzina sušenja smanjuje polako sve dok se operacija sušenja ne dovede do kraja. Proces sušenja se u principu može podeliti na dva perioda. Period konstantne brzine sušenja i period opadajuće brzine sušenja. Tačka B na slikama 7 i 8 se uobičajeno naziva kritična tačka sušenja. Skupljanje keramičkog proizvoda odvija se sve do ove tačke odnosno do momenta dostizanja kritičnog sadržaja vlage (K<sub>t</sub>). Drugim rečima skupljanje iza ove tačke je zanemarljivo sa daljim napredovanjem sušenja [43].



Slika 8. Dijagram brzine sušenja

#### Skupljanje proizvoda prilikom sušenja

Skupljanje oblikovanog proizvoda je uobičajeno izazavano kapilarnim fenomenom, a kao posledica prisustva malih pora u keramičkom materijalu [48]. Kapilarne sile potiču od promene slododne površinske energije,  $\Delta E$ , nastale kada se voda raširi na površini keramičkog materijala. Faktički kapilarne sile predstavljaju rezultat preklapanja prisutnih vodenih filmova. Vlaženje zidova pora vodom vodi ka uspostavljanju napona u tečnosti koji se može opisati kao negativni pritisak. Ovaj pritisak zavisi ne samo od vrednosti međugranične specifične energije već zavisi i od veličine pora prisutnih u materijalu. Drugim rečima, tečnost će biti pod određenim naponom kao posledica kapilarnog pritiska čija vrednost odgovara sili pritiska koja deluje na oblikovani kapilarno porozni materijal. U skaldu sa tim, promena zapremine oblikovanog proizvoda odgovara vrednosti zapremine transportovane vode koja je isparila sa njegove površine. Kako se proces sušenja nastavlja, sve više vode se uklanja i pri tome dolazi do sve većeg približavanja i zbijanja česica kao odgovora na dejstvo kapilarnih sila. Kao što je već prethodno naznačeno skupljanje u toku sušenja je karakteristično samo za period I faze sušenja.

Proces sušenja utiče na konačne osobine keramičkog proizvoda. Tokom procesa sušenja može doći do pojave defekata ili otkrivanja defekata koji se nisu videli a potiču iz prethodnih faza u proizvodnji. Pukotina predstavlja osnovni defekat koji se može javiti tokom procesa sušenja. Obrazovanje pukotina i krivljenje proizvoda pri sušenju je usko povezano sa fizičko-hemijskim osobinama glina [20,21,23,24,40]. Pojava pukotina je češća kada su zidovi predmeta koje se suši deblji i kada brzina sušenja veća. Pukotine najčešće nastaju na krajevima oštećenja ili pora, gde je prisutno naprezanje materijala.

#### Faza I: Period konstantne brzine sušenja

Osnovna pretpostavka kaže da je u stadijumu kostantne brzine sušenja površina keramičkog proizvoda prekrivena kontinualnim vodenim filmom. Kako isparavanje napreduje, voda koja otparava sa površine se konstantno nadomešćuje kapilarnom sukcijom vode iz unutrašnjosti materijala. Brzina isparavanja u ovom periodu sušenja je identična onoj koja bi postojala kada bi dolazilo do slobodnog isparavanja vode iz posude uz uslov da su u oba slučaja temperatura, vlažnost i brzina vazduha koji se koristi kao medijum za sušenje isti. Na slici 9 predstavljen je poprečni presek keramičkog materijala koji se suši zajedeno sa shematskim prikazom toka prenosa mase i energije prilikom procesa sušenja [22,23,42,43].

Ako se sav toplotni prenos na površini keramičkog proizvoda odvija konvekcijom onda se može reći da temperatura površine keramičkog materijala odgovara temperaturi vlažne kugle medijuma za sušenje kao i da entalpija površine odgovara entalpiji uspostavljenoj na temperaturi vlažne kugle.

Brzina isparavanja pri sušenju R, predstavlja brzinu uklanjanja vode sa površine keramičkog materijala i izražena je kao masa otparene vode po jedinici površine sa koje se odvija isparavanje. Ova brzina je proporcionalna razlici entalpija na površini materijala koji se suši  $(h_{povr})$  i entalpije u masi vazduha za sušenje  $(h_{amb})$ .

$$R = \zeta \left( h_{\text{površine}} - h_{\text{ambijenta}} \right) \tag{10}$$

gde je:  $\zeta$  – konstanta proporcionalnosti ili koeficijent masenog prenosa, R – brzina uklanjanja vode u kg/m<sup>2</sup>. Brzina isparavanja pri konvektivnom toplotnom transportu je data jednačinom (11).



Slika 9. Shema prenosa mase i energije tokom procesa sušenja

$$R = \frac{k(T - T_{vk})}{\Delta h_{isparavanja}} \tag{11}$$

gde je:

R – brzina uklanjanja vode

k - koeficijent konvektivnog toplotnog prenosa

 $\Delta h_{isparavanja}$  – toplota isparavanja vode

T i T<sub>vk</sub> su temperatura suve kugle termometra i temperatura vlažne kugle termometra.

Poznato je da se koeficijent k menja sa brzinom vazduha. Razne jednačine se koriste za određivanje ovog koeficijenta. U najjednostavnijem slučaju k se može opisati: jednačinom (12) za slučaj kada vazduh struji paralelno sa površinom proizvoda odnosno jednačinom (13) za slučaj kada vazduh struji normalno na površinu proizvoda.

$$k=0.0128G^{0.8}$$
 (12)

$$k=0.037G^{0.37}$$
(13)

gde G predstavlja brzinu mase vazduha u kg/m<sup>2</sup>h
Ako se detaljnije pogleda jednačina (11) može se uočiti da je pogonska sila koja omogućuje toplotni transfer i transport vodene pare sa površine u konstantnom periodu sušenja, određena razlikom između temperature suve i vlažne kugle i uslovima strujanja vazduha za sušenje. Važno je istaći da temperatura na kojoj se suši proizvod nije jedina pogonska sila za proces sušenja. Potrebno je da pored dovoljno toplotne energije za odvijanje procesa isparavanja, i medijum koji odnosi vodenu paru sa površine keramičkog proizvoda može da na toj temperaturi primi određenu količinu vodene pare. Proces sušenja se neće odvijati ako je okolni vazduh koji okružuje proizvod zasićen vodenom parom nezavisno od visine temperature vlažne kugle.

Važno je istaći da se tokom perioda konstantne brzine sušenja isparavanje odvija samo na površini, a transport vode se odvija iz unutrašnjosti ka površini proizvoda. Ako su rastvorne soli prisutne u keramičkom telu one će biti transportovane zajedno sa vodom do površine proizvoda, gde će biti iznete na površinu proizvoda kao posledica procesa isparavanja. U periodu konstantne brzine sušenja, temperatura površine ne može da pređe temperaturu tačke ključanja vode. Ako toplotni prenos prevaziđe uslove normalnog sušenja u periodu konstantne brzine sušenja, para će se generisati unutar keramičkog tela i na kraju će izazivati "eksplozivno" prskanje proizvoda. Iz ovog razloga, vazduh koji se koristi ne sme da sadrži veliku količinu toplote, odnosno temperatura suve kugle termometra ne sme da bude previsoka. Obzirom da se skupljanje odvija u ovoj fazi sušenja, brzina sušenja mora biti ograničena da bi se sprečilo pucanje proizvoda.

# Faza II : Prvi period opadajuće brzine sušenja

Pošto se dostigne kritična tačka  $K_t$  sušenja otpočinje prvi period opadajuće brzine sušenja. Tada površina keramičkog materijala više nije prekrivena u potpunosti sa vodom i isparavanje otpočinje ispod površine keramičkog tela. Drugim rečima u ovoj fazi dolazi do povlačenja fronta isparavanja u unutrašnjost i aktiviranja dodatnih mehanizama koji regulišu maseni prenos vlage. Na taj način meahnizam kapilarne sukcije zajedno sa mehanizmom isparavanja i kondenzacije i difuzijom vodene pare reguliše maseni prenos vlage [42,43,49].

U ovom periodu sušenja postoje dve kontrolne promenljive: temperatura suve kugle vazduha za sušenje (koja posledično uslovljava i brzinu prenosa toplote) i sposobnost keramičkog tela da se "oslobađa" vodene pare (stope pokretljivosti vodene pare). Temperatura utiče na povećanje pokretljivosti i ubrzanje procesa difuzije vodene pare kroz poroznu strukturu "osušene" zone proizvoda. Mada i drugi parametri utiču na ukupni maseni prenos vlage ka površini proizvoda, (npr. viskoznost vode u kapilarama nastavlja da opada, što utiče na transport vode u kapilarama.), brzina kojom se obavlja difuzija unutar osušenog dela (zone) proizvoda je ta koja određuje brzinu sušenja proizvoda. Shodno tome u cilju ubrzanja procesa sušenja poželjno je dovođenje dodatne toplote u Fazi II. Dodatna toplota zagreva proizvod povećavajući njegovu temperaturu čime se ubrzava proces difuzije.

#### Faza II: Drugi period opadajuće brzine sušenja

U drugom periodu opadajuće brzine sušenja, zaostala voda u kapilarama i površinska voda se uklanjaju. Osnovni mehanizam sušenja u ovom periodu je difuzija vodene pare iz proizvoda. Pošto difuzija kontroliše brzinu sušenja, temperatura u sušari predstavlja glavnu kontrolnu promenljivu. U ovoj fazi sušenja temperatura doseže najvišu vrednost [50,51].

Ne postoji tačna linija razdvajanja između prvog i drugog perioda opadajuće brzine sušenja, izuzev što nagib krive brzine sušenja počinje da opada na način koji sugeriše paraboličnu zavisnost. U suštini mnogi transportno – kontrolišući procesi koji se opažaju u keramičkim materijalima imaju oblik parabolične zavisnosti koja se može prestaviti jednačinom (14).

$$y^2 = kDt \tag{14}$$

gde je:

y – zavisna veličina (odnosno debljina osušenog spoljnog sloja proizvoda koji se suši),

k-konstanta proporcionalnosti,

D – difuzioni koeficijent i

t – vreme.

Ako se brzina sušenja R, iskaže kao diferencijalna relacija  $\frac{dy}{dt}$ , onda se dobija  $R = \frac{dy}{dt} = \frac{kD}{2y}$ (15) Jednačina (15) predviđa da će se brzina sušenja smanjivati kontinualno sa nastavkom procesa sušenja u II fazi opadajuće brzine sušenja (jer se y povećava). Ova jednačina definiše oblik krive brzine sušenja sa slike 9 od tačke C do tačke D. Obzirom na činjenicu da je difuzija termički aktiviran proces, difuzioni koeficijent najčešće prati Arenijusovu jednačinu (16). Ova relacija ukazuje da se sa povećanjem temperature difuzija vođenih molekula povećava eksponencijalno. U drugom opadajućem periodu sušenja, visoke temperature su neophodne da bi se sušenje završilo u razumnom vremenskom periodu.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \tag{16}$$

gde je:

D<sub>0</sub>-konstanta proporcionalnosti,

Q – aktivaciona energija za difuziju,

R – gasna konstanta i

T – absolutna temperatura

# 2.2.3 Literaturni pregled transportnih fenomena i teorija sušenja

Različiti fenomeni masenenog i toplotnog prenosa odvijaju se tokom trajanja procesa sušenja. Tokom sušenja, maseni i toplotni transport može biti difuzne ili konvektivne prirode, a može se desiti i da se se oba prenosa odvijaju zajedno. Osnovni maseni transportni mehanizmi su difuzija gasa i vode uslovljena koncentracionim gradijentom i konvekcija gasa i vode uslovljena gradijentom pritiska. Transport vlage unutar čvrstog materijala koji se suši može se prema Mujumdaru[52] odvijati pomoću jednog od sledećih mehanizana masenog transporta:

- Difuzijom vode, ako je površina čvrstog materijala koji se suši ispod temperature ključanja vode,
- Difuzijom pare, ako voda isparava unutar materijala,
- Knudsenovom difuzijom, ako se sušenje odvija pri niskim temperaturama i pritiscima,
- Površinskom difuzijom,

- Konvekcijom gasa i vode uslovljenom razlikom hidrostatičkih pritisaka, kada brzina unutrašnjeg isparavanja postane veća od brzine transporta pare kroz materijal koji se suši ka njegovoj okolini i
- Kombinacijom navedenih mehanizama.

# Difuzija gasa i vode uslovljena koncentracionim gradijentom

U mnogim procesima sušenja, za komponente smeše vazduha i pare može se reći da podležu zakonima idealnog gasa. Molarni protok pare i gasa su definisani Fikovim zakonom difuzije.

$$\overset{\bullet}{N}_{v} = -n_{g}A\delta_{va}\nabla Y_{v} \quad \text{i} \qquad \overset{\bullet}{N}_{a} = -n_{g}A\delta_{va}\nabla Y_{a} \tag{17}$$

U jednačini (17) A predstavlja poprečni presek normalan na prenos mase;  $\delta_{va}$  je binarni difuzioni koeficijenat za paru i vazduh; Y<sub>v</sub>, Y<sub>a</sub> predstavljaju molarne udele pare i vazduha respektivno dok je n<sub>g</sub> molarna gustina gasne smeše. Molarna gustina se računa iz jednačine idealnog gasa i definisana je jednačinom 18.

$$n_g = \frac{P_g}{RT} = \frac{\rho_g}{M_g} \tag{18}$$

Pošto se razmatra difuzija binarne smeše, protok molekula pare jednak je jednak protoku molekula vazduha u suprotnom smeru,  $\dot{N}_a = - \dot{N}_v$  što predstavlja uslov ekvimolarne difuzije. Jednačina (17) se može iskazati u formi masenog fluksa kao:

$$\overset{\bullet}{m_{\nu}} = -\rho_g \delta_{\nu a} \nabla y_{\nu} \qquad \text{i} \qquad \overset{\bullet}{m_a} = -\rho_g \delta_{\nu a} \nabla y_a \qquad (19)$$

Kod poroznih sistema, binarni difuzioni koeficijenat  $\delta_{va}$  se zamenjuje sa efektivnim difuzionim koeficijentom D<sub>eff</sub> koji je funkcija binarnog difuzionog koeficijenta, stepena zasićenja vlagom i strukture (prirode) materijala koji se suši.

$$\mathbf{m}_{v} = -\rho_{g} D_{eff} \nabla y_{v} \qquad \mathbf{i} \qquad \mathbf{m}_{v} = -\rho_{g} D_{eff} \nabla y_{a} \tag{20}$$

#### Konvekcija gasa i vode uslovljena gradijentom pritiska

Konvektivni transport tečne vode i gasa je predstavljen preko brzina tečnosti i gasa. Ove brzine su definisane opštim Darcy-evim zakonom (21), gde su:  $V_w$  i  $V_g$  prosečne masene brzine a  $\psi_w$  i  $\psi_g$  gravitacioni potencijali. U mnogim slučajevima gravitacioni efekat se može zanemariti. U jednačini (21) K predstavlja tenzor apsolutne permeabilnosti. Ovaj tenzor fizički predstavlja meru permeabilnosti ili osobine fluida da teče kroz medijum u slučaju kada je samo jedan fluid prisutan u medijumu. Apsolutna permeabilnost je nezavisna od fluida i zavisi samo od strukture materijala koji se suši. Simboli k<sub>w</sub> i k<sub>g</sub> odnose se na tenzore relativne permeabilnosti vode i gasa. Ovi tenzori opisuju kako se permeabilnost smanjuje zahvaljujući prisutnosti druge faze. Relativna permeabilnost zavisi od stepena zasićenja fluidom.

$$V_{w} = -\frac{K \cdot k_{w}}{\eta_{w}} (\nabla P_{w} - \nabla \psi_{w}) \qquad \text{i} \qquad V_{g} = -\frac{K \cdot k_{g}}{\eta_{g}} (\nabla P_{g} - \nabla \psi_{g})$$
(21)

#### Energetski transport

Prilikom sušenja poroznih materijala toplotni prenos se odvija pomoću različitih mehanizama odnosno putem: difuzije, konvekcije, kondukcije i zračenja. Difuzija je uslovljena molarnim odnosno masenim gradijentom, a konvekcija gradijentom pritiska. Toplotni prenos kondukcijom je uslovljen gradijentom temperature i najčešće se opisuje Furijeovim zakonom prikazanim jednačinom (22).

$$q_{\text{conduction}} = -\lambda_{\text{eff}} \nabla T \tag{22}$$

U jednačini (22),  $\nabla T$  predstavlja gradijent temperature, a  $\lambda_{eff}$  je tenzor efektivnog koeficijenta kondukcije. Ovaj tenzor zavisi od strukture, materijala i stepena zasićenosti vlagom. Prenos mase zračenjem je obično jako mali pa se uobičajeno može zanemariti.

Poznavanje konvektivnog toplotnog i masenog prenosa koji je prisutan prilikom sušenja poroznih materijala je od značaja u mnogim industrijskim delatnostima kao što su na primer: proizvodnja građevinskih materijala, drveta, papira ili konzervacija hrane. Numeričko rešavanje problema, konvektivnog prenosa toplote i mase u poroznom materijalu koji se suši, podrazumeva da se oba transporta u vazduhu i u poroznom materijalu koji se suše modeluju (reše). U literaturi se susrećemo sa brojnim rešenjima koja su različitog stepena složenosti [53].

Od velikog broja različitih teorija sušenja, koje su imale za cilj da opišu prenos vlage iz poroznog materijala, tri teorije su dobile opšte naučno priznanje: difuziona teorija, teorija kapilarnog toka i teorija "isparavanja i kondenzacije". Shodno napred iznetom, u literaturi se srećemo sa :

- 1. Difuzionim modelima: (Sherwood [54], Crnack [55], Silva [56], Efremov[2],...),
- 2. Modelima sa povlačećim frontom sušenja (Luikov [57], Tsostas, [58],...),
- Makroskopskim modelima kontinuuma za zbirni multifazni toplotni i maseni transport u poroznim materijalima. Makroskopski modeli kontinuuma se dalje dele u četri podgrupe :
  - bazirane na fenomenološkom pristupu (Philip i De Vries [59,60], Luikov [61,62], Krischer, [63,64],
  - bazirane na pristupu zapremiskog-uprosečavanja na mikroskopskom nivou modeli kontinuuma (Whitaker [65-67], Hong Vu[47]),
  - bazirane na teoriji mešanja (Bowen [68], Kowalski [69,70],...) i
  - porne mrežne modele (Prat, [71,72], Yiotis [73], Irawan[74], ...).

# Difuzioni modeli

Formalno posmatrano matematička teorija difuzije (matematički opis) zasnovana je na teoriji toplotne provodljivosti Carslawa i Jaegera [75]. Među prvima koji su razvili modele sušenja bili su Lewis i Sherwood. Oni su primenili Furijeovu jednačinu toplotne provodljivosti na sušenje čvrstih tela. U ovoj jednačini, temperatura i termička difuzivnost su respektivno zamenjeni vlagom i difuzijom vlage. Sherwood je u radu [54] opisao, da se transport vlage odvija u dva nepovratna procesa: isparavanju vlage sa površine čvrstog tela i difuzije vode u čvrstom telu od unutrašnjosti do njegove površine.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \delta \nabla^2 X \tag{23}$$

X – sadržaj vlage, t – vreme, a  $\delta$  - koeficijenat difuzije koji se određuje eksperimentalno. Ovaj uprošćeni difuzioni model, u kome je difuzivnost vode predstavljena kao konstanta, korišćen je za izračunavanje raspodele vlage u čvrstom telu tokom trajanja procesa sušenja, kao i za poređenje sa eksperimentalnim podacima toka procesa sušenja nekih materijala kao što su: ploče drveta, gline i sapuna. Hougen je u svom radu [76] našao da se distribucija vlage ne može tačno izračunati korišćenjem samo jednačine (23). On je konstatovano da se transport vlage u čvrstom telu dešava ne samo zbog difuzije uslovljene koncentracionim gradijentom, već da postoji i ne Fikov transport uslovljen gradijentom napona izazvan prisustvom drugih pogonskih sila kao što su: gravitacija, spoljašnji pritisak, kapilarni pritisak itd. Takođe je konstatovano da je tokom sušenja sve vreme prisutan i temperaturni gradijent. Hougen je još 1937 godine u radu [77] izvršio ispravku Sherwoodovog modela. On je zadržao koncept difuzione jednačine prilikom opisa procesa sušenja stim da je umesto koeficijena difuzije u jednačinu (23) uveo koncept efektivnog koeficijenta difuzije, uz pretpostavku da se taj koeficijenat menja tokom trajanja sušenja. Time su i mehanizmi transporta vlage koji su prisutni u čvrstom telu tokom sušenja, a nisu čisto difuzione prirode uključeni u opis sveobuhvatnog transporta vlage.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \left( \delta_{eff} \nabla X \right) \tag{24}$$

Crack je 1975 godine svojim kapitalnim delom "Matematika difuzije" [55] značajno doprineo razvoju difuzionih modela sušenja. Među prvima je opisao difuzioni proces u obliku diferencijalnih jednačina i dao predloge za njihovo rešavanje. U prvih nekoliko poglavlja, Cranck je dao rešenja za najprostije tipove geometrije materijala koji se suši, koja podrazumevaju da difuzioni koeficijenat ima konstantnu vrednost. Tako su izvedene jednačine difuzije za tela oblika tanke ploče, cilindra i sfere. U narednim poglavljima predstavljene su difuzione jednačine kod kojih difuzioni koeficijenat predstavljene su difuzione jednačine kod kojih difuzioni koeficijenat predstavlja promenljivu veličinu i dati su načini rešavanja istih. Crackove diferencijalne jednačine se i danas smatraju klasičnim jednačinama difuzije i često predstavljaju polaznu osnovu u razvoju velikog broja difuzionih modela.

U mnogim situacijama, za transport vlage se može pretpostaviti (aproksimirati) da je jednodimenzionalan. Fikov zakon difuzije se tada iskazuje jednačinom (25).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \left[\frac{\partial}{\partial l} \left(D\frac{\partial X}{\partial l}\right)\right], \text{ gde je l udaljenje od centra ploče debline 2L.}$$
(25)

Cranckovo rešenje jednačine (25) za telo oblika ploče i izotermski proces sušenja podrazumeva uvođenje sledećih pretpostavki:

- da je početna raspodela vlage uniformna u materijalu,
- da je površinska vlaga na materijalu u ravnoteži sa vazduhom koji se koristi za sušenje,
- da nema promene u debljini ploče,
- da koeficijent prenosa toplote ima visoku vrednost (npr.za izotermske uslove) uz činenicu da unutrašnji maseni prenos kontroliše ceo proces sušenja i
- da koeficijenat difuzije ima konstantnu vrednost.

Pre nego što predstavimo Cranckovo rešenje potrebno je dodatno pojasniti pretposlednju pretpostavku. Po analogiji sa toplotnim prenosom termička difuzivnost,  $k/\rho_sC_p$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) je analogna efektivnoj tečnoj difuzivnosti,  $D_{eff}$  (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>). Prilikom adijabatskog konvektivnog procesa sušenja energija za isparavanje vlage sa površine poroznog materijala obezbeđuje se pomoću toplog vazduha za sušenje. Kada su uspostavljeni stacionarni uslovi i toplotni fluks usmeren iz vazduha ka površini materijala on postaje jednak energiji (entalpiji  $L_{vap}$ ) potrebnoj za isparavanje vodene pare sa površine poroznog materijala. U tom slučaju maseni prenos pomnožen sa entalpijom  $L_{vap}$  se može izjednačiti sa toplotnim prenosom što je i definisano jednačinom (26). U ovoj jednačini oznake imaju sledeće značenje:

- h koeficijent prenosa toplote,
- T<sub>a</sub>, T<sub>s</sub> temperatura vazduha odnosno površine materijala koji se suši,
- kg koeficijenat prenosa mase,
- H<sub>a</sub> apsolutna vlažnost vazduha i
- H<sub>s</sub> apsolutna vlažnost vazduha na graničnoj površini materijala koji se suši.

$$q = h \cdot (T_a - T_s) = j_m \cdot L_{vap} = k_g (H_s - H_a)$$
<sup>(26)</sup>

U cilju određivanja odnosa površinske otpornosti masenog prenosa, za različite oblike poroznog materijala koji se suši, na primer telo oblika ploče, neophodno je da se proceni vrednost koeficijenta prenosa mase, definisanog prethodnom jednačinom. Detaljan prikaz metode za proračun odnosa otpornosti masenom prenosu za različite geometrije poroznih materijala izloženih sušenju se može naći u radovima Chirifea [78] i

Coumansa [79]. Odnos površinske otpornosti masenom prenosu S definisan je jednačinom (27), gde je  $l_c$  karakteristična dužina (koja u slučaju poroznog materijala koji se suši oblika ploče predstavlja poludebljinu ploče).

$$S = \frac{D_{eff}\rho_s}{k_g l_c}$$
(27)

Potrebno je ukazati da pored odnosa površinske otpornosti masenom prenosu Biotov maseni broj, definisan jednačinom (28), i Furijeov maseni broj, definisan jednačinom (29), predstavljaju dobre pokazatelje koji ukazuju koji tip masenog prenosa, unutrašnji ili spoljašnji, kontroliše kinetiku ukupnog masenog prenosa. Niske vrednosti Bi broja ( $\leq 0.1$ ) ukazuju da je proces sušenja eksterno kontrolisan, što znači da je unutrašnja otpornost masenom i toplotnom prenosu zanemarljiva. U slučaju poroznih materijala sa velikim porama kao i materijala oblika tankih ploča, uslov da je Bi broj manji od 0.1 je često ispunjen. U slučaju da su vrednosti Bi broja za toplotni i maseni prenos male, temperatura površine uzorka i sadržaj vode na površini uzorka se malo razlikuju od njihovih vrednosti u centru uzorka (ploče), tako da je raspodela temperature i vlage u materijalu uniformna. Brzina zagrevanja i obezvodnjavanja zavisi tada samo od intenziteta toplotnog i masenog transfera na graničnoj površini čvrsto/vazduh tako da je proces masenog i toplotnog transefra eksterno kontrolisan.

$$Bi = \frac{k_g l_c}{D_{eff}}$$
(28)

$$F_0 = \frac{D_{eff}t}{l_c}$$
(29)

U periodu opadajuće brzine sušenja, povećanje koeficijenta prenosa mase k dovodi do bržeg smanjenja sadržaja vlage na graničnoj površini što takođe dovodi do smanjenja vrednosti vlažnosti vazduha na graničnoj površini. Efekat uvećanja vrednosti koeficijenta prenosa mase k prema tome je delimično kompenzovan smanjenjem pokretačke sile  $(H_s - H_a)$ . Tada unutrašnja difuziona masena otpornost u poroznom materijalu koji se suši je ta koja dominantno kontorliše brzinu procesa sušenja. Shodno napred iznetom konstatuje se da u periodu opadajuće brzine sušenja važi difuziona jednačina. Matematičko pojašnjenje pretpostavke, da koeficijenat prenosa toplote ima visoku vrednost (npr. za izotermske uslove) i da unutrašnji maseni prenos kontroliše proces, odnosno da je spoljašnja otpornost masenom prenosu vlage zanemarljiva, opisano je jednačinom (27). Time se potvrđuje da je pretpostavka opravdana za slučaj postojanja prinudnih konvektivnih uslova na površini materijala koji se suši i niske vrednosti difuzivnosti.

Početni i granični uslovi, za rešavanje jednačine (25) su dati u tabeli 2.

t = 0	0 < l < L	$X = X_0$
t > 0	1 = 0	$\frac{\partial X}{\partial t} = 0$
t > 0	1 = 0	$X = X_e$

Tabela 2. Početni i granični uslovi korišćeni pri rešavanju Cranckove jednačine

Crackovo rešenje za bezdimenzalni sadržaj vlage u ploči je definisano jednačinom (30). Izračunavanje efektivnog koeficijenta difuzije korišćenjem jednačine (30) je bilo predmet rada većeg broja istraživača širom sveta.

$$MR = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 D_{eff} t}{L^2}\right]$$
(30)

Jedno od rešenja predstavlja uprošćena metoda nagiba, po kojoj se efektivni koeficijenat difuzije određuje iz nagiba krive log(MR) - t određenog pri višim vrednostima vremena. Ova metoda pretpostavlja da pri dovoljno dugom vremenu sušenja, članovi u beskonačnoj sumi jednačine (30) konvergiraju brzo, što se u velikom broju slučajeva može precizno aproksimirati korišćenjem prvog člana iz beskonačne serije. Primeri korišćenja ove uprošćene metode se mogu naći u literaturi za veliki broj različitih materijala, kao na primer u radovima Chemkhia[4], (za slučaj glinenih poizvoda), Hamdamia [14], Mortaza [80], Stamatiosa [81], Pardeshia [82] (za slučaj sušenja povrća, voća, cveća).

Na slikama (10) i (11) su predstavljene tipične zavisnosti log(MR) – t , za glinene materijale preuzete iz rada Chemkhia [4], odnosno za povrće preuzete iz rada Mortaza [80]. Na ovim slikama se jasno uočava primena uprošćene metode nagiba.



Slika 10. Tipična zavisnost log (MR) – t za glineni materijal 1



Slika 11. Tipična zavisnost log (MR) – t za voće

Ako se iz jednačine (30) zadrži samo prvi član i ona preuredi u jednostavniju formu dobija se jednačina (31) koja predstavlja uprošćeni tankoslojni model Hendersona i Pabisa.

$$MR = a \exp(-kt) \tag{31}$$

Postoji veliki broj modela koji su bazirani i razvijeni na osnovu klasičnog Cranckovog rešenja jednačine difuzije za slučaj tanke ploče, cilindra ili sfere. Za njih je karakteristično da predstavljaju grupaciju takozvanih polu teorijskih tankoslojnih modela. U tabeli 3. su prikazani najčešće korišćeni tankoslojni modeli.

Modeli zasnovani na bazi jednačine (30)	Ime modela	Model
1	Newton	$MR = \exp(-kt)$
2	Page	$MR = \exp(-kt^n)$
3	Modified Page	$MR = \exp(-(kt)^n)$
4	Modified Page-II	$MR = \exp((-k)(\frac{t}{L^2})^n) \text{ ili } MR = \exp(-\frac{t}{t_k})^n$
5	Henderson and Pabis	$MR = a \exp(-kt)$
6	Logarithmic	$MR = a\exp(-kt) + c$
7	Two-term	$MR = a \exp(-k_0 t) + b \exp(-k_1 t)$
8	Two-term exponential	$MR = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kat)$
9	Diffusion equation	$MR = a \exp(-c \frac{t}{L^2})$
10	Verma et.al	$MR = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-gt)$
11	Modified Henderson and Pabis	$MR = a \exp(-kt) + b \exp(-gt) + c \exp(-ht)$
12	Midilli et.al	$MR = a\exp(-kt) + bt$
Empirijske jednačine	Ime modela	Model
13	Wang and Singh	$MR = 1 + a + bt^2$
14	Thompson	$t = a \ln(MR) + b \left[ \ln(MR) \right]^2$

Tabela 3. Najčešće korišćeni tankoslojni modeli

Radovi Pardeshi-a [82], Jayas-a [83], Sandera [84] i Doymaza [85-87] najbolje prikazuju i opisuju literaturno dostupne tankoslojne modele. Potrebno je naznačiti da teorijski tankoslojni modeli predlažu da je transport vlage kontrolisan uglavnom unutrašnjim mehanizmom otpornosti masenom transportu, dok poluteorijski i empirijski modeli razmatraju samo spoljašnje mehanizme otpornosti masenom transportu. Empirijski modeli su izvedeni kao statističke relacije koje direktno korelišu i povezuju sadržaj vlage i vreme, bez uspostavljanja fizičke veze unutar samog procesa sušenja. Potrebno je istaći da su empirijski i poluempirijski modeli validni unutar specifičnog opsega temperature, brzine i vlažnosti vazduha za koje su razvijeni.

Po mišljenju Sandera [84] modifikovani model Pagea II, koji se uspešno koristio za opisivanje kinetike sušenja skoro svih materijala koje je ova grupa autora ispitivala godinama, se pokazao kao najkorisniji. Parametri ovog modifikovanog modela (konstanta sušenja K, vreme  $t_k$ , n, zajedno sa koeficijentom prenosa mase  $k_m$ , i efektivnim koeficijenatom difuzije  $D_{eff}$ ) se ocenjuju fitovanjem modela sa eksperimentalnim podacima. Ono što treba posebno istaći je da su autori ukazali na činjenicu da parametar  $t_k$  odgovara momentu (vremenu u sekundama) koje je karakteristično za sve materijale i metode zagrevanja. Drugim rečima, autori su ukazali na fizičko značenje parametra  $t_k$  koje označava tačno vreme kada otpočinje period prve ili druge opadajuće brzine sušenja, odnosno momenat kada difuzija vlage u materijalu postaje dominantni mehanizam. Ustanovljeno je i da postoji jasno uočljiv stepen zavisnost između konstante sušenja K i parametra  $t_k$ . Opširnije informacije su date u radovima [84-88].

Više istraživača se nadovezalo na Rad Hogena [76], u kome se govori o uvođenju efektivnog koeficijena difuzije kao promenljive veličine tokom procesa sušenja, sa ciljem određivanja efektivnog koeficijenta difuzije. Utvrđeno je da fizički posmatrano efektivni koeficijenat difuzije predstavlja veličinu koja je u funkciji sadržaja vlage, temperature, tipa materijala koji se suši (stepena skupljanja materijala) i pređašnjih formi toplotne obrade (istorije sušenja). Tako je razvijena metoda za određivanje vrednosti efektivne difuzivnosti pri različitim sadržajima vlage u materijalu poznatija kao metoda nagiba [14,35,89,90]. Eksperimentalna kriva sušenja (MR-t) se poredi sa teorijskom difuzionom krivom (MR-F<sub>0</sub>). Nagib eksperimentalne krive sušenja (dMR/dt)<sub>exp</sub> i teorijski nagib krive (dMR/dFo) se određuju ciklično za svaku vrednost MR (ili X). Efektivni koeficijenat

difuzije Deff za svaku vrednost MR (ili X) se određuje pomoću jednačine (32). Furijeov broj Fo se određije pomoću jednačine (33). Vrednost difuzionog koeficijenta  $D_0$  koja se koristi u jednačini (33) je određena korišćenjem uprošćene metode nagiba.

$$D_{eff} = \frac{\left(\frac{dMR}{dt}\right)_{exp}}{\left(\frac{dMR}{F_0}\right)_{th}} l_0^2$$
(32)

$$F_0 = \frac{D_0 t}{{l_0}^2}$$
(33)

Uporedo sa mogućnošću određivanja efektivnog koeficijenta difuzije metodom nagiba, korišćenjem eksperimentalnih podataka krive sušenja, Suzuki i Madea [91] su među prvima koji su u postavci rešavanja jednačine (24) pretpostavili da efektivni koeficijenat difuzije može da ima formu linearne, eksponencijalne ili polinomalne funkcije.

Na početku, ovi i slični modeli su pokazali određena slaganja ali i neke nedostake. Nedostaci modela su uočeni prilikom njihove primene na materijalima koji su posedovali visok sadržaj vlage na samom startu procesa sušenja. Razlog odstupanja modelovanih od eksperimentalno utvrđenih podataka leži u činjenici da je u tim slučajevima efekat kapilarnog pritiska značajan i da se i on morao uzeti u obzir.

U literaturi se nakon ovih i sličnih pokušaja, krajem osamdesetih godina prošlog veka, uočava praznina u razvoju novih difuzionih modela sušenja koji bi omogućili preciznije određivanje promenljivog efektinog koeficijenta difuzije a time i preciznije opisali kinetiku sušenja poroznih materijala. Veoma mali broj radova prilikom rešavanja difuzionih jednačina je uzeo u obzir činjenicu da određeni porozni materijali (kao što su opekarski proizvodi - gline) pokazuju skupljanje tokom sušenja.

Nuklearna magnetna rezonanca (NMR) predstavlja nedestruktivnu, brzu, preciznu i tačnu tehniku koja omogućava merenje sadržaja vlage u bilo kojoj tački unutar materijala koji se suši. Pored činjenice da ova tehnika zahteva velike količine novca, ona zbog veličine opreme i nemogućnosti njene lokacijske izmene poseduje i niz ograničenja, što je čini praktično neprimenljivom za poluindustrijska ili industrijska merenja sadržaja vlage u materijalu koji se suši. Ipak ova moderna tehnika je iskorišćena za direktno i precizno određivanje raspodele vlage tokom sušenja, a ti podaci su iskorišćeni za poređenje sa numeričkim rezultatima dobijenim raznim difuzionim modelima sušenja [92-94]. Razvoj statističke fizike i kompjuterske tehnike, u proteklih desetak godina omogućio je i da neke od numeričkih metoda za rešavanje difuzionih jednačina, kao što su metoda konačnih elemenata, Njutn-Raspsonova metoda itd. nađu praktičnu primenu.

Sve ovo je uticalo da je u poslednjih desetak godina razvoj difuzionih modela ponovo dobio na značaju. Tako je Guillard [95] koristio difuzioni model za predviđanje raspodele vlage u hrani, a proračun je pokazao visoko slaganje sa eksperimentalnim podacima. Pored Guillarda, Lisboa i Simala potrebno je istaći par istraživačkih grupa okupljenih oko Wiltona da Silve, Efremova i Dincera koje su dale značajan doprinos u izgradnji difuzionih modela.

Kako bi opisao proces sušenja paralelopipednih čestica ulja, Lisboa [96] je razvio trodimenzioni model zasnovan na difuzionom modelu uz pretpostavku o konstantnom difuzionom koeficijentu. Simal [97] je predstavio dva difuziona modela za predviđanje krivih sušenja ananasa pri različitim temperaturama. U modelu 1 efektivni difuzioni koeficijenat je tretiran kao temperaturno zavistan, dok je u modelu 2 ovaj koeficijenat pored temperaturne zavisnosti posedovao i osobinu zavisnosti od lokalnog sadržaja vlage. Analiza rezultata je pokazala da se model 2 može koristiti za preciznu simulaciju procesa sušenja ananasa. Uključivanje lokalnog sadržaja vlage u difuzionu jednačinu je značajno povećalo preciznost simulacije procesa sušenja.

Poslednjih sedam godina, grupa istraživača okupljena oko Wiltona Da Silve je privukla pažnju naučne javnosti. Tako je u radu [56] predstavljen nov matematički model koji se koristi za simulaciju difuzije vode za slučaj tela oblika beskončnog cilindra. Difuziona jednačina je rešena metodom konačnih elemenata, pod pretpostavkom da važe granični uslovi prvog tipa. Više informacija o tipovima graničnih uslova mogu se naći u radu Coumansa [79]. U radovima [98,99], efektivni koeficijenat difuzije je određen analitičkim rešavanjem jednačine difuzije sa unapred definisanim graničnim uslovima za tela različitog oblika (sferičnog, cilindričnog i pločastog). Poređenje sa eksperimentalnim podacima pokazalo je da su najbolja slaganja ostvarena za tela oblika tanke ploče uz uslov da je efektivni difuzioni koeficijent imao konstantnu vrednost. Statistički indikatori koji ukazuju na slaganje eksperimentalnih i simuliranih podataka ipak su ukazivali na činjenicu, da se simulirani podaci ne poklapaju u potpunosti sa eksperimentalnim podacima. To je navelo ovu grupu da krene sa rešavanjem difuzione jednačine za telo oblika tanke ploče koje ima stalnu zapreminu (zanemareno je skupljanje), pod pretpostavkom da je efektivni koeficijenat difuzije zavistan od sadržaja vlage i da su granični uslovi konvektivni. Ovako uspostavljen model je rešen numeričkom metodom konačnih elemenata. Ovaj model uspešno korišćen za opisivanje kinetike sušenja hrane (pasulja i banana).

Potom je usledio niz radova [17,100-102] koji su imali za cilj da reše Cranckovu difuzionu jednačinu za materijale najprostije geometrije i granične uslove prvog tipa. Među ovim radovima ističe se posebno rad [17], u kome je difuziona jednačina rešena i za granične uslove prvog tipa, i za konvektivne granične uslove. Poređenjem statističkih indikatora, dobijenih primenom modela u kome su korišćeni konvektivni granični uslovi i onog koji je koristio granične uslove prvog tipa, autor je ukazao da se mnogo bolja slaganja sa eksperimentalnim podacima dobijaju primenom modela koji je koristio konvektivne granične uslove.

Tako je na primer statistički **chi** faktor u slučaju konvektivnih graničnih uslova manji za skoro red veličine u odnosu na **chi** faktor određen u slučaju graničnih uslova prvog tipa. Ova grupa otišla još jedan korak dalje i definisala je dvodimenzione i trodimenzione difuzione modele [103,104]. Tako su razvijena dva modela za dvodimenziono rešavanje difuzione jednačine [103] pod pretpostavkom da vladaju granični uslovi trećeg tipa. U prvom modelu važi pretpostavka da je difuzioni koeficijenat predstavljen kao konstantna vrednost, a u drugom modelu da je difuzioni koeficijenat predstavljen kao promenjiva vrednost.

Analiza eksperimentalnih podataka sušenja pločica od gline, ukazala je da se primenom prvog modela ne dobija apsolutno slaganje između simuliranih i eksperimentalno utvrđenih podataka, dok se primenom drugi modela ova korelacija postiže u potpunosti. Pokazano je da se jednačina polinoma prvog stepena  $(D_{eff} = a + bX)$  može uspešno koristiti za izražavanje efektivnog koeficijenata difuzije u fukciji lokalnog sadržaja vode. Numeričko rešenje dvodimenzione difuzione jednačine prikazano u radu [103] je opšte i važi i za slučaj kada nema simetrije. U tom slučaju se koristi cela površina tela a ne samo njegov simetrični deo.

Ako se porede statistički indikatori, koji ukazuju na kvalitet poklapanja podataka dobijenih simulacijom pomoću modela i eksperimentalnih podataka, prilikom korišćenja dvodimenzionalnih i trodimenzionog modela [104] može se uočiti da nema velike razlike između njih. Prema tome za slučaj difuzije u tankoj ploči, autori su ukazali da prednost treba dati dvodimenzionom modelu zbog toga što su hardverski zahtevi za računarom manji a i vreme proračuna je kraće.

Poslednjih petnestak godina grupa okupljena oko Efremova i Kudre je dala značajan doprinos proučavanju procesa sušenja i razvoju difuzionih modela. Tako je u radu [2] predstavljen novi pristup u objašnjenju procesa sušenja kako higroskopnih, tako i nehigroskopnih kapilarno poroznih materijala. Definisane jednačine za opis kinetike sušenja su zasnovane na analitičkom rešavanju diferencijalne jednačine sa graničnim uslovima u formi fluksa. Teorijske jednačine sušenja dobijene na ovaj način su poređene sa eksperimentalnim podacima dobijenih prilikom sušenja različitih materijala, kao što su: vuna, cigle, kukuruz.

U ovom radu su jednačine kinetike sušenja, redukovana vlažnost u funkciji vremena i brzine sušenja, dobijene primenom Laplasove transformacije koja je korišćena za izražavanje masenog fluksa. Prema autorima, opšte rešenje koje bi opisalo kinetiku sušenja u celom vremenskom opsegu se može postići na taj način što bi se izvršila podela u dve zone. Izvedene su i jednačine koje važe u okviru svake od zona. Poređenjem teoretskih krivih, dobijenih primenom prethodnih jednačina, sa eksperimentalim podacima autori su ukazali da postoji skoro identično slaganje sa krivama dobijenim numeričkim rešavanjem sistema nelinearnih diferencijalnih jednačina koje su predložili Chen i Pei [105], istakavši činjenicu da je njihov model mnogo jednostavniji.

U radu [1] predstavljen je metod za određivanje efektivnog koeficijenta difuzije koji je promenljiv u vremenu. Ovaj rad predstavlja alternativni metod za određivanje efektivnog difuzionog koeficijenta na osnovu korišćenja eksperimentalnih podaka o kinetici sušenja prestavljenih krivom sušenja. U radu je korišćen modifikovani kvazistacionarni metod za izražavanje redukovane vlage u vremenu. Neki autori, na primer Coumans [79], nazivaju kvazi-stacionarni režim i regularnim režimom. Karakteristični parametri u jednačini koja opisuje kinetiku sušenja na bazi ove metode mogu se dobiti lako čak i uz pomoć ograničenog broja eksperimentalnih podataka. Ova grupa autora je izvela jednačinu za određivanje efektivnog koeficijenta koji je promenljiv u vremenu. Oni su pokazali da su vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije dobijeni na ovaj način, uporedivi sa vrednostima efektivnog koeficijenta difuzije čija se vrednost menja u vremenu, a koje su bile određene pomoću drugih metoda na primer metodom nagiba.

Nakon toga usledio je njihov najznačajniji rad [106], u kome je prestavljena metoda za određivanje efektivnog koeficijenta difuzije promenljivog u vremenu, zasnovana na korišćenju eksperimentalnih podaka o kinetici sušenja, prestavljenih u obliku kriva sušenja. Metoda prikazana u njemu prestavlja kombinaciju analitičkog rešenja Fikove jednačine u kome je Furijeov broj stepenovan sa empirijskim faktorom (a) i poluteorijske jednačine izvedene za kvazi-stacionarne uslove.

Rezultujuća jednačina, koja definiše promenu efektivnog difuzionog koeficijenta u vremenu, predstavljena je u nastavku teksta kao jednačina (34), gde je  $l_c$  karakteristična dužina;  $\sigma$  - karakteristično vreme; a - korekcioni faktor dok je m bezdimenzioni faktor koji definiše hidrodinamičke uslove na granici gas-čvrsto i naziva se hidrodinamički indeks [1]. Ova metoda je proverena na taj način što je izvedena jednačina primenjena na literaturne podatke sušenja pirinča i listova duvana.

$$D_{eff} = \frac{l_c}{\pi^{2/a}t} \left\{ \ln \left[ 1 + \left(\frac{t}{\sigma}\right)^m \right] \right\}^{1/a}$$
(34)

Usledio je rad [107], u kome je kvazi-stacionarni metod kao i analitičko rešenje Fikove difuzione jednačine za tankoslojne ploče primenjeno u cilju određivanja efektivnog koeficijenta difuzije promenljivog u vremenu. Autori su naglasili da je način predstavljanja efektivnog difuzionog koeficijenta u vremenu omogućio identifikaciju karakterističnih zona sušenja. Početna faza sušenja, okarakterisana je naglim rastom intenziteta sušenja, sa maksimumom na kraju ove faze. U nastavku procesa sušenja u drugoj fazi sušenja dolazi do smanjenja intzenziteta sušenja.

Slika 12 preuzeta je iz rada [107] i na njoj se jasno uočavaju prethodno opisane karakteristične zone sušenja. U radu je iznet i stav da se znanje o tačnom trenutku

promene parametara sušenja, tokom izotermskog procesa sušenja hrane, potencijalno može iskoristiti za uspostavljanje automatizacije, regulacije i optimizacije samog procesa sušenja na industrijskom nivou. Jednačina (34) našla je primenu ne samo u radovima autora iz ove grupe, već i u radovima drugih autora na primer u radu Xanthopoulosa [108].



Slika 12. Grafički prikaz zavisnosti (MR – t) i (Deff – t) preuzet iz rada [95]

Akpinar i Dincer [109] su koristili difuzioni model za opis prenosa vlage u tanko sečenim šnitovima paradajza i plavog patlidžana [110]. U ovim radovima, je pored uticaja graničnih uslova na proces sušenja povrća, predstavljen i uticaj različitih vrednosti temperature i brzine vazduha na isti proces. Predstavljeni modeli su bili limitirani na problem jednodimenzionalne difuzije za uzorke oblika tanke ploče. Napominjemo da su u ovim radovima termofizičke osobine materijala koji se suši uzimane kao konstante vrednosti i da je efekat toplotnog prenosa na gubitak vlage zanemaren.

# Modeli sa povlalčećim frontom isparavanja

Obzirom da pored difuzije, postoje i drugi mehanizmi (kapilarni, gravitacioni, hidrodinamički, isparavanje i kondenzacije, itd...) koji utiču na kretanje vode tokom sušenja, došlo je do razvoja modela sa povlačećim frontom isparavanja. Ovi modeli su

prvi put razvijeni 1960. Najkompletniji literaturni pregled različitih verzija ovih modela predstavljen je u radu Tsotsasa [58]. Prema modelu Chena i Schmidta [111], u momentu dostizanja kritične tačke, odnosno otpočinjanja opadajuće brzine sušenja, front isparavanja nestaje i postepeno se pomera ka unutrašnjosti tela koje se suši [58,111]. Povlačeći front isparavanja deli sistem u dve zone: suvu i vlažnu zonu kao što je i prikazano na slici 13.



Slika 13. Shematski prikaz modela sa povlačećim frontom isparavanja

U slučaju higroskopnih materijala suva zona se zove i sorpciona zona, zbog adsorptivne prirode zadržavanja i privlačenja vlage. U suvoj zoni, slobodni sadržaj tečne vode je nula, a glavni mehanizam transporta vlage predstavlja protok pare. Chen i Schmidth [111] su ukazali da kretanje adsorbovane vode u ovoj zoni može takođe da ima značajnu ulogu.

U procesu sušenja, pozicija povlačećeg fronta isparavanja se menja tokom vremena. Najjednostavniju verziju ovog modela predstavlja model u kome je stepen zasićenja vodom (saturacija S) iznosi 1 u vlažnoj zoni, a 0 u suvoj zoni. Chen i Schmidth [111] su definisali set jednodimenzionalnih jednačina koje opisuju simultani toplotni i maseni transfer u suvoj i vlažnoj zoni. Ono što je karakteristično i potrebno je istaći da se prilikom opisa kapilarne aktivnosti u vlažnoj zoni, koristi difuziona jednačina umesto,

fundamentalnijih koncepta, na primer: kapilarnog pritiska, gradijenata pritiska tečnosti, permeabilnosti itd. Istovremeno toplotni transfer je samo opisan pomoću parametra efektivne termičke provodljivosti. Poteškoće nastaju i prilikom određivanja granice fronta isparavanja i koeficijenata toplotnog i masenog prenosa, koji su različiti za obe zone a u funkciji su istih.

# Model Philip-a i De Vries-a

Philip i De Vries, su proširili prethodnu upotrebu difuzione jednačine uključujući u model efekte kapilarnog toka i transporta pare [59,60]. U njihovom radu, jednačina za toplotnu energiju je takođe uvrštena u set jednačina koje opisuju proces sušenja. Ovaj set jednačina je rešen za različite kombinacije gradijenata vlage i temperature. Dobijeni sistem se sastojao od jednačina nalik na difuzione, čiji su koeficijenti morali da se odrede eksperimentalno. Osnovno ograničenje njihove teorije leži u sledećem:

- da ona ne uključuje gradijent pritiska gasa,
- da nema konvektivnog doprinosa u toplotnoj jednačini i
- da su koeficijenti modela komplikovani.

#### Luikov-a teorija

Nezavisno od Philip-a i De Veries-a, Luikov [57,61,62,] je istraživao toplotni i maseni transfer tokom sušenja kapilarno poroznih materijala, koristeći principe nepovratne termodinamke. Ova teorija uvodi pretpostavku, da se ukupni fluks vlage sastoji iz tri komponente. Prva je uslovljena gradijentom koncentracije, druga je uslovljena gradijentom temperature, a treća je uslovljena gradijentom ukupnog pritiska. Korišćenjem Luikov-ih jednačina održanja mase i energije dobijaju se tri nezavisne parcijalne diferencijalne jednačine koje u sebi sadrže X, T i P. U tim jednačinama, figuriše i kinetički koeficijenat K<sub>ij</sub> koji zavisi ne samo od temperature i sadržaja vlage već i od osobina materijala i uslova sušenja. U okviru relacija koje opisuju kinetičke koeficijenate, nalaze se i koeficijenat provodljivosti vlage, kapacitivnost vlage, i termogradijentni koeficijenat, koji je povezan sa razlikom u sadržaju vlage.

Potrebno je istaći da pod pretpostavkom konstantnog pritisaka gasa Luikov-e jednačine postaju slične onima koje su predložili Philip i De Vrie-s. Najveći problem sa

kojim se susreće ovaj model jeste definisanje kinetičkih koeficijenata  $K_{ij}$ . U praksi se pokazalo da je često nemoguće odrediti ove parametre, a time i doći do rešenja celokupnog seta diferencijalnih jednačina. Ipak sa razvojem računara, uz korišćenje najčešće metode konačnih elemenata, Irudayaraj i Wu [112] su dali predlog za rešavanje seta parcijalnih diferencijalnih jednačina.

Luikova teorija uvažava sve pogonske sile koje utiču na kompletni simultani toplotni i maseni prenos. Ove jednačine se i danas često upotrebljavaju za opis procesa prenosa mase i energije tokom sušenja.

#### Krischerova teorija

Krischer je među prvim autorima koji je ispitivao uticaj toplotnog i masenog prenosa za vreme sušenja poroznih materijala. Njegova istraživanja i danas predstavljaju osnovu za razvoj novih teorija sušenja. Po njemu prenos vlage je kontrolisan kombinovanim uticajem kapilarnog toka i difuzije pare, uz pretpostavku da se na površini odgovarajuća ravnotežna vrednost zavisno promenljivih postiže momentalno na samom početku procesa sušenja. Ova teorija definiše set jednačina za opis transporta vlage kod poroznih materijala različitog oblika (ploče, cilindra i sfere) [63,64,113,114].

Begrer i Pei [115] su se nadovezali na Krischerovu teoriju. Uključili su sorpcionu izotermu u model i prvi povezali energetski maseni prenos u tečnoj i gasnoj fazi definisavši pritom dve ravnotežne jednačine za toplotni i maseni prenos. U ovom modelu svi fenomenološki koeficijenti (npr. tečna provodljivost, difuzija pare, termička provodljivost itd.) su uzete kao konstantne, a za toplotni prenos je važila pretpostavka da se prostire samo kondukcijom kroz čvrsti materijal. Osnovna poteškoća u korišćenju ovog modela za predviđanje brzine sušenja jeste pretpostavka o površinskim graničnim uslovima i primeni sorpcione izoterme u celom opsegu sadržaja vlage.

#### Whitakerov model

Krajem sedamdesetih i početkom osamdesetih Whitaker je predstavio set jednačina koje opisuju simultani toplotni, maseni i momentni prenos tokom sušenja poroznih materijala. Model koji je predstavio Witaker, zasnovan na jednačinama održanja, uključio je sve mehanizme toplotnog i masenog prenosa kao što su: tečna difuzija uslovljena kapilarnim silama, protok pare i gasa uslovljen konvekcijom i difuzijom, unutrašnje isparavanje vlage, kao i toplotni transfer uslovljen konvekcijom, difuzijom i kondukcijom. Obzirom da je prilikom analize procesa sušenja jedan od primarnih ciljeva određivanje raspodele vlage, temperature i unutrašnjeg gasnog pritiska unutar poroznog materijala koji se suši, Witaker je posmatrao proces sušenja na nivou pora i na makroskopskom nivou. Slika 14 grafički ilustruje na koji je način makroskopsko ponašanje materijala tokom sušenja povezano sa fenomenima koji se dešavaju na nivou pora.



Slika 14. Shematski prikaz porocesa sušenja poroznih materijala na pornom i makroskopskom nivou

Witaker je pretpostavio da se porozna struktura sastoji iz tri faze: čvrste, tečne i gasovite. Na nivou pora, lokalni sadržaj vlage, temperatura i pritisak gasa u svakoj tački se može odrediti primenom zakona održanja mase, linearnog momenta i energije na sve tri faze. Detaljne informacija o načinu izvođenja i definisanju jednačina na pornom nivou prikazane su u radovima Witakera [65-67].

Obzirom da se tokom sušenja suši celokupni materijal, a ne samo onaj deo porozne strukture koji je obuhvaćen na nivou pora, Witaker je razvio tehniku "zapremiskog uprosečavanja", pomoću koje je prethodno definisane jednačine na pornom nivou transformisao u jednačine koje važe u celokupnom multifaznom sistemu na makroskopskom nivou. Detaljni podaci o metodi zapremiskog uprosečavanja i načinu definisanja jednačina koje važe na makroskopskom nivou prikazani su u radovima Witakera [67,116,117]. Tako definisane jednačine se mogu rešiti klasičnim metodama.

Efektivni parametri koji se koriste u kontinualnom modelu Witakera, moraju se za dati materijal predstaviti empirijskim relacijama ili se odrediti eksperimentalno.

Mada se ovaj metod često koristi, on ima i određene mane, naročito one koje se javljaju prilikom određivanja numeričkih vrednosti efektivnih parametara koje se pojavljuju u makroskopskim jednačinama. Da bi se oni mogli odrediti potrebno je raspolagati sa:

- sorpcionim izotermama,
- kapilarnim pritiscima,
- vrednostima apsolutne i relativne permeabilnosti,
- efektivne difuzivnosti i
- efektivne termičke konduktivnosti.

Teško je odrediti efektivnu difuzivnost i permeabilnost, koje zavise od osobina i strukture materijala. Pored toga ovi parametri su ili funkcija sadržaja vlage ili funkcija temperature ili zajedno i temperature i sadržaja vlage.

Objedinjene jednačine za toplotni i maseni transport su nelinearne i zahtevaju veoma komplikovane numeričke tehnike za njihovo rešavanje. Ovaj problem je u osnovi problem i svih prethodno opisanih modela.

Više istraživača [117-123] je nastavilo sa daljim radom na razvoju i unapređenju Witakerovog modela, primenjujući ga na veliki broj različitih materijala, čime je ovaj model postao jedan od najprihvaćenijih modela sušenja. Withacker i Chou [117] su uprostili model uvođenjem sledećih pretpostavki: pritisak gasa se uzima kao konstanta; momentna jednačina u gasnoj fazi se zanemaruje i primenjuju se kvazi ravnotežni uslovi. Na taj način kreiran je novi uprošćeniji set nelinearnih jednačina za raspodelu vlage i temperature. Interesantno je napomenuti da postoji sličnost između jednačina dobijenih na ovaj način i jednačina koje su predložili Luikov i Philip sa De Veries-em.

Poređenjem simuliranih podataka dobijenih primenom osnovnog Witakerovog modela i uprošćenog modela sa eksperimentalno prikupljenim podacima pokazalo je da postoji veće slaganje kada se koristi osnovni model. Ova činjenica ukazuje na važan zaključak da se momentna jednačina u gasnoj fazi mora uključiti prilikom rešavanja seta diferencijalih jednačina. Upravo na ovu činjenicu, ukčljučivanja momentne jednačine u gasnoj fazi i uključivanja dodatnih ne Fikovih mehanizama prenosa mase uslovljenih gradijentom napona, ukazivao je i Hogen [76] još davne 1937.

U početku Witaker je posmatrao jednodimenzioni simultani prenos toplote i mase prilikom sušenja uzoraka oblika tanke ploče, a dobijene parcijalne diferencijalne jednačine su rešene metodom konačnih elemenata [118].

Ferguson se u radu [119] fokusirao na dvodimenzioni simultani prenos toplote i mase prilikom sušenja voća. On je među prvima istakao prednosti diskretizacijone matematičke tehnike u rešavanju strukturiranih i nestrukturiranih mreža. Diskretizaciona tehnika omogućava da se neprebrojivi skup prevede u prebrojivi skup. Jedan od primera je preslikavanje skupa realnih brojeva na skup prirodnih brojeva. Hipotetički uzorak koji se suši može se podeliti na beskonačan niz delova. Zamislimo da se podela uzoka odvija u ravni (dve dimenzije) i da se tako dobijeni delovi sastoje iz tri faze: čvrste, tečne i gasovite. Neka unutar svakog dobijenog dela može da se odredi lokalni sadržaj vlage, temperatura i pritisak gasa u svakoj tački primenom zakona održanja mase, linearnog momenta i energije na sve tri prisutne faze. Slaganjem ovakvih delova jednog pored drugog stvara se mreža koja u celosti predstavlja polaznu ravan našeg uzorka. U slučaju da su elementarni delovi naše mreže identični međusobno tada možemo reći da je pretpostavljena mreža strukturirana. U suprotnom kada su elementarni delovi različiti međusobom tada možemo reći da je pretpostavljena mreža ne strukturirana. Ferguson je u radu [120] primenio dvodimenzionalnu diskretizacionu tehniku uspostavivši set jednačina koje opisuju dvodimenzionalni simultani maseni i toplotni prenos.

Jedan od najzačajnijih pomaka u unapređenju Witakerove teorije usledio je nakon radova Perre-a [120,121], kada je u proces prenosa mase uključena po prvi put i vezana voda u materijalu. Grupa autora oko Perre-a je dala doprinos u rešavanju simultanog masenog i toplotnog prenosa i u dve [122,123] odnosno i u tri dimenzije. Perre i Tuner [124] uveli su prvi sveobuhvatni trodimenzioni model sušenja baziran na Witakerovoj teoriji. U njihovom radu [124] je korišćena diskretizacijona tehnika prilikom rešavanja seta diferencijalnih jednačina vezanih za pretpostavljenu strukturiranu trodimenzionalnu mrežu. Hong Vu u svom doktoratu [47] po prvi put predstavio i izvršio diskretizacijoni proračun prilikom rešavanja seta diferencijalnih jednačina vezanih za pretpostavljenu kontrolnu zapreminu sferične simetrije.

## Istraživanja Kowalskog

Kowalski je poslednjih 20-tak godina obrađivao i analizirao dimenzione promene poroznih materijala tokom sušenja. Kao rezultat tih istraživanja nastala su dva termomehanička modela. Prvi model je baziran na termoelastičnosti fluidom – zasićenog poroznog media [125,126] a drugi je baziran na kontinuum teoriji mešanja [127]. Obzirom na to da su oba modela izvedena pod pretpostavkom elastičnih promena tela prilikom skupljanja, u radu [128], oba modela su proširena kako bi važila i za slučaj kada se prilikom sušenja javljaju trajne deformacije. U radovima Kowalskog i Rubickog [129] odnosno Kowalskog i Strumilla [130] detaljno su opisani granični uslovi pod kojima su izvedeni prethodno pomenuti modeli. U radovima [129-136] su analizirani različiti fenomeni prenosa, vezani za postavljene jednodimenzione ili dvodimenzione početnegranične uslove prenosa mase i energije. Objašnjenja izneta u prethodnim radovima a vezana za pojave skupljanja, napona i stresa u materijalu tokom sušenja su bila zasnovana na primeni prvog termomehaničkog modela. Za razliku od prvog drugi termomehanički model sušenja [127,128] je uključivao u proračun gasnu fazu kao i proces isparavanja koji se odvija unutar tela koje se suši. Na taj način u drugi termomehanički model su uvrštene jednačine koje sadrže nelinearne članove kojima se opisuju fazne transformacije. Ovaj model su koristili Felcyn [137], a kasnije i Kowalski [138-141] prilikom proučavanja sušenjem indukovanog napona i stresa.

Materijali koji imaju svojstva homogenosti ali su im fizičko-mehanička svojstva jednaka samo u određenim pravcima vlakana, koja su upravljena paralelno osama bilo kojeg prvougaonog koordinatnog sistema, nazivaju se ortotropnim. Ortotropni materijal ima dve ili tri međusobno ortogonalne ose rotacije dvostruke simetrije, tako da se njegove mehaničke osobine, u principu, razlikuju duž svake ose. Ortotropni materijali su stoga anizotropni i njihova svojstva zavise od pravca u kome su izvršena merenja. Drugi model je modifikovan sa ciljem proučavanja sušenja ortotropnih materijala.

Kowalski i Rubicki [142] su izučavali brzinu sušenja materijala koji se suše u funkciji uslova sušenja. Ovi rezultati su primenjeni na rešavanje problema optimalne kontrole procesa sušenja [134,143]. Nakon toga usledilo je nekoliko najznačajnijih radova Kowalskog u kojima je dat prikaz teorija sušenja zasnovanih na termodimamičkom i mehanicističkom pristupu [72,144].

Pored teorijskog doprinosa, Kowalski je izvršio veliki broj eksperimentalnih istraživanja procesa sušenja. On je 1992 prvi predstavio akustičnu tehniku [133], kao potencijalnu metodu za dijagnostikovanje oštećenja materijala tokom sušenja. Zatim je usledilo nekoliko radova koji su ukazivali na primenu akustične metode za analizu stesa i detekciju pukotina prilikom sušenja poroznih materijala [145-147].

Kowalski je tokom 2007 objavio rad [148] koji predstavlja značajan doprinos u modelovanju povlačenja fronta isparavanja tečno – para i definisanja napona koji se indukuje tokom sušenja kapilarno poroznih materijala. Kompleksni algoritam koji obuhvata specifične mehanizme sušenja u periodu konstantne i opadajuće brzine sušenja omogućio je izračunavanje raspodele temperature tokom celokupnog procesa sušenja uz mogućnost identifikacije povlačećeg fronta isparavanja tečno-para čime su se stekli uslovi za proračunavanje stresa na granici povlačećeg fronta.

#### Porni mrežni modeli

Lurindo i Prat [70,71] su pokazali da tehnika zapremiskog uprosečavanja nije uvek zadovoljena, pa se zbog toga, postavka iz Witakerovog modela o delimično zasićenom poroznom materijalu kao delu zamišljenog kontinuuma može dovesti u pitanje. Osim toga, za rešavanje jednačine masenog, momentnog i toplotnog prenosa neophodno je poznavanje određenih parametara kao što su: apsolutna i relativna permeabilnost, efektivna difuzivnost i efektivna termička konduktivnost. Pri čemu ovi efektivni transportni parametri zavise od geometrije pora i stepena zasićenja. Obzirom na kompleksnu strukturu poroznog medijuma na nivou pora, pristup kontinuma pokazuje teškoće, naročito u predviđanju efektivnih transportnih parametara sušenja, koji se moraju odrediti eksperimentalno.

Diskretni pristup, predstavlja alternativu za opis multifaznih transportnih fenomena na nivou pora. U okviru diskretnog pristupa, razmak između pora se predstavlja kao mreža pora što se jasno može uočiti na slikama 15 i 16.



Slika 15. Prikaz porne mreže dobijen tehnikom vizuelizacije podataka prikupljenih prilikom sušenja specijalno napravljenih uzoraka [149]



Slika 16. Shematski pristup diskretnog modelovanja procesa sušenja poroznih materijala na pornom nivou

Do sada, diskretnim pristupom modelovanja, usled postojanja ograničenja u računanju, kao i nedostatka eksperimentalnih podataka koji bi definisali tačnu pornu strukturu ispitivanih materijala, mogli su se proučavati samo kvalitativni transportni fenomeni u poroznim materijalima. Diskretni pristup modelovanja zasniva se na primeni fraktalnog koncepta, zajedno sa metodama i tehnikama statističke fizike kao što su prekolacija i renormalizacija. Dodatno, metode i tehnike statističke fizike se mogu primeniti i za razvoj reprezentativne porne mreže sa ciljem što bližeg i realnijeg predstavjanja strukture realnog poroznog materijala.

Pod fraktalom se podrazumeva "geometrijski lik" koji se može razložiti na manje delove, tako da je svaki od njih, makar i približno umanjena kopija celine" [150]. Za takav geometrijski lik se kaže da je sam sebi sličan. Pošto se čine sličnim na svim nivoima uvećanja, fraktali se često smatraju beskonačno kompleksnim u neformalnom smislu reči [151,152].

Fatt [153] je prvi predstavio model koji je bio zasnovan na međusobnoj povezanoj mreži kapilarnih cevčica koje su reprezentovale porozni medijum. Svaka kapilarna cevčica je bila povezana sa drugim cevčicama jednom vezom. Cevčice i njihove veze su bile određene prečnikom i dužinom, na osnovu kojih je bilo moguće odrediti odgovarajuću relativnu permeabilnost prilikom njihovog isušivanja. Usled ograničenja pri izračunavanju, nakon Fatta, mrežni modeli nisu se koristili za simulaciju transportnih fenomena poroznih medija. Zadnjih godina, mrežni modeli se ponovo koriste za opis prenosa mase i energije u poroznim materijalima, najviše zahvaljujući povećanju proračunskih mogućnosti uslovljenih primenom savremenih računara i razvojem prekolacione teorije [154].

Tako je Nowicki [155] izračunao transportne parametre za mrežni model pri izotermskim uslovima. Transportni parametri sušenja, relativna permeabilnost tečnosti i efektivna difuzivnost pare zavise od stepena zasićenja i raspodele tečne vode. Kasnije su se pojavile tri istraživačke grupe okupljene oko Prata [70,71], Yiotisa [73] i Segure [157,158] koje su razvile nove mrežne modele. Detaljni opis modela Novickog, Prata, Yiotisa i Segure, zajedno sa preciznim uputstvima o načinu uspostavljanja reprezentativne mreže, mogu se naći u radovima [156-166] ili u preglednom radu Prata [167].

Najverovatnije će se u budućnosti, opis realnih poroznih materijala vršiti kombinacijom pristupa kontinuuma i diskretnog pristupa. Verovatno će se diskretni pristup koristiti za izračunavanje efektivnih transportnih parametara za izabranu reprezentativnu pornu mrežu, dok će pristup kontinuuma dalje koristiti ove parametre za opis transportnih fenomena poroznog materijala na makroskopskom nivou.

# 2.3 Prikaz novo razvijenih modela sušenja i kompjuterskih programa za određivanje efektivnog koeficijenta difuzije

U poslednjih tridesetak godina objavljeno je više radova čiji je glavni cilj bio određivanje efektivnog koeficijeta difuzije i opis kinetike sušenja čvrstih i poroznih materijala. Uobičajeno se Fikov zakon difuzije sa konstantnom difuzivnošću (koja ukazuje da se maseni transfer dešava usled postojanja koncentracionog gradijenta) koristi za opis unutrašnje raspodele vlage, prenosa vlage i prosečnog vremena sušenja. Pored ovog mehanizma transporta vlage uslovljenog koncentracionim gradijentom, ne Fikov transport uslovljen gradijentom napona se takođe dešava. Veliki broj radova i teorija sušenja koje obrađuju ovu problematiku se mogu pronaći u literaturi. Tako su opisani transportni procesi koji se javljaju tokom sušenja, koji uključuju molekuarnu difuziju, Knudsenovu difuziju, ne Fikovu ili naponski izazvanu difuziju, kapilarni tok, tečnu difuziju kroz pore čvrstog tela, difuziju pare u vazduhom popunjenim porama, pojave isparavanja i kondenzacije i hidrodinamičkog protoka. Ni za jedan od ovih mehanizama prenosa mase se nemože reći da preovlađuje tokom celokupnog toka procesa sušenja. Pored pomenutih mehanizama, zapreminsko odnosno linearno skupljanje opekarskih proizvoda je uvek prisutno tokom sušenja istih, što dodatno povlači uspostavljanje gradijenta pritiska unutar proizvoda koji takođe utiče u određenom stepenu na difuzivnost vlage, a prema tome i na kinetiku sušenja. Kada različiti mehanizmi ili faktori utiču na kinetiku sušenja i prenos vlage, teško se može odvojiti efekat koji izaziva individualni (pojedinačni) mehanizam ili faktor na posebi (zasebni) prenosni koeficijenat. Kako bi se uključio efekat različitih mehanizama transporta vlage, prednost se daje pristupu u opisu brzine ukupnog unutrašnjeg transporta vlage pomoću efektivnog difuzionog koeficijenta D<sub>eff</sub>, nezavisno od mehanizma koji je realno uključen u transport vlage. Otuda su efekat zapremiskog skupljanja i različitih pokretačkih sila prenosa vlage sakupljeni i predstavljeni kao zbirna efektivna difuzivnost vlage.

Potrebno je istaći da difuzione modele treba uzeti sa određenom dozom rezerve jer njihovo korišćenje ponekad može da dovede do pogrešne interpretacije raspodele vlage ili ponašanja prilikom sušenja, zahvaljujući činjenici da se samo posmatra molekulski transport vlage i da je fizičko značenje difuzionog koeficijenta ili izgubljeno (u slučaju da se on uzima kao konstantna vrednost) ili da on postaje zbirni parametar svih simultanih efekata (u slučaju kada je on promenljiva vrednost). Utvrđeno je da fizički posmatrano efektivni koeficijenat difuzije predstavlja veličinu koja je u funkciji sadržaja vlage, temperature, tipa materijala koji se suši (stepena skupljanja materijala) i pređašnjih formi toplotne obrade (istorije sušenja). Kada se razmotri činjenica da efektivna difuzivnost zavisi od temperature, sadržaja vlage u materijalu koji se suši i stepenu skupljanja pri čemu je svaki od ovih parametara promenljiv u vremenu tada se efektivni koeficijenat može izraziti kao eksplicitna funkcija vremena sušenja. Drugim rečima, umesto razmatranja efektivne difuzivnosti kao osobine materijala koji se suši, on se mnogo bolje može razmatrati kao "procesna osobina", koja kontroliše kinetiku sušenja. Uprkos činjenici da prethodna aproksimacija, sve do sada, nije davala ništa bolji pogled na prenosne procese, niti pružala mogućnost sveobuhvatnijieg opisa razrazličitih fenomena koji se simultano dešavaju tokom sušenja, ona nam je omogućavala formulisanje uprošćenog modela za određivanje efektivne difuzivnosti i često je bila korišćena prilikom dizajniranja složenih procesa sušenja.

Jedan od ciljeva ove doktorske teze je bio usmeren ka razvoju metoda i kompjuterskih programa za određivanje efektivnog koeficijenta difuzije na osnovu eksperimentalno snimljenih krivih sušenja za različite opekarske sirovine. Prvo su razvijene nove metode i napravljena su četiri kompjuterska programa za određivanje ovog koeficijenta. Za ove metode je karakteristično da je efektivni koeficijenat difuzije jednoznačno određen odnosno nije promenljiv u vremenu. Potom su razvijeni dodatni novi modeli i kompjuterski programi koji su omogućili određivanje efektivnog difuzionog koeficijenta promenljivog u vremenu.

# 2.3.1 Prikaz novih modela sa konstantnom vrednošću efektivnog difuzionog koeficijenta

Analitičko rešenje Fikove jednačine, koje se duže vreme koristi prilikom simulacije presnosa mase, dato je za različite geometrijske oblike, uz pretpostavku da se transport vlage odvija difuzijom, da je zanemareno skupljanje proizvoda i da je konstantna vrednost koeficijenta difuzije i temperature. Za slučaj geometrije "tanke pločice" rešenje je dao Cranck [55] i ono je predstavljeno izrazom (35). Oznake  $X_0$ , X,  $X_{eq}$ ,  $D_{eff}$ , *l* i t u jednačini (35) predstavljaju respektivno: početni, trenutni i ravnotežni

sadržaj vlage (kg vlage/kg suvog materijala), efektivni koeficijenat difuzije (m<sup>2</sup>/s), poludebljinu pločice (m) i vreme (s).

$$MR = \frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp(-\frac{(2n+1)^2}{4} \pi^2 \frac{D_{eff}t}{l^2})$$
(35)

Nakon preuređivanja jednačina (35) se može predstaviti kao:

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{N} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{4} \pi^2 \frac{D_{eff}t}{l^2}\right) + \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=N+1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{4} \pi^2 \frac{D_{eff}t}{l^2}\right)$$
(36)

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{N} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{4} \pi^2 \frac{D_{eff}t}{l^2}\right) + \varepsilon$$
(37)

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{N} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{4} \pi^2 \frac{D_{eff}t}{l^2}\right)$$
(38)

Jednačina (36) se može prevesti u jednačinu (37) uvođenjem koeficijenta  $\varepsilon$ . Ovaj koeficijenat predstavlja relativnu grešku nastalu usled odbacivanja viših članova od N iz jednačine (37). Praktično, ako je vredost koeficijenta  $\varepsilon$  mala, može se reći da jednačina (37) dobija oblik jednačine (38). U svim navedenim proračunima vrednost koeficijenta  $\varepsilon$  je bila 0.05. Za slučaj kada je t = 0, MR = 1 jednačina (37) prelazi u oblik jednačine (39).

$$\frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{N} \frac{1}{(2n+1)^2} = (1-\varepsilon) = 0.95$$
(39)

Efremov je u svom radu [2] koristio drugačiji pristup prilikom opisa, kinetike sušenja poroznih materijala. Definisane jednačine za opis kinetike sušenja su zasnovane na analitičkom rešavanju diferencijalne jednačine sa graničnim uslovima u formi fluksa. Tačno rešenje može se dobiti primenom Laplasove transformacije koja je korišćena za izražavanje masenog fluksa J. Ovaj fluks je proporcionalan razlici između ravnotežne koncentracije u porama uzorka  $X_{eq}$  i trenutne koncentracije X na površini uzorka.

$$J = -D_{eff} \frac{\partial X}{\partial x}\Big|_{l=0} = k\Big(X_{eq} - X\Big)$$
(40)

Kinetički desorpcioni koeficijenat k (m/s) prikazan u jednačini (40) se može izračunati kao odnos l (karakteristične deblijne) i vremena  $\left(k = \frac{l}{t}\right)$ . Primenom metode

Laplasove transformacije na jednačinu (40), Efremov je u svojoj doktorskoj tezi [168] predstavio njeno rešenje u obliku jednačine (41).

$$\frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = erf\left(\frac{l}{2\sqrt{D_{eff}t}}\right) + exp\left(\frac{k}{D_{eff}}l + \frac{k^2}{D_{eff}}\cdot t\right) \cdot erfc\left(k\sqrt{\frac{t}{D_{eff}}} + \frac{l}{2\sqrt{D_{eff}t}}\right)$$
(41)

Fluks na površini materijala (*l*=0) može se izačunati korišćenjem koncentracionog odnosa, koji je dat u obliku jednačine (42).

$$MR = \frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \exp\left(\frac{k^2}{D_{eff}} \cdot t\right) \cdot erfc\left(k\sqrt{\frac{t}{D_{eff}}}\right)$$
(42)

Jednačina (42) je dobijena za proces molekularne difuzije. Ako se jednačina (42) analizira na početku procesa sušenja (t = 0;  $X = X_0$ ), MR = 1 i za dugačka veremena sušenja ( $t \rightarrow \infty$ ;  $X = X_{eq}$ ), MR=0, videće se da ona ima fizičko značenje. U cilju dobijanja jednačine koja je validna za konvektivni maseni prenos, Efremov je u svojoj doktorskoj tezi [168] predložio da je neophodno izvršiti dopunu jednačine (42) uvođenjem stepena n. Tako je nastala jednačina (43). Za slučaj glinenih materijala Efrem je u radu [2] našao da je n=1.95. Upravo ta vrednost je usvojena i korišćena u proračunima prikazanim u ovoj doktorskoj tezi.

$$\frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \exp\left(\frac{1}{\pi} \left(\frac{\pi \cdot l^2}{t \cdot D_{eff}}\right)^n\right) \cdot erfc\left(\sqrt{\frac{1}{\pi} \left(\frac{\pi \cdot l^2}{t \cdot D_{eff}}\right)^n}\right)$$
(43)

U radu Winitiziki [169] je predstavio jednačinom (44) prostu aproksimacionu formulu za fukciju greške efr(A). Relativna tačnost ove aproksimacione formule je veća od  $4 \cdot 10^{-3}$ , ravnomermo za sve realne A vrednosti.

$$erf(A) = \left[1 - \exp\left(-A^2 \frac{1.27 + 0.14A^2}{1 + 0.14A^2}\right)\right]^{1/2}, i \ erfc(A) = 1 - erf(A)$$
(44)

Kombinacijom jednačina (43) i (44) se dobija finalana jednačina za opis kinetike sušenja u obliku jednačine (45).

$$MR = \exp(\frac{1}{\pi} \left(\frac{\pi \cdot l^2}{tD_{eff}}\right)^n) \cdot \left(1 - \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{\pi} \left(\frac{\pi \cdot l^2}{tD_{eff}}\right)^n \cdot \frac{1.27 + 0.14 \frac{1}{\pi} \left(\frac{\pi \cdot l^2}{tD_{eff}}\right)^n}{1 + 0.14 \frac{1}{\pi} \left(\frac{\pi \cdot l^2}{tD_{eff}}\right)^n}\right)\right]^{1/2}\right)$$
(45)

### **Opis proračuna**

Napravljena su dva programa za izračunavanje efektivnog difuzionog koeficijenta. Prvi program je baziran na Cranckovoj jednačini (38), dok je drugi program baziran na jednačini (45). Oba programa imaju dve verzije, prvu koja ne uključuje efekat skupljanja u proračunski algoritam i drugu koja je uključuje. Modeli A1 i A2 su bazirani na Cranckovoj jednačini (38) dok su modeli B1 i B2 bazirani na jednačini (45). Za iznalaženje rešenja ove jednačine, neophodno je raspolagati sa rezultatima eksperimentalnih određivanja odnosno potrebno je imati eksperimentalno snimljenu zavisnost ( $MR_{eks}$ ) u vremenu (t). Drugim rečina,  $MR_{eks}$  prestavlja eksperimentalno određene vrednost MR izračunate na osnovu eksperimentalno izmerenih podataka  $X_0, X, X_{eq}$ . MR<sub>an</sub> predstavlja računski određene vrednosti izračunate iz jednačine (38) odnosno (45). Na slici 17, prikazan je shematski opis proračuna.

Numerički brojač *i* predstavlja brojač koji ima vrednost celog broja i počinje od vrednosti jedan a definiše se za svaku vrednost eksperimentalnog para (MR<sub>eks</sub>, t), pri čemu raste sa korakom 1 sve do poslednje vrednosti za eksperimentalni par (MR<sub>eks</sub>, t). Na taj način se ustvari vrši prebrojavanje unutar niza eksperimentalnih parova (MR<sub>eks</sub>, t) od njihove prve do njihove poslednje vrednosti. Da bi otpočeo proračun program traži da se unese početna vrednost za D<sub>eff</sub>. Neka je recimo početna vrednost efektivnog koeficijenta difuzije D<sub>eff</sub> data kao vrednost  $1 \cdot 10^{-20}$ . Zatim će program u slučaju modela A1 zahtevati da se unese vrednost koeficijenta  $\varepsilon$ . (U ovoj tezi,  $\varepsilon$ =0.05). Potom će na osnovu jednačine (38) biti izračunat broj članova N. U slučaju modela B1 program će zahtevati da se unese stepen n. (U ovoj tezi, n=1.95). Nakon potrebnih unosa program će za svaku vrednost brojača *i* da izračunava  $\chi^2$  pomoću jednačine (46).

$$\chi^{2} = \sum_{1}^{i} (MR_{eks\ i} - MR_{an\ i})^{2}$$
(46)

U prvom ciklusu,  $MR_{\text{an }i}$  se izračunava za model A1 pomoću jednačine (38) odnosno za model B1 pomoću jednačine (45). Naredni ciklus otpočine dupliranjem vrednosti  $D_{eff}$  čime se dobija nova vrednost za  $MR_{\text{an }i}$  koja se sada koristi za računanje nove vrednost  $\chi^2$  prema jednačini (46). Program tada vrši poređenje vrednosti  $\chi^2$  iz prvog ciklusa i novodobijene vrednosti. Ako je  $\chi^2_{prvo} < \chi^2_{drugo}$  onda se nastavlja prethodno definisan ciklus. Ciklus se prekida kada se dođe do toga da je zadovoljen uslov  $\chi^2_{prvo} > \chi^2_{drugo}$ .

**Napomena:** Oznake  $\chi^2_{prvo}$ ,  $\chi^2_{drugo}$  se odnose na poslednju i pretposlednju vrednost ciklusa u kome je izračunato  $\chi^2$ .

Zabeleže se poslednje tri vrednosti  $D_{eff}$  i poslednje tri vrednosti  $\chi^2$ . Podeli se interval od  $D_{eff}$  trećeg od kraja do  $D_{eff}$  poslednje na 100 delova. Stoti deo malopređašnjeg intervala se definiše kao korak s. Otpočinje se ponovo ciklus stim da je početna vrednost za  $D_{eff} = D_{eff}$  treće od kraja + s. Ciklus se ponavlja sve dok je  $\chi^2_{prvo} < \chi^2_{drugo}$  $i < \text{od } 1 \cdot 10^{-10}$ . Odnosno ciklus se prekida kada je razlika  $\chi^2_{prvo} - \chi^2_{drugo} = 1 \cdot 10^{-10}$ . U tom momentu treba zabeležiti vrednost  $D_{eff}$ . Zabeležena vrednost predstavlja konačnu proračunsku vrednost efektivnog koeficijenta difuzije u m<sup>2</sup>/s. Na slici 17 je predstavljen shematski prikaz algoritma opisa proračuna.

Kao što se iz prethodnog poglavlja vidi, kod većine modela za opisivanje procesa sušenja, skupljanje ne figuriše u jednačinama jer su matematički modeli koji bi uključili i skupljanje u toku sušenja izuzetno komplikovni, te se kod matematičkog modelovanja procesa polazi od pretpostavke da ono ne postoji ili da je zanemarljivo. Uobičajena je praksa da se modeli koji su izvedeni uz pretpostavku da nema skupljanja primene bez ikakvih izmena i na uzorke koji pokazuju skupljanje tokom procesa sušenja. Ovo znači da se jednačine modela, često bez odgovarajućeg fizičkog ili matematičkog razmatranja primenjuju i na uzorke koji pokazuju skupljanje tokom procesa sušenja [170]. Samo nekoliko studija opisuje fenomene prenosa mase i energije tokom konvektivnog procesa sušenja na keramičkim uzorcima koji pokazuju skupljanje. Među nijma se ističu [1, 171-175]. Obzirom da glineni keramički uzorci pokazuju promene dimenzija prilikom sušenja bilo je neophodno razviti model koji bi uzeo i ovaj fenomen u obzir.



Slika 17. Shematski prikaz proračuna
Uvođenjem u jednačine (38) i (45) izraza l(t), koji predstavlja eksperimentalno određenu zavisnost promene debljine uzorka u vremenu tokom procesa sušenja prethodne jednačine su korigovane. Na taj način princip proračunskog algoritma ostaje identičan modelima A1 i B1. Faktički modifikovana jednačina (38) odgovara modelu A2 dok modifikovana jednačina (45) odgovara modelu B2. Treba imati na umu da ovaj vid korekcije nije matematički stopostotno tačan, iz razloga što su izvedeni izrazi (38) i (45) definisani za uslove nepromenjive debljine pločice pa bi formalno gledano, tačna korekcija promene debljine trebalo biti uneta pre integraljenja izraza iz kojih su nastale prethodne jednačine.

# 2.3.2 Prikaz novih modela sa promenljivom vrednošću efektivnog difuzionog koeficijenta

Već je izneto da fizički posmatrano efektivni koeficijenat difuzije predstavlja veličinu koja je u funkciji sadržaja vlage, temperature, tipa materijala koji se suši (stepena skupljanja materijala) i ranijih formi toplotne obrade (istorije sušenja). Drugim rečima potrebno je poznavati promene efektivne difuzivnosti u funkciji sadržaja vlage  $D_{eff}(MR)$  odnosno vremena  $D_{eff}(t)$ . Kao odgovor na prethodne zahteve razvijene su dve nove metode (C1 i D1) zajedno sa kompjuterskim programima koji su omogućili obračun efektivnog koeficijenta difuzije promenljivog u vremenu.

# Model C1

Prilikom opisa difuzionih modela naglašeno je da se funkcionalna zavisnost efektivne difuzivnosti u vremenu može odrediti pomoću modela nagiba. Ukratko, model nagiba se zasniva na poređenju eksperimentalne krive sušenja (MR-t) sa teorijskom difuzionom krivom (MR-F<sub>0</sub>). Nagib eksperimentalne krive sušenja (dMR/dt)<sub>exp</sub> i teorijski nagib krive (dMR/dFo) se određuju ciklično za svaku vrednost MR (ili X). Efektivni koeficijenat difuzije Deff za svaku vrednost MR (ili X) se određuje pomoću jednačine (32). Furijeov broj Fo se određuje pomoću jednačine (33). Vrednost difuzionog koeficijenta D<sub>0</sub> koja se koristi u jednačini 32 je određena korišćenjem uprošćene metode nagiba. Novi model C1 predstavlja modifikaciju modela nagiba. Prethodne jednačine su korigovane uvođenjem u jednačine (32) i (33) izraza l(t), koji predstavlja eksperimentalno određenu zavisnost promene debljine uzorka u vremenu tokom procesa sušenja, i korišćenjem vrednosti D<sub>0</sub> (F<sub>0</sub>) izračunate po modelu B2 [176]. Tako je nastala jednačina (47). Zatim se efektivni koeficijenat difuzije Deff određuje za svaku vrednost MR (ili X) pomoću jednačine (47).

$$Fo = \frac{D_0 t}{l_{(t)}^2}; \qquad D_{eff} = \frac{\left(\frac{dMR}{dt}\right)_{exp}}{\left(\frac{dMR}{dFo}\right)_{th}} l_{(t)}^2$$
(47)

U radu [177] je ukazano da se pod pretpostavkom konstantne temperature proizvoda, zavisnost l(t) može povezati sa zavisnošću l(MR). Nakon preuređivanja jednačina (32) prelazi u oblik jednačine (48).

$$\partial F = \frac{D_{(t)}}{l_{(t)}} \partial t \tag{48}$$

Jednačine (35) i (48), ukazuju da je MR = f(t), gde je f: R<sub>+</sub> A i A  $\subset$  R<sub>+</sub>={ $x: 0 \le x \le 1$ } bijekcija i prema tome  $t = f^{-1}(MR)$ . Šta više, razmotrena je činjenica da je l = g(t), gde je g: R<sub>+</sub> B i B  $\subset$  R<sub>+</sub>={ $x: 0 \le l_{0krajnje} \le l_0$ }. Prema tome moguće je definisati  $l = g(f^{-1}(MR)) = h(MR)$  gde je h: A, B. Na ovaj način pokazano je da se podaci skupljanja mogu predstaviti u obliku l = l(MR) obzirom da je MR u funkciji vremena sušenja (t). Slična matematička procedura se može primeniti kako bi se pokazalo da se vremenska zavisnost difuzionog koeficijenta D(t) može povezati sa zavisnošću D(MR).

Ako je temperatura proizvoda promenljiva, tada se MR može predstaviti relacijom  $MR = f(t, T_0, \theta)$ . Na bilo kojoj  $T_0$  i konstantnoj temperaturi vazduha za sušenje  $\theta$ ,  $f : R_+ A$  je i dalje bijekcija (gde je ( $A \subset R_+=\{x: 0 \le x \le 1\}$ ). Prema tome, ako je trenutna prosečna temperatura uzorka T izmerena pod uslovima konstantne temperature vazduha za sušenje, tada je D=D(MR,T) i može se odrediti na osnovu D(t). Ipak potrebno je istaći da je ovaj pristup delimično ograničen. Korišćeni uređaji za merenje temperatue obično su termoparovi za koje je svojstveno da mere samo lokalnu vrednost temperature. Ako se temperaturni profil integrali u cilju dobijanja srednje temperture uzorka, skupljanje proizvoda može sprečiti tačnu poziciju termopara u uzorku tokom procesa sušenja, što dovodi do ne pouzdanog merenja srednje temperature, navodeći nas da prihvatimo da je koncept konstantne srednje temperature opravdan [177].

#### Model D

Fikov zakon difuzije sa promenljivim difuzionim koeficijentom je predstavljen jednačinom (49)

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} \left( D_{eff_{(t)}} \frac{\partial X}{\partial l} \right); \qquad \qquad \frac{\partial X}{\partial t} = D_{eff_{(t)}} \left\lfloor \frac{\partial^2 X}{\partial l^2} \right\rfloor$$
(49)

Kombinovanjem jednačina (49) i (32) dobija se jednačina (50)

$$\frac{\partial MR}{\partial F} = \frac{D_{(F)}}{D_0} \frac{\partial^2 MR}{\partial l^2}$$
(50)

Bilo je pokušaja da se u difuzione jednačine uvede koeficijenat difuzije definisan kao promenljiv parametar u formi: linearne, eksponencijalne ili polinomalne fukncije sadržaja vlage [91,178]; odnosno linearne, eksponencijalne ili polinomalne funkcije Furijeovog broja [179]. Tako je Waccarezza [180] definisao granične uslove (tabela 4) i predložio rešenje jednačine (51) u formi jednačine (52).

Tabela 4: Početni i granični uslovi korišćeni prilikom rešavanja jednačine (51)

1=0	MR=0	F>0
<i>l</i> =1	MR=0	F>0
0<1<1	MR=1	F=0

$$MR = \frac{X - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{4} \frac{\pi^2}{D_0} \int_0^F D_{(F)} dF\right)$$
(52)

Kako bi smo odredili MR a time i unutrašnju distribuciju (raspored) vlage u uzorku korišćenjem jednačine (52), potrebno je rešiti integral  $\int_{0}^{F} D_{(F)} dF$ . Drugim rečima, neophodna je funkcionalna zavisnost efektivnog koeficijenta difuzije sa Furijeovim brojem. Neka važi pretpostavka da je ova funkcionalana zavisnost predstavljena jednom

jednačinom koja važi za svaku vrednost Furijeovog broja. Jednačina (53) predstavlja opštu jednačinu koja definiše funkcionalnu zavisnost efektivne difuzivnosti sa Furijeovim brojem. U jednačini (53) oznake a, b, c, d, e, g, f, i, j predstavljaju parametre modela.

$$D_{(F)} = a + b \cdot F + c \cdot \exp(d \cdot F) + e \cdot \exp(g \cdot F)^{h} + i \cdot F^{j}$$
(53)

Opšti programski algoritam za određivanje optimalnih parametara modela u jednačini (53) sastoji se iz dva fajla. U konfiguracionom fajlu je definisano nekoliko startnih pozicija, kao što su: N – broj članova koji će se uzeti u jednačini (52),  $D_0$  – efektivni difuzioni koeficijenat izračunat po modelu B2 [176], početna vrednost, korak i preciznost za svaki parametar modela (a, b, c, d, e, g, f, i, j).

Fajl tabela se sastoji iz tri kolone. Eksperimentalno određene vrednosti koje predstavljaju promenu u sadržaju vode, linearno skupljanje i vreme kada su ove promene registrovane su respektivno upisane u ove tri kolone. Korišćenjem podataka iz fajla tabela, program će prvo izračunari MR[i] eksperimentalne vrednosti. Numerički brojač [i] predstavlja broj podataka u svakoj koloni iz fajla tabela. Nakon što je jednačina (53) uvrštena u jednačinu (52), program će uzeti početne vrednosti parametara modela, i D<sub>0</sub>, iz konfiguracionog fajla, i počeće da računa MR[i] teoretsko na osnovu jednačine (53). Potom će program da odredi kvadratnu razliku  $\chi^2$  između MR[i] eksperimentalne i MR[i] teoretske vrednosti uskaldu sa jednačinom (54).

$$\chi^{2} = \sum_{i}^{i} \left( MR_{[i] \text{ experiment alno}} - MR_{[i] \text{ teoretsko}} \right)^{2}$$
(54)

Sada treba definisati prostorne koordinate. Za program prostorna koordinata je privremeni fajl u koji se smeštaju svi parametri modela definisani kao 9 koordinata. U našem slučaju (a, b, c, d, e, g, f, i, j). Na početku podaci za prostorne koordinate se nalaze u konfiguracionom fajlu (početne vrednosti parametara modela). Program će privremeno da zapamti izračunate vrednosti  $\chi^2$ . Zatim će se kreirati nove prostorne koordinate koje su predstavljene u tabeli 5. Program će odrediti novu kvadratnu razliku  $\chi^2$  između MR[i] eksperimentalne i MR[i] teoretske vrednosti za svaku novo kreiranu prostornu koordinatu. Prema tome imaćemo 18 novih vrednosti  $\chi^2$ koje se sada porede sa početnim  $\chi^2$ . Ako je najmanje jedna od novih razlika manja od početne, program, će izabrati tu koordinatu kao novu trenutnu koordinatu. Tada će program ponoviti i izračunati novu startnu vredost za  $\chi^2$ za novu trenutnu koordinatu i 18  $\chi^2$  za sve ostale susedne koordinate. Nakon toga program će vršiti poređenje dobijenih novih  $\chi^2$  sa početnom  $\chi^2$ . Algoiritam će ponavljati ovu proceduru sve dok postoji najmanje jedna od susednih prostornih koordinata sa kvadratnom razlikom manjom od one u novo trenutnoj koordinati. Kada prethodna stavka više nije tačna, odnosno kada svih 18 vrednosti su veće ili jednake od trenutne  $\chi^2$ , program će zaključiti da je vreme da se smanji korak za sve parametre modela za deset puta.

a + korak a	b	С	d	e	G	f	i	J
a – korak a	b	с	d	e	G	f	i	J
a	b + korak b	с	d	e	G	f	i	J
a	b – korak b	с	d	e	G	f	i	J
a	b	c + korak c	d	e	G	f	i	J
а	b	c – korak c	d	e	G	f	i	J
а	b	с	d + korak d	e	G	f	i	J
а	b	с	d – korak d	e	G	f	i	J
a	b	с	d	e + korak e G		f	i	J
а	b	с	d	e – korak e	G	f	i	J
a	b	с	d	e	g + korak g	f	i	J
а	b	с	d	е	g – korak g	f	i	J
а	b	с	d	е	G	f+korak f	i	J
а	b	с	d	е	G	f – korak f	i	J
а	b	с	d	e	G	f	i + korak i	J
а	b	с	d	e	G	f	i – korak i	J
a	b	с	d	e	G	f	i	j+ korak j
a	b	с	d	e	G	f	i	j – korak j

Tabela 5 : Prikaz novo kreiranih prostornih koordinata

Potom se nastavlja potraga za novim boljim parametrima modela, korišćenjem iste procedure sa novim smanjenim korakom. Program ponavlja proceduru sve dok svih 9 koraka ne dosegnu njihovu zahtevanu preciznost, zadatu u konfiguracionom fajlu. Na ovaj način program napreduje na cik-cak način kroz koordinate parametara usmeren ka sve manjoj vrednosti kvadratne razlike  $\chi^2$ , koja na kraju rezultuje pronalaženjem optimalnih parametara modela i boljem M[i] teoretskom fitovanju eksperimentalnih podataka.

# **3.0 EKSPERIMENTALNI DEO**

# 3.1 Uvod

U eksperimentalom radu, u ovoj doktorskoj disertaciji korišćeni su rezultati ispitivanja procesa sušenja sprovedena na tri opekarske sirovine sa teritorije Republike Srbije različitog mineraloškog sastava. Ove sirovine su u daljem tekstu označene kao sirovina A, B i C. Na osnovu eksperimentalnih rezultata dobijenih u procesu sušenja ove tri opekarske sirovine razijene su nove metode modelovanja procesa sušenja i napravljeno je više kompjuterskih programa za određivanje efektivnog koeficijenata difuzije. U daljem radu, radi potvrde uspostavljenih zavisnosti novo uspostavljeni modeli su testirani na eksperimentalnim podacima prikazanim u magistarskoj tezi Ž. Lalića[181] i na podacima dobijenim digitalizacijom eksperimentalno određenih dijagrama sušenja prikazanih u radovima Chemkia [4], Efrema [95], Pinta[196], Lopeza [198] Batiste [199] i Azzouza [200].

### 3.2 Karakterizacija sirovina

#### Hemijska ispitivanja

Hemijska analiza opekarskih sirovina A, B i C izvršena je u institutu IMS standardnim analitičkim metodama, prema standardu SRPS B.D8.210. Ispitivanjem je utvrđen sledeći hemijski sastav opekarskih sirovina koji je prikazan u tabeli 6. Na osnovu hemijske analize može se zaključiti da se radi o uobičajenim opekarskim sirovinama sa relativno niskim sadržajem aluminijum oksida, relativno malim sadržajem ginenih minerala i feldspata i povećanim sadržajem karbonata. Sirovina C ima najveći sadržaj SiO<sub>2</sub> i karbonata.

# Granulometrijska ispitivanja

Granulometrijska analiza polazne opekarske sirovine urađena je, u laboratoriji Rudarsko-geološkog fakulteta, metodom po Andersenu. Dobijeni rezultati su obrađeni računarskim programom i prikazani su u tabelarnom i grafičkom obliku na slikama 18 -22.

Sastav sirovine	A	В	С
Sustav snovne	%	%	%
Gubitak žarenjem na 1000 <sup>0</sup> C	11.71	7.15	6.71
SiO <sub>2</sub>	53.23	53.08	54.49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.64	16.73	13.91
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.34	7.10	5.09
CaO	7.50	6.69	8.05
MgO	3.59	1.41	3.70
SO <sub>3</sub>	0.00	0.08	0.07
S <sup>2-</sup>	0.00	0.00	0.01
Na <sub>2</sub> O	1.24	0.48	1.14
K <sub>2</sub> O	3.42	1.70	1.70
MnO	0.091	0.15	0.08
TiO <sub>2</sub>	0.60	0.71	0.46
Zbir:	100.36	100.40	100.19

Tabela 6. Rezultati hemijske analize



Slika 18. Rezultati granulometrijskih ispitivanja polazne opekarske sirovine A



Slika 19. Rezultati granulometrijskih ispitivanja polazne opekarske sirovine B



Slika 20. Rezultati granulometrijskih ispitivanja polazne opekarske sirovine C

Sa slika 18-20 se vidi da je sadržaj glinene frakcije najviši u slučaju sirovine A (30.18%), dok je on u slučaju sirovina B i C niži i iznosi 16.75 odnosno 11.11%. Sirovina A je peskovito-glineno-alveritskog tipa, dok su sirovine B i C alveritskog tipa.

### Rendgenska ispitivanja

Rendgenska strukturna analiza polaznih opekarskih sirovina urađena je, na Rudarsko - Geološkom fakultetu u Beogradu, na difraktometru za prah PHILIPS PW 1710 pod sledećim uslovima: upotrebljeno je zračenje sa antikatode bakra talasne dužine CuK $\alpha$  = 1.54178 Å i grafitnog monohromatora. Radni napon na cevi je U = 40kV, jačina struje I = 30 mA. Uzorak je ispitan u opsegu 5 – 50<sup>0</sup> 2 $\theta$  sa korakom 0.02<sup>0</sup> i vremenskim zadržavanjem 0.5s na svakom koraku. Dobijeni podaci položaja difrakcionih maksimuma (°2 $\theta$ ), vrednosti međupljosnih rastojanja <u>d</u> (Å), kao i odgovarajući intenzitet <u>I</u> dati su grafički. Na osnovu dobijenih vrednosti I i d i upoređivanjem sa literaturnim podacima i JCPDS standardima identifikovane su prisutne kristalne faze.

Za bliže definisanje određenih minerala iz grupe glina uzorci su pripremljeni posebnim postupkom, tako što su iz vodene suspenzije na staklenim pločicama pripremljeni "orijentisani preparati" koji su potom tretirani organskim tečnostima a zatim i termički tretirani na temperaturi od  $450^{\circ}$ C. Tako pripremljeni preparati ispitani su na difraktometru za prah u opsegu 3 -  $15^{\circ}$  20 sa korakom  $0.02^{\circ}$  i vremenskim zadržavanjem 0.5s na svakom koraku. Na ovaj način su dobijeni pojačani bazni difrakcioni maksimumi (001), čiji se položaji pri različitom tretmanu pomeraju u zavisnosti od vrste prisutnog minerala. Na slikama 21-23 prikazan je rezultat rendgenske analize opekarskih sirovina.

Na osnovu rendgenske analize može se zaključiti da je kod sve tri sirovine sirovine najzastupljeniji mineral kvarc. Minerali iz grupe karbonata (dolomit i kalcit) su takođe prisutni u sve tri sirovine. Pored prethodno pomenutih minerala, sirovina A se sastoji od liskuna, hlorita, male količine smektita, feldspata iz grupe plagioklasa, i amfibola u tragovima. Sirovina B se sastoji od liskuna (muskovit), feldspata, montmorijonita, hlorita i nešto manje količine ilitske gline. Sirovina C poseduje feldspate iz grupe plagioklasa, ilite, hlorite i male količine smektita.



Slika 21. Rendgenski dijagram opekarske sirovine A.



Slika 22. Rendgenski dijagram opekarske sirovine B



Slika 23. Rendgenski dijagram opekarske sirovine C

# Diferencijalnotermijska i termogravimetrijska ispitivanja

Diferencijalnotermijska i termogravimetrijska analiza sirovine A, izvršena je, u laboratoriji ITNMS-a, na uređaju SDT Q600 (TA Instruments) dok je za sirovine B i C analiza izvršena u laboratoriji Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu na uređaju DERIVATOGRAPH-C, (MOM-Budimpešta). Sirovina A je snimana u intervalu od sobne temperature do 900<sup>o</sup>C, u platinskim posudama u dinamičkoj atmosferi azota, sa protokom od 100 cm<sup>3</sup>/min. Brzina zagrevanja je iznosila 20<sup>o</sup>C/min, a masa uzorka je bila 9,36 mg. Sirovine B i C su snimljene u intervalu od sobe temperature do 1050<sup>o</sup>C, u platinskim posudama sa protokom od 50 cm<sup>3</sup>/min. Brzina zagrevanja je bila 100 mg. U oba instrumenta je korišćen je termopar - platina/platina-rodijum (Pt/Pt-Rh). Prikaz DTA i TGA krive za opekarske sirovine je dat na slikama 24-26.



Slika 24. DTA/TG opekarske sirovine A



Slika 25. DTA/TG opekarske sirovine B



Slika 26. DTA/TG opekarske sirovine C

Na DTA krivoj prikazanoj na slici 24 uočava se prvo mali egzotermni pik na oko  $60^{\circ}$ C koji odgovara odlasku higroskopne vode, a zatim slabo izražen endotermni pik prelaska  $\alpha$  u  $\beta$  kvarc na oko 573°C i izraziti endotermni pik koji počinje na 660° a završava se na 791°C sa maksimumom na oko 720°C, koji odgovara razlaganju karbonata. Do indentičnih zapažanja može se doći i analizom TGA krive. Prvi gubitak mase od oko 1% konstatovan je na 60°C. Ovaj gubitak mase se može pripisati odlasku higroskopne vode. U intervalu od 60°C do 542°C konstatovane su male promene u masi kao posledica odlaska vode i sagorevanja organske materije iz glinenih minerala. U intervalu od 542-791°C konstatovan je gubitak mase od 6,7% kao posledice dekompozicije karbonata. Na osnovu analize DTA / TG dijagrama opekarske sirovine A može se konstatovati da je upitanju kvarcno, ilitsko montmorijonitska opekarska sirovina sa određenim sadržajem dolomita i kalcita.

Na DTA krivoj prikazanoj na slici 25 uočavaju se endotermni efekti na 77<sup>o</sup>C, 203<sup>o</sup>C, 512<sup>o</sup>C i 810<sup>o</sup>C. Prva dva efekta, koja su propraćena gubitkom mase od 4,77% na TG krivoj ukazuju na odlazak higroskopne, međuslojne i konstitucione vode, što ukazuje na prisustvo montmorijonia i ilita u opekarskoj sirovini. Treći endotermni efekat na

512<sup>o</sup>C sa gubitkom mase od 5,25% odgovara gubitku OH grupe, što takođe ukazuje na prisustvo montmorijonita ili ilita. Veoma slab endotermni efekat na 530<sup>o</sup>C odgovara kvarcu. Endotermni efekat na 810<sup>o</sup>C sa gubitkom od 1,95% odgovara karbonatima. Egzotermni efekat sa maksimumom na 305<sup>o</sup>C sa gubitkom 1,37% odgovara organskoj materiji. Na osnovu analize DTA / TG dijagrama opekarske sirovine B može se konstatovati da je upitanju kvarcno, montmorijonitska, ilitska opekarska sirovina sa malim sadržajem kalcita.

Na DTA krivoj prikazanoj na slici 26 uočavaju se endotermni efekti sa pikovima na 98°C, 175°C i 515°C, a u intervalu 850 - 950°C se uočava slabo izražen i razvučen endotermni efekat na koji se nadovezuje egzotermni efekat sa pikom na 990°C. Sve endotermne efekte prate gubici mase kao posledica odstranjivanja higroskopne, međuslojne vode (H<sub>2</sub>O) i konstitucione vode (OH - grupa) u iznosima 4,36; 2,24 i oko 0,5 %. Ovi egzotermni i endotermni pikovi ukazuju na minerale glina iz smektitske i hidroliskunske grupe, odnosno na montmorionit i ilit. Dublet na početku dijagrama, razvučena desna strana drugog pika (500-700°C) ukazuju na montmorionit. Efekat sa pikom na 515°C, njegova morfologija, kao i egzotermni efekat na 990°C ukazuju na prisustvo ilita. Iliti imaju i prvi endotermni efekat (gubitak vode) ali bez dubleta. U ovom slučaju superponiraju se efekti montmorionita i ilita. Egzotermni efekat sa pikom na 312°C koga prati gubitak mase od 0,84% odgovara sagorevanju organske materije. Endotermni efekat sa malim pikom na 573°C odgovara faznoj transformaciji kvarca. Na osnovu analize DTA / TG dijagrama opekarske sirovine C može se konstatovati da je upitanju kvarcno, montmorijonitska, ilitska opekarska sirovina.

### Prerada opekarskih sirovina

Nakon karakterizacije pristupilo se preradi opekarskih sirovina, u laboratorijskim uslovima rada. Prerada obuhvata: sušenje sirovina na 60<sup>0</sup>C do konstantne mase, a potom usitnjavanje u laboratorijskom kolnom mlinu. Samlevene sirovine su zatim navlažene i dalje usitnjavane u laboratorijskom diferencijalnom mlinu pri zazoru između valjaka od 3 mm a kasnije i od 1mm. Potom je usledilo oblikovanje i izrada laboratorijskih uzoraka na laboratorijskoj vakum presi "Hendle" Tip 4 pri vakumu od 0,8 bar-a.

# Keramičko – tehnološka ispitivanja

Uporedo sa izradom laboratorijskih uzorka u obliku pločica dimenzija 120x50x14mm, koji su korišćeni u daljem eksperimentalnom radu, izvršena su i keramičko - tehnološka ispitivanja opekarskih sirovina bitna za procese, oblikovanja i sušenja. Keramičko – tehnološka ispitivanja su obuhvatala određivanje:

- količine vode potrebne za plastičnu obradu vlažnost mase pri oblikovanju,
- plastičnosti po Feferkornu (koeficijent i kriterijum plastičnosti) i
- osetljivosti pri sušenju snimanjem Bigootove krive

U tabeli 7 prikazani su rezultati keramičko – tehnoloških ispitivanja opekarskih sirovina A, B, i C. Sve tri sirovine zahtevaju približno istu vrednost vlažnosti prilikom oblikovanja i sapadaju u kategoriju dobro plastičnih sirovina.

Sirovina		A	В	С
Vlažnost mase pri	oblikovanju (%)	20.64	23.6	22
Bigott	$\Delta S_k(\%)$	5.12	7.81	4.22
Kriva	$\Delta G_k(\%)$	9.62	11.11	7.85
Plastičnost po	koeficijent plastičnosti	27.2	27.5	26.1
Feferkornu-u	kriterijum	Dobro	Dobro	Dobro
	plastičnosti	plastična	plastična	plastična

Tabela 7. Rezultati keramičko – tehnoloških ispitivanja

# 3.3 Ispitivanje procesa sušenja

Ispitivanje procesa sušenja laboratorijskih uzoraka sirovina vršeno je u laboratorijskoj recirkulacionoj sušnici konstruisanoj specijalno za ovu vrstu ispitivanja. Shematski prikaz labaratorijske recirkulacione sušnice prikazan je na slici 27.



Slika 27. Shematski prikaz labaratojiske recirkulacione sušnice

Ova sušnica poseduje duple zidove a prostor između zidova popunjen je termoizolacionim materijalom. Spoljni zidovi sušnice (2110 x 910 x 410 mm) napravljeni su od drveta. Unutrašnjost sušnice je obložena pocinkovanim limom. Sam prostor za sušenje predstavlja tunel poprečnog preseka 300 x 300 mm. U donjem delu recirkulacionog tunela su smešteni: ventilator, grejači i parodavač. Sušnica poseduje merno regulacionu opremu. Oprema se sastoji od: automatske vage (KERN BALANCE EW2200-NM), ekstenziometra (NOVOTECHNICK TYPE T25), senzora i regulatora temperature (GRADO 964 HENGLSTLER), senzora i regulatora vlažnosti (GRADO 964 HENGLSTLER), pokazivača linearnog skupljanja (GRADO 901 HENGSTLER), frekventnog regulatora (MITSUBISHI S 500) koji upravlja elektromotorom ventilatora i računara u koji se skladište podaci. Regulacijom broja obrtaja elektromotora, menja se broj obrtaja ventilatora, odnosno menja se brzina strujanja vazduha. Obzirom da sušnica ne poseduje stacionarni anemometar koji bi sve vreme pokazivao vrednost brzine strujanja vazduha u kanalu sušnice bilo je potrebno utvrditi radnu karakteristiku ventilatora. Merenjem, pomoću anemometra, brzine strujanja po horizontalnom i vertikalnom preseku kanala sušnice, konstruisana je kalibraciona kriva zavisnosti brzine vazduha za sušenje od broja obrtaja ventilatora, koja je prikazana na slici 28.



Slika 28. Kalibraciona kriva brzine kretanja vazduha za sušenje

U ovoj labaratorijskoj recirkulacionoj sušnici pomoću opisane opreme moguće je obezbediti:

- regulaciju temperature vazduha od 0-125°C sa tačnošću ±0,2°C,
- regulaciju relativne vlažnosti vazduha od 20-100 %, sa tačnošću od ±0,2%,
- regulaciju brzine strujanja vazduha od 0-3.5 m/s,
- praćenje gubitka mase uzorka koji se suši od 0-2000g sa tačnošću ±0,01g,
- praćenje linearnog skupljanja od 0-23 mm sa tačnošću od ±0.2 mm i
- kontinualno zapisivanje parametara vazduha i linearnog skupljanja uzorka tokom rada sušnice.

Oslanjajući se na istraživanja Moropouloua [184], Manncuhana [185] i na višegodišnje iskustvo u proizvodnji opekarskih proizvoda u eksperimentalnom radu korišćeni su sledeći granični uslovi za parametare vlažnog vazduha: temperatura (40-70<sup>o</sup>C), relativna vlažnost (40-80%) i brzina (1-3 m/s). Zadate vrednosti parametara vazduha korišćene u eksperimentalnom radu su predstavljene u tabeli 8.

Redni broj	Brzina vazduha,	Temperatura	Vlažnost vazduha,
eksperimenta	W (m/s)	vazduha, T ( <sup>0</sup> C)	V (%)
1	1	40	40
2	3	40	40
3	1	40	80
4	3	40	80
5	1	70	40
6	3	70	40
7	1	70	80
8	3	70	80

Tabela 8: Zadate vrednosti parametara vazduha

Na prethodno pripremljenim uzorcima, oblika pločica dimenzija 120x50x14mm, od sve tri sirovine je izvršeno ispitivanje procesa sušenja u recirkulacionoj laboratorijskoj sušnici pri uslovima prikazanim u tabeli 8. Obzirom na orgroman broj podataka koji su izmereni prilikom ispitivanja procesa sušenja sirovina A, B i C, odlučeno je da se u nastavku rada podaci ne predstavljaju u tabelarnoj formi već u formi dijagrama (slike 29 - 32). Podaci izmereni tokom trajanja eksperimenta 1 prilikom ispitivanja procesa sušenja sirovine A prikazani su u tabeli 9.

Tabela 9: Podaci izmereni tokom ispitivanja procesa sušenja

•	•		1	•	4
siro	vine	: A –	- eks	periment	I

Vreme (min)	Skupljanje (mm)	T u centru uzorka ( <sup>°</sup> C)	T površine uzorka ( <sup>0</sup> C)	Masa (g)	MR
10	0.10	28.8	31.9	209.80	0.22
20	0.25	29.2	31.9	208.70	0.21
30	0.44	29.0	31.8	207.50	0.20
40	0.69	28.9	31.7	206.30	0.20
50	1.04	29.1	31.2	205.20	0.19
60	1.38	30.0	31.3	204.30	0.19
70	1.73	29.8	31.1	203.20	0.18
80	2.01	29.5	30.8	202.10	0.17
90	2.21	29.4	30.8	201.00	0.17

Nastavak tabele
-----------------

Vreme (min)	Skupljanje (mm)	T u centru uzorka $\begin{pmatrix} {}^{0}C \end{pmatrix}$	T površine uzorka $\binom{0}{C}$	Masa (g)	MR
100	2.35	29.4	30.8	199.90	0.16
110	2.47	29.3	30.7	198.80	0.15
120	2.58	29.3	30.7	197.70	0.15
130	2.68	29.5	30.9	196.70	0.14
140	2.79	29.5	31.0	195.70	0.14
150	2.90	29.5	31.1	194.60	0.13
160	3.00	29.7	31.3	193.60	0.12
170	3.09	29.5	31.3	192.60	0.12
180	3.16	29.8	31.6	191.70	0.11
190	3.22	29.8	31.6	190.80	0.11
200	3.27	29.7	31.4	189.90	0.10
210	3.30	29.8	31.6	189.00	0.10
220	3.32	30.0	31.6	188.20	0.09
230	3.34	30.2	32.0	187.40	0.09
240	3.36	30.5	32.4	186.70	0.08
250	3.37	30.5	32.7	186.00	0.08
260	3.37	30.6	32.9	185.30	0.08
270	3.38	30.7	33.1	184.60	0.07
280	3.38	30.9	32.9	183.90	0.07
290	3.39	32.0	33.9	183.40	0.06
300	3.39	32.0	33.8	182.90	0.06
310	3.39	32.2	33.9	182.40	0.06
320	3.40	32.4	34.2	181.90	0.06
330	3.40	32.6	34.4	181.40	0.05
340	3.40	33.2	35.1	181.00	0.05
350	3.40	33.5	35.4	180.60	0.05
360	3.40	33.7	35.8	180.30	0.05
370	3.40	33.8	35.9	180.00	0.04
380	3.41	34.2	36.0	179.60	0.04
390	3.41	34.5	36.2	179.20	0.04
400	3.41	34.8	36.5	178.90	0.04
410	3.41	35.0	36.7	178.60	0.04
420	3.41	35.3	36.8	178.40	0.04
430	3.41	35.6	37.0	178.10	0.03
440	3.41	35.7	37.0	177.90	0.03
450	3.41	35.8	37.3	177.70	0.03
460	3.41	35.8	37.2	177.50	0.03
470	3.41	36.0	37.2	177.30	0.03

Izmereni eksperimentalni podaci su obrađeni primenom četiri modela (A1, B1, A2 i B2) bazirana na konstantnoj vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije i dva modela (C1 i D1) bazirana na promenljivoj vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije.

## 4.0 DISKUSIJA EKSPERIMENTALNIH REZULTATA

# 4.1 Obrada eksperimentalnih podataka pomoću modela sa konstantnom vrednošću efektivnog difuzionog koeficijenta

Izmereni eksperimentalni podaci su obrađeni primenom četiri modela bazirana na konstantnoj vrednosti efektivnog difuzionog koeficijenta. Modeli A1 i B1 nisu uključivali efekat skupljanja u svom proračunskom algoritmu dok su modeli A2 i B2 uključili ovaj efekat. Odstupanja predviđenih (izračunatih rezultata) od eksperimentalno izmerenih podataka su kvantifikovana pomoću statističkog faktora RMSE (korena srednje kvadratne greške) definisanog jednačinom (55). Što su niže vrednosti RMSE parametra to je kvalitet slaganja između modelom predviđenih vrednosti i eksperimentalno prikupljenih vrednosti veći. RMSE vrednosti izračunate za sva četiri modela i sve eksperimente sušenja prikazane su u tabeli 10.

$$RMSE = \left[\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} (MR_{\exp,i} - MR_{pred,i})^2\right]^{1/2}$$
(55)

	RSME												
Eksn		Sirov	ina A			Sirovi	na B			Sirovi	na C		
Ensp.		Mc	odel			Moo	del			Moo	del		
	B2	A2	A1	B1	B2	A2	A1	B1	B2	A2	A1	B1	
1	0.0281	0.0351	0.0517	0.0624	0.0241	0.0286	0.0586	0.0714	0.0166	0.0836	0.1079	0.1191	
2	0.0111	0.0219	0.0694	0.0926	0.0194	0.0225	0.0523	0.0689	0.0186	0.0756	0.0995	0.1125	
3	0.0143	0.0415	0.0731	0.0838	0.0174	0.0458	0.1104	0.1445	0.0524	0.0675	0.1159	0.1296	
4	0.0128	0.0142	0.0461	0.0570	0.0219	0.0460	0.1002	0.1165	0.0378	0.0603	0.0944	0.1130	
5	0.0121	0.0295	0.0611	0.0506	0.0212	0.0282	0.0856	0.1029	0.0474	0.0705	0.0935	0.1090	
6	0.0073	0.0344	0.0689	0.0636	0.0232	0.0176	0.0532	0.0672	0.0173	0.0235	0.0841	0.1009	
7	0.0125	0.0355	0.0467	0.0433	0.0188	0.0562	0.0996	0.1126	0.0171	0.0216	0.0709	0.0835	
8	0.0201	0.0263	0.0730	0.0866	0.0247	0.0472	0.0942	0.1160	0.0242	0.0356	0.0820	0.0986	

Tabela 10. Obračunate vredosti RSME parametra

Na osnovu vrednosti prikazanih u tabeli 10 može se uočiti da je u svim eksperimentima vredost RSME parametra najmanja za model B2 a najveća za model B1. To znači da predviđeni rezultati zavisnosti (MR –t) po modelu B2 poseduju najmanje odstupanje od esperimentalno određene zavisnosti (MR –t). Vredosti efektivnog

koeficijenta difuzije Deff određene primenom novorazvijenih modela i uprošćenog modela nagiba (jednačina 30a) prikazani su u tabeli 11.

Grafički prikazi eksperimentalno određenog i modelima predviđenog ponašanja prilikom sušenja su predstavljeni na slikama 29-32.

$$MR = \frac{8}{\pi^2} \exp(-\pi^2 \frac{D_{eff} t}{l^2}) \text{ ili } \ln(\frac{\pi^2 MR}{8}) = -\pi^2 \frac{D_{eff} t}{l^2}$$
(30a)

Važno je istaći da je u svim eksperimentima, vrednost efektivnog difuzionog koeficijenta *Deff* određenog pomoću modela koji su uključivali, korekciju na skupljanje, u algoritam proračuna (A2 i B2), bila manja, nego vrednost istog koeficijenta određena primenom drugih modela.

		$Deff \cdot 10^{10}  (\mathrm{m^2/s})$													
Eksp.	Sirovina A						5	Sirovina	В				Sirovina	С	
p ·			Model					Mode	l				Model		
	A1	A2	B1	B2	UMN	A1	A2	B1	B2	UMN	A1	A2	B1	B2	UMN
1	4.50	2.30	4.00	1.80	19.00	2.90	0.50	1.70	0.35	10.5	0.34	0.17	0.27	0.13	15.80
2	7.20	2.20	6.10	1.20	23.50	4.20	0.90	2.30	0.83	19.3	0.58	0.34	0.45	0.28	25.30
3	8.10	3.20	7.30	2.30	24.70	0.98	0.19	0.75	0.12	4.70	0.09	0.05	0.003	0.001	3.90
4	10.10	3.40	8.80	2.50	30.50	1.61	0.31	1.17	0.24	6.70	0.19	0.09	0.13	0.005	6.30
5	2.40	0.70	1.00	0.10	9.50	3.81	0.94	3.13	0.79	17.2	0.53	0.29	0.49	0.15	24.80
6	3.30	0.90	2.60	0.48	11.70	5.83	1.25	5.14	1.05	27.6	0.86	0.49	0.75	0.41	44.60
7	4.80	1.80	4.20	1.70	19.50	1.20	0.15	1.05	0.08	4.20	0.22	0.11	0.13	0.008	9,30
8	7.40	3.20	6.30	2.30	24.10	2.19	0,52	1.95	0.37	9.60	0.65	0.42	0.59	0.37	35.30

Tabela 11. Izračunate vrednosti efektivnog difuzionog koeficijenta

\*UMN – uprošćeni model nagiba

Analiza eksperimentalno prikupljenih podataka ukazala je da se sa povećanjem brzine vazduha za sušenje sa 1 na 3 m/s vrednost efektivnog difuzionog koeficijenta takođe povećava i to za 38% u slučaju sirovine A, 45% u slučaju sirovine B i 60% u slučaju sirovine C.



Slika 29. Prikaz eksperimentalno izmerenih i predvidjenih zavisnosti MR – t (sirovina A - eksperimenti 1- 6)



Slika 30. Prikaz eksperimentalno izmerenih i predvidjenih zavisnosti MR – t (sirovina A - eksperimenti 7- 8 i sirovina B - eksperimenti 1 - 4)



Slika 31. Prikaz eksperimentalno izmerenih i predvidjenih zavisnosti MR – t (sirovina B - eksperimenti 5 - 8 i sirovina C - eksperimenti 1 - 2)



Slika 32. Prikaz eksperimentalno izmerenih i predvidjenih zavisnosti MR – t (sirovina C - eksperimenti 3 - 8)

Dijagrami prikazani na slikama od 29-32 su pokazali da krive sušenja predviđene modelima (A1 i B1), koji ne uključuju skupjanje u svoj proračunski algoritam, ne prate kompletno oblik eksperimentalno određenih krivih sušenja. Uočeno je da u svim eksperimentima sprovedenim na sve tri sirovine model A1 pokazuje manja odstupanja od eksperimentalnih podatka od modela B1. Na osnovu toga se može zaključiti da model A1 bolje opisuje proces sušenja od modela B1, bez obzira na početni mineraloški sastav glinenih sirovina. Odstupanja prognoznih krivih sušenja konstruisanih prema ovim modelima su veća na početku procesa sušenja od eksperimentalno utvrđenih krivih, mada posle protoka nekog vremena sušenja u većini slučajeva ova odstupanja nestaju. Momenat kada prestaje odstupanje prognoznih krivih sušenja od eksperimentalnih poklapa se sa momentom kada proizvodi nastavljaju da se suše bez dodatnog skupljanja. Drugim rečima od momenta kada prestaje skupljanje proizvoda koji se suši eksperimentalne i prognozne krive sušenja se poklapaju.

Prognozne krive sušenja konstruisane pomoću modela (A2 i B2), koji uključuju proces skupljanja, prate oblik eksperimentalno određenih krivih sušenja. Poklapanje prognoznih krivih i eksperimentalno određenih krivih sušenja može biti i više od 98%, što se može videti pregledom slika 29c i 30b (sirovina A), 30d i 30b (sirovina B) ili 31e i 32e (sirovina C). Takođe se zapaža da prognozne krive sušenja konstruisane prema modelu B2 pokazuju manja odstupanja od eksperimentalnih podatka od prognoznih kriva sušenja konstruisanih prema modelu A2. Na osnovu toga se može zaključiti da model B2 bolje opisuje proces sušenja od modela A2 i da je to najbolji model za konstruisanje prognoznih kriva sušenja odnosno samog procesa sušenja, bez obzira na početni mineraloški sastav glinenih sirovina. Mala prisutna odstupanja prognoznih od eksperimentalno utvrđenih vrednosti mogu postojati na početku procesa sušenjana. Ona su najverovatnije posledica inertnosti sistema za sušenje, odnosno zavise od protoka vremena koje je potrebno da prođe pre nego što se uspostave stacionarni uslovi i proizvodi zagreju na temperaturu medijuma za sušenje. Tačka preseka eksperimentalne krive sušenja i prognozne krive sušenja konstruisane prema modelu B1 u literaturi se naziva kritična tačka sušenja.

Kritična tačka je veoma važna jer ona utvrđuje momenat nakon koga više nema procesa skupljanja proizvoda koji se suše i ukazuje na mogućnost povećanja brzine sušenja proizvoda. Vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije određene pomoću uprošćenog modela nagiba su veće od odgovarajućih vrednosti dobijenih primenom novorazvijenih modela.

U literaturi postoji mali broj radova, [5,11], u kojima su prikazane / izračunate vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije za glinene materijale. Ove vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije nalaze se u opsegu od  $10^{-7}$  do  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s. Ovako širok opseg u literaturi objavljenih vrednosti efektivog koeficijenta difuzije, može se povezati sa različitom prirodom opekarskih sirovina i različitim tehnikama koje su primenjene prilikom izračunavanja ovog koeficijenta. Vrednosti  $D_{eff}$ , prikazane u tabeli 11 se nalaze u pomenutom opsegu.

# 4.2 Obrada eksperimentalnih podataka pomoću modela sa promenljivom vrednošću efektivnog difuzionog koeficijenta

Efektivni koeficijenat difuzije predstavlja veličinu koja je u funkciji od: sadržaja vlage, temperature, vrste materijala koji se suši, stepena skupljanja materijala i ranije toplotne obrade odnosno istorije sušenja. Tokom 2013 godine ostvaren je pomak u pristupu određivanja efektivnog koeficijenta difuzije, čija se vrednost menja u vremenu. Radovi Luoa [186] i Golestania [187], mada se njihov pristup konceptualno razlikuje od napred iznetog pristupa u ovoj doktorskoj disertaciji, su dodatno potvrdila i pokazala da skupljanje ima značajan uticaj na vrednost efektivnog koeficijenta difuzije, a samim tim utiče i na raspodelu vlage (sadržaja vode u uzorku) i temperature unutar materijala.

Pod vlagom se podrazumeva ukupni sadržaj vode u uzorku. Tokom sušenja uklanja se voda iz uzorka. Pod masenim prenosom vlage prilikom sušenja podrazumeva se prenos vode u tečnom kao i prenos vode u parnom stanju. Terminološki voda u uzorku prisutna u tečnoj fazi naziva se tečna voda, dok voda prisutna u parnoj fazi naziva se para.

# 4.2.1 Procenjene vrednosti zavisnosti $D_{eff}$ – MR za sirovinu A

Eksperimentalno određeni podaci pri sušenju uzoraka pripremljenih od opekarske sirovine A su obrađeni primenom novorazvijenog modela C1.

Već smo ukazali u tabeli 7 da sirovina A poseduje dobru plastičnost i osetljiva je na proces sušenja. Dobra plastičnost i osetljivost na sušenje su povezani sa prisustvom glinenih minerala i raspodelom veličina čestica u uzorku. Tokom i nakon završetka procesa sušenja, samo kod jednog ispitnog laboratorijskog uzorka u eksperimentu šest, je konstatovana pojava pukotina na ispitnom uzorku. Prva pukotina je registrovana posle 82 minuta od početka sušenja.

Eksperimentalni podaci dobijeni pri sušenju ospekarske sirovine A, obrađeni su korišćenjem modela B2 i predstavljeni su na slikama 29 i 30. Primenom statističkog parametra RMSE (vidi tablu 10), može se zaključiti da model B2 pokazuje visok stepen korelacije prognoznih krivih sušenja sa eksperimentalno određenim krivama sušenja za širok opseg eksperimentalnih uslova. Mala odstupanja između prognoznih podataka i eksperimentalno registrovanih podataka su najverovtnije rezultat kratkog vremenskog intervala neophodnog da se uspostave stacionarni eksperimentalni uslovi (videti slike 33-38.)

Grafički prikaz prognoznih vrednosti zavisnosti efektivnog koeficijenta difuzije u funkciji redukovane vlažnosti MR, izračunat primenom modela C1, predstavljen je na slici 33. Maseni prenos vlage tokom procesa sušenja odvija se aktiviranjem jednog ili više različitih mehanizma kao što su: molekularna difuzija, Knudsenova difuzija, ne Fikova ili naponski izazvana difuzija, kapilarni tok, tečna difuzija kroz pore čvrstog tela, difuzija pare u vazduhom popunjenim porama, pojava hidrodinamičkog protoka, isparavanja i kondenzacije. Ni za jedan od prethodno pomentih mehanizama prenosa mase, koji kontrolišu sam tok sušenja u konstantnoj odnosno u opadajućoj fazi sušenja, ne može se reći da preovlađuje tokom celokupnog toka procesa sušenja. Tokom sušenja, pored pomenutih mehanizama, uvek je prisutno skupljanje opekarskih proizvoda, što dodatno povlači uspostavljanje gradijenta pritiska unutar proizvoda koji takođe utiče u određenom stepenu na difuzivnost tečne vode, a prema tome i na kinetiku sušenja. To je razlog da do danas ne postoji opšte prihvaćena teorija koja bi mogla da opiše i identifikuje tačne prelaze između svih potencijalno mogućih mehanizama prenosa mase koji se mogu javiti tokom sušenja [188].

Iako je zavisnost efektivnog koeficijenta difuzije u funkciji redukovane vlažnosti prikazana na slici 33 složena, uočene su određene pravilnosti koje objašnjavaju uzroke i



identifikuju tačne prelaze između svih potencijalno mogućih mehanizama prenosa mase koji se javljaju tokom sušenja.

Slika 33. Grafički prikaz procenjene zavisnosti  $D_{eff}$  - MR

Sa slike 33 se može videti da se sa povećanjem temperature vazduha za sušenje povećavaju vrednosti efektivnog difuzionog koeficijenta. Ovo je bilo očekivano jer sa povećanjem temperature vazduha raste pokretljivost vlage u uzorcima koji se suše.

Tokom procesa sušenja, neophodno je da se ukloni slobodna vlaga sa površine uzorka a takođe i vlaga koja se nalazi u unutrašnjosti materijala. Kada topao vazduh struji preko oblikovanog uzorka, toplota se prenosi na površinu i voda isparava. Vodena para difunduje kroz granični sloj i odatle se odnosi vazduhom koji struji iznad uzorka koji se suši. Usled toga nastaje oblast nižeg napona pare na površini oblikovanog uzorka, i uspostavlja se gradijent pritiska vode usmeren od vlažne unutrašnjosti oblikovanog uzorka ka površini uzorka. Ovaj gradijent obezbeđuje pogonsku silu za uklanjanje vlage iz oblikovanog uzorka. Drugim rečima isparavanje se odvija difuzijom kroz granični sloj usled razlike u pacijalnim pritiscima vodene pare u površinskom sloju materijala i one u masi vazduha. Vlaga se uklanja kontinualno sve dok se ne dostigne ravnotežni sadržaj vlage.

Sušenje poroznih materijala, koje uključuje istovremeni maseni i toplotni prenos, zavisi od: temperature, relativne vlažnosti i brzine vazduha (spoljašnji faktori), kao i od: veličine i rapodele veličina pora (unutrašnji faktori). Samo u slučaju izotermskog sušenja, brzina sušenja zavisi od: kapilarnih sila, sile trenja i brzine isparavanja. Pri konstantnim uslovima sredine, proces sušenja se sastoji od perioda konstantne brzine sušenja, praćene sa jednim ili dva perioda opadajuće brzine sušenja.

Sa slike 34 se vidi da na početku procesa sušenja vrednost efektivnog difuzivnog koeficijenta je jednaka nuli sve dok se ne dosegne vrednost MR od oko 0.90 (tačka A na slici 34). Ovaj period, naziva se početni period zagrevanja, predstavlja ne stastacionarni period brzine sušenja. Tokom ovog perioda, površina uzorka se zagreva od početne temperature sve do temperature vlažne kugle (slika 36). Pri tome temperatura u centru uzorka ne mora uvek i nužno da odgovara srednjoj temperaturi površine uzorka, a posebno na početku procesa sušenja, što ukazuje da uzorak ne ostaje, tokom sušenja, na konstantnoj temperaturi sve vreme. Ipak, pretpostavka da je temperatura uzorka konstantna je usvojena (usled zanemarljivog prenosa toplote). Registrovane razlike temperature u centru i na površini uzorka su bile relativno male (manje od 2°C) i predstavljene su na slici 36.

Na kraju početnog perioda zagrevanja, temperatura porvšine uzorka postaje konstantna. Na slikama 35, 37 i 38 se jasno uočava da je ovaj period relativno kratak, da je količina otparene vode mala i da nije detektovano skupljanje uzorka. Time je dodatno potvrđena činjenica da su vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije praktično jednake nuli i da se ukupni maseni transport u ovom periodu može zanemariti.



Slika 34. Grafički prikaz procenjene zavisnosti D<sub>eff</sub>-MR za eksperiment 6

Sa slike 34 se vidi da nakon završetka početnog perioda zagrevanja, vrednosti efektivnog difuzionog koeficijenta rastu, uporedo sa smanjivanjem vrednosti redukovane vlažnosti, sve dok se ne dostigne maksimalna vrednost za D<sub>eff</sub> u tački E. Ovaj period predstavlja period konstantne brzine sušenja. Tokom ovog perioda, površina oblikovanog uzorka je konstantno prekrivena kontinualnim vodenim filmom. Voda koja isparava sa površine uzorka koji se suši, kontinualno se nadomešćuje tečnom vodom dopremljenom iz unutrašnjosti uzorka, održavajući je praktično zasićenom.



Slika 35. Grafički prikaz procenjene zavisnosti  $D_{eff}$  - t za eksperiment 6



Slika 36. Eksperimentalno određene temperature u centru i na površini uzorka



Slika 37. Eksperimentalno određena kriva sušenja



Slika 38. Eksperimentalno određena kriva skupljanja

Temperatura površine uzorka je konstantna i njena vrednost odgovara vrednosti teperature vlažne kugle (slika 36). Tokom ovog perioda, registruje se skupljanje oblikovanih uzoraka. Ono je prikazano na slici 38. Skupljanje oblikovanih uzoraka tokom sušenja je izazavano kapilarnim efektom, uslovljenim prisustvom malih pora [72]. Kapilarne sile potiču od promene u slobodne energije  $\Delta E$ , kada se voda rasprši na površini uzorka. Vlaženje zidova pora vodom, dovodi do uspostavljanja napona u tečnosti koji se može okarakterisati kao negativni pritisak. Drugim rečima napon na tečnosti se javlja zahvaljujući kapilarnom pritisku. Ovaj pritisak ne zavisi samo od unutrašnje specifične energije već takođe zavisi i od veličine prisutnih pora. Promena zapremine oblikovanog uzorka tokom sušenja proporcionalna je promeni nastaloj usled otparavanja vode sa površine oblikovanog uzorka. Kao što je prethodno navedeno, skupljanje se odigrava u periodu konstantne brzine sušenja. Kraj konstantnog perioda sušenja je okarakterisan maksimalnim kapilarnim pritiskom, pa se pojava pukotina kod oblikovanih proizvoda najverovatnije dešava u ovom periodu procesa sušenja [189]. U literaturi problemi modelovanja i eksperimentalne identifikacije pukotina tokom procesa sušenja kod poroznih materijala opisani su u nedavno objavljenim studijama [190-192].

Tokom perioda konstantne brzine sušenja, površina oblikovanog uzorka je konstantno prekrivena kontinualnim filmom vode. Održavanje zasićenosti površine, se postiže dovođenjem vode iz unutrašnjosti uzorka, što se odvija pomoću nekoliko mehanizama. Najveće pore na površini uzorka, koje pripadaju potpuno zasićenim makro kapilarama, su prve na udaru vazduha za sušenje, iz razloga što najveće pore imaju najnižu vrednost kapilarnog pritiska. Prema tome, pritisak tečnosti na meniskusu najveće pore je toliko visok da se tečnost može istisnuti (ispumpati) iz meniskusa najveće pore u vrat drugog (susednog) meniskusa koji poseduje manji pritisak na meniskusu [193]. Meniskus najveće kapilare se povlači sa površine, dok ostale kapilare ostaju stacionarne used dejstva kapilarnih sila. Kada pad pritiska izazvan viskoznim silama (trenjem), postane jednak razlici kapilarnih pritisaka, drugi kapilarni meniskus se povlači sa površine. Ovaj proces se dalje nastavlja, u toku sušenja, odnosno tečnost se praktično kreće od najveće kapilare preko susednih manjih kapilara sve do površine. Ovaj način prenosa mase se naziva mehanizam kapilarnog toka.

Transport tečne vode kroz povezane kapilare izazvan gradijentom kapilarnog pritiska predstavljen je na slici 34 na delu krive od tačke A do tačke B. Na slikama 35, 37 i 38 se može uočiti da je ovaj period relativno kratak i da količina otparene vode kao i detektovano skupljanje prilikom sušenja su relativno mali, što potvrđuje činjenicu da je hidrodinamički protok (izazvan viskoznošću) zanemarljivo mali a da se ukupni maseni prenos uglavnom odvija mehanizmnom kapilarnog toka.

Kada se na krivoj sušenja, dosegne tačka B, tečna voda se kreće ka površini uglavnom pomoću dva mehanizma, do tačke C a zatim i do tačke D. Prvi i glavni mehanizam prenosa mase je uslovljen gradijentom kapilarnog potencijala, koji potiče od još zasićenih kapilara (mehanizam kapilarnog toka), a drugi mehanizam prenosa mase je protok tečne vode u porama (mehanizam hidrodimamičkog toka), koji nastaje usled razlike u ukupnom pritisku izazvanog trenjem (viskoznošću). Potrebno je napomenuti, da je transport vlage praćen silama trenja, koje uslovljavaju pad pritiska u punim kapilarama.

Sa teoretskog stanovišta: spoljašnji pritisak, skupljanje, visoke temperature i kapilarnost mogu da izazovu hidrodinamički protok tečne vode ili pare, čiji je matematički opis identičan Darsijevom zakonu protoka. Mehanizam kapilarnog toka do tačke C, je izazvan prisustvom, još uvek zasićenih velikih (makropora), dok je mehanizam prenosa mase od tačke C do tačke D izazvan prisustvom manjih pora (mezo pora). Važno je istaći da se kapilarni protok smanjuje u prisustvu viskoznih sila tokom transporta tečne vode i da se protok tečne vode mora računati uključujući i viskozni efekat. Kada je pad pritiska, izazvan viskoznošću (trenjem), postane jednak razlici pritiska u kapilari, drugi (još jedan) kapilarni meniskus se povlači sa površine.

Na slikama 35, 37 i 38 se može uočiti da je je period sušenja B - C - D relativno dug i da je količina otparene vode kao i izmereno skupljanje veće nego što je bilo u prethodno opisanim segmentima sušenja. Grafički prikaz karakterističnih promena koje se javljaju pri masenom transportu vlage iz uzorka koji se suše dat je na slici 39.

Na slici 36 se uočava da temperatura počinje sporo da raste u okolini tačke D. Od ove tačke, nadalje, površina glinenog uzorka nije više u potpunosti prekrivena vodenim filmom i na površini se prvi put pojavljuju suva "ostrvca" što se može uočiti i na slici 39.



Slika 39. Stanja transporta vlage tokom procesa sušenja

Tačka D se naziva "gornja kritična tačka". Ona ukazuje na početak prelaznog perioda sušenja od "funikularnog" ka "pendularnom" stanju. Osnovna razlika između ova dva stanja je ta što u "funikularnom" stanju postoje kontinualni ne prekinuti sadržaji tečne vode u porama dok u "pendularnom" stanju ovo nije slučaj (slika 39a). Postepeno sa kapilarnim uzdizanjem, gasni džepovi (vazduh + para) se formiraju. Gasni džepovi postepeno zamenjuju gubitak tečne vode (videti sliku 39b). Kada se dosegne tačka D, dolazi do istovremenog prenosa mase kako tečne vode tako i pare sve do tačke E. Tri mehanizma prenosa mase kontrolišu prenos tečne vode. Prvi i glavni mehanizam prenosa je uslovljen gradijentom kapilarnog pritiska koji potiče od kapilara u "funikularnom" stanju (mehanizam kapilarnog toka). Drugi mehanizam je protok tečne vode u porama, koji nastaje zahvaljujući razlici u ukupnom pritisku izazvanog trenjem (mehanizam hidrodinamičkog toka). Treći mehanizam je difuzija tečne vode u porama uslovljena
koncentracionim gradijentom. Para se transportuje zahvaljujući razlici u ukupnom pritisku (mehanizam hidrodinamičkog toka).

U poroznim uzorcima od opekarske gline koji se suše, veliki kapilarni meniskusi mogu postojati u unutrašnjosti "kapilarne mreže". Vazduh za sušenje može dopreti i do unutrašnjosti uzoraka odnosno do tih velikih kapilarnih meniskusa i time uticati na stvaranje praznih pora u unutrašnjosti "kapilarne mreže". Gornja kritična tačka je takođe tačka od koje se front sušenja povlači ka unutrašnjosti uzorka. Površina tela (uzorka) koja se suši ne postaje suva trenutno. Takođe i brzina sušenja ne opada naglo kada se dosegne gornja kritična tačka.

Ako su sile trenja manje od kapilarnih sila, mehanizmom kapilarnog toka može se iz unutrašjosti tela još uvek dopremiti tečna voda ka površini uzorka. Na dijagramu MR – t prikazanom na slici 37 odstupanje od konstantne brzine sušenja se prvo registruje kao tačka E. Ova tačka se uobičajeno naziva "kritična" tačka. Iako površina glinenog uzorka koji se suši nije u potpunosti prekrivena vodenim filmom, nekoliko naočigled suvih "ostrvaca" se pojavljuje na površini (slika 39a), a period konstantne brzine sušenja se nastavlja sve do tačke E.

Delimično vlažna površina može da obezbedi konstantnu ili opadajuću brzinu sušenja u zavisnosti od toga koliki je udeo vlažne površine i kolika je debljina graničnog sloja na površini kroz koji se odvija isparavnje. Nekoliko istraživača pokušalo je da objasni uticaj delimično vlažne površine na prelaz iz konstantne brzine sušenja u opadajuću brzinu sušenja [194,195]. U slučaju izotermskog sušenja brzina sušenja zavisi od međusobnog odnosa kapilarnih sila, sila trenja i brzine isparavanja. Pri tome treba imati u vidu da se isparavanje vodi difuzijom kroz granični sloj zahvaljujući razlici u naponu pare između površine uzorka i onog u masi vazduha.

Pod pretpostavkom da su sferične kapljice jednako raspoređene na suvoj površini uzorka, sa napredovanjem procesa sušenja, neke od kapljica nestaju i nastaju suva "ostrvca" na površini uzorka. Da bi se održao period konstantne brzine sušenja, neophodno je imati debljinu graničnog sloja kroz koji se odvija isparavanje, koja je veća od udaljenosti između kapljica. Kada je ovaj uslov ispunjen, bočna otpornost parnom prenosu mase je manja u poređenju sa vertikalnom otpornošću kroz granični sloj. Drugim rečima, bočni prenos mase se može zanemariti. Veći udeo vlažne površine i deblji granični sloj obezbeđuju konstantnu brzinu sušenja, dok manji udeo vlažne površine i tanji granični sloj uslovljavaju opadajuću brzinu sušenja. Važno je napomenuti da sadržaj vlage u kritičnoj tački E zavisi od brzine sušenja u konsntantnom periodu, debljine uzorka koji se suši i temperature vazduha za sušenje.

Sa daljim napretkom sušenja od tačke E do tačke F, udeo vlažne površine opada sve dok i poslednje vlažno "ostrvce" ne nestane sa površine. Sadržaj tečne vode je opao i balončići gasa (vazduha i pare) postižu dimenziju koja odgovara dimenziji pora, prekidajući kontinualni sadržaj tečne vode u porama. Ovo se jasno vidi na slici 39b. Drugim rečima tečna voda postaje "premošćena" unutar čvrstog matriksa uzorka. Tačka F, nazvana "donja kritična tačka", ukazuje na kraj prelaznog perioda iz "funikularnog" u "pendularno" stanje. Tečna voda se transportuje ka površini puzanjem uz zidove kapilare, kada je u funikularnom stanju ili sukcesivnim mehaniznom isparavanja i kondenzacije između tečnih mostova.

Kada je tečni - kapilarni fluks prekinut sistem je dosegao "pendularno" stanje i ne dolazi više do skupljanja tela sa daljim napretkom sušenja. Što se može uočiti na slici 38. Ovo praktično znači da pošto se dosegne tačka F, mogućnost za pucanje uzorka koji se suši je mala. Kao što smo prethodno istakli, pucanje oblikovanih tela će se najverovatnije desiti na kraju perioda sa konstantnom brzinom sušenja. Prilikom izvođenja eksperimenta 6, nekoliko površinskih pukotina je detektovano nakon 82 minuta, odmah pošto je tačka E dostignuta i period konstantne brzine završen. Na slikama od 33 do 38 trenutak u kome su registrovane pukotine je označen kao RC tačka.

Sa slika 34 i 35 se vidi da su vrednosti efektvnog koeficijenta difuzije bile približno konstantne unutar segmenta E – F. Kao što je prethodno rečeno, udeo vlažne površine i debljina graničnog sloja kroz koji se odvija isparavanje su povezani sa brzinom sušenja u ovom periodu. Bočna otpornost parnom masenom prenosu se postepeno povećava od tačke D i u jednom momentu ona postaje porediva sa vertikalnom otpornošću isparavanja kroz granični sloj. Drugim rečima, nakon što se dostigne tačka E, bočna otpornost parnom masenom prenosu se ne može više zanemariti. Mehurići gasa (pare i vazduha) postepeno rastu i u nekom momentu njihova dimenzija počinje da blokira kontinualni prenos mase tečne vode. Uprkos činjenici da je brzina sušenja počela da opada od tačke E i da je ukupni tečni transport mase opao, tečna voda u porama blizu ili odmah ispod suvih "ostrvaca" na površini je još uvek u funikularnom stanju a njihov protok može se odvijati istovremeno sa tečnim protokom koji se odvija na vlažnim delovima površine. Na ovaj način se objašnjavaju približno konstante vrednosti efektivnog difuzionog koeficijenta unutar segmenta E - F.

Sa slika 33 i 34 se može videti da je konstantni period sušenja završen, kada vrednosti efektivnog difuzionog koeficijenta opadaju. Sa daljim napretkom sušenja brzina sušenja opada a temperatura površine uzorka se povećava iznad temperature vlažne kugle.

Sa slike 36 se vidi da druga faza zagrevanja uzorka počinje od tačke D i traje sve do tačke L. Temperatura uzorka se prvo povećava polako brzinom od 0.05 <sup>0</sup>C/mim do tačke E a zatim raste postepeno brzinom od 0.14 <sup>0</sup>C/mim do tačke F. Nakon tačke F, temperatura sistema prvo raste većom brzinom od 0.19 <sup>0</sup>C/mim sve do tačke I, a zatim se polako povećava do tačke J brzinom od 0.07 <sup>0</sup>C/mim sve dok ne dostigne vrednost blisku temperaturi suve kugle. Neposredno pre kraja procesa sušenja, u okolini tački L, temperatura uzorka pokazuje dalji trend rasta. Krajnja temperatura uzorka će imati vrednost temperature suve kugle termometra. Konstatovano temperaturno povećanje je u saglasnosti sa mehaniznima sušenja koji kontrolišu unutrašnji maseni transport tokom procesa sušenja.

Sa daljim napredovanjem sušenja unutar segmenta F – G, tečna voda prisutna u "pendularnom" stanju se prenosi ka površini uzorka sukcesivnim mehaniznom isparavanja i kondenzacije između tečnih mostova. Gradijent povećanja temperature usmeren je ka unutrašnjosti glinenog uzorka koji se suši. Usled postojanja temperaturne razlike u uzorku, molekuli vode brže isparavaju sa površine meniskusa, tečnog mosta "pendularne" vode lociranog unutar toplije zone pore od molekula vode koji isparavju sa površine tečnog mosta "pendularne" vode lociranog unutar hladnije zone pore. Iz tog razloga, deo pare prisutan u hladnijoj zoni pornog prostora, može ponovo da se kondenzuje na površini meniskusa "pendularne" vode lociranog unutar toplije zone ove pore, što se jasno vidi na slici 39b. Na ovaj način zakrivljenje površine meniskusa lociranog u toplijoj zoni pore postaje veće od onog u hladnijoj zoni. Površinski napon je veći na zakrivljenjem meniskusu. To vodi ka kapilarnom uzdizanju (sukciji) vode usmerenom ka toplijoj zoni uzorka, odnosno preciznije usmerenog ka tečnom mostu

"pendularne" vode lociranog unutar "hladnije" zone susedne pore. Istovremeno sa mehanizom isparavanja i kondenzacije, voda počinje i da isparava ubrzano unutar pornog prostora, što uzrokuje porast napona pare. Napon pare zajedno sa mehanizmom isparavanja i kondenzacije pomera "pendularnu" vodu ka površini. Veći deo procesa isparavanja se još uvek odvija blizu površine. Front isparavanja se povlači u materijal. Produkcija pare unutar materijala postaje sve intenzivnija i u jednom momentu dolazi do uspostavljanja značajnog gradijenta pritiska pare. Drugim rečima, difuzija izazvana gradijentom parcijalnog pritiska pare rezultuje uspostavljanjem Stefanovog Fluksa (148). Na slikama 34 i 35 se uočava Stefanov efekat od tačke G do tačke H. Segment G-H se može podeliti u dva dela. Prvi prikazuje povećanje vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije zahvaljujući zadržavanju lokalno nastale pare. Drugi prikazuje smanjenje vrednosti efektivnog koeficijenta difuzije izazvano oslobađanjem lokalno nastale pare, što se jasno vidi na slici 39b. Tokom oslobađanja lokalno nastale pare, neki tečni mostovi "pendularne" vode mogu biti "oduvani" - transportovani dalje ka površini. Sa napredovanjem sušenja, u segmentu H-I, mostovi "pendularne" vode su retki ali su još uvek prisutni unutar glinenog uzorka. Unutar ovog segmenta, kretanje prisutne "pendularne" vode je uglavnom izazavano naponom pare koji postoji unutar pornog prostora. Mehanizam isparavanja i kondenzacije je i dalje aktivan ali se njegova brzina smanjuje sa napredovanjem sušenja ka tački I.

Sa nastavkom sušenja iza tačke I, voda više nije prisutna u tečnoj fazi i sav penos mase se odvija u parnoj fazi mehanizmia difuzije kroz kapilare. Ovaj difuzioni period od tačke I do L prikazan je na slikama 34 i 35. Isparavanje se nastavlja unutar mase uzorka (slika 39b) a temperatura površine uzorka se približava temperaturi suve kugle dok je na kraju sušenja i ne dostigne.

Na molekularnom nivou, razlike između različitih mehanizmama difuzije se zasnivaju na prirodi prenosa momenta kretanja nastalog usled sudara molekula. Sudari se mogu podeliti u dve opšte grupe: sudare između molekula, koji se označavaju kao međumolekulski sudari, i sudari molekula o zidove kapilara, koji se označavaju kao sudari molekul – zid.

Koncentracioni gradijenti se mogu podeliti u dve grupe: gradijente izazvane ukupnim pritiskom i gradijente izazvane parcijalnim pritiskom. Tip sudara zavisi od

odnosa slobodne dužine srednjeg puta i prečnika kapilare. Slobodna dužina srednjeg puta predstavlja srednju udaljenost koju pređe molekul između dva uzastopna sudara. Odnos između slobodne dužine srednjeg puta i prečnika kapilare se naziva Knudsenov broj. Ovaj broj se uobičajeno koristi za identifikaciju tipa sudara. [195].

Svi mogući mehanizmi gasnog prenosa u poroznim uzorcima (sa izuzetkom površinske difuzije) su sumirani u tabeli 12.

Knudsenov broj	Gradijent	
	Ukupni pritisak	Parcijalni pritisak
Kn << 1	Viskozni fluks	Molekularna difuzija
Kn = 1	Slip flux	Tranziciona difuzija
Kn >> 1	Knudsenova difuzija	Knudsenova difuzija

Tabela 12. Mehanizmi gasnog prenosa u poroznim uzorcima

Čista molekulska difuzija se odvija unutar segmenta I-J, u okviru koga su skoro svi sudari međumolekulski. Unutar ovog segmenta, para se prenosi kroz najveće kapilare; otuda se sudari molekula pare sa zidovima kapilara mogu zanemariti. Prelaz između molekuske difuzije i Knudsenove difuzije se odvija u segmentu J-K. U ovom segmentu, para se prenosi kroz uže kapilare tako da se neki molekuli mogu sudariti i sa zidovima kapilare. Knudsenova difuzija se odvija u segmentu K-L, tokom koga su skoro svi sudari između molekula i zidova kapilara. U ovom segmentu, para se transportuje kroz najuže kapilare, otuda se međumolekulski sudari mogu zanemariti. Kada je dostignuta tačka L, proces sušenja je praktično završen a ravnotežni sadržaj vlage u uzorku je postignut.

### 4.2.2 Procenjene vrednosti zavisnosti $D_{eff}$ – MR za sirovine B i C

Primenom modela B2 i C1 na eksperimentalne podatke određene tokom sušenja sirovina B i C u recirkulacionoj sušnici pod uslovima definisanim tabelom 8 procenjene su vrednosti zavisnosti efektivnog koeficijenta difuzije od redukovane vlažnosti  $D_{eff}$  – MR. Na slici 40 su kao primer prikazane samo neke od obračunatih grafičkih zavisnosti efektivnog koeficijenta difuzije u funkciji redukovane vlažnosti ( $D_{eff}$  – MR) za sirovine B i C.



Slika 40. Procenjene zavisnosti  $D_{\text{eff}}-MR$  za uzorke dobijene iz sirovine B i C

Utvrđeno je da je oblik krivih koje predstavljaju zavisnosti efektivnog koeficijenta difuzije u funkciji redukovane vlažnosti ( $D_{eff} - MR$ ) za sirovine B i C sličan i uporediv sa odblikom krivih ( $D_{eff} - MR$ ) obračunatih za sirovinu A. Važno je istaći da su sve tačke koje definišu tačan redosled i raspored međusobne interakcije svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja, opisane na primeru sušenja uzorka opekarske sirovine A (eksperiment 6), detektovane i na krivama ( $D_{eff} - MR$ ) obračunatih za sirovine B i C.

### 4.2.3 Primena modela D

Obzirom da se prilikom korišćenja modela D moraju definisati dva fajla konfiguracioni fajl i faj tabela, na raspolaganju su nam brojne podvarijante modela D. Prognozne zavisnosti redukovane vlažnosti od vremena ili od Furijeovog broja će se razlikovati u zavisnosti od toga kako su definisani konfiguracioni fajl i fajl tabela. Podvarijante od 1 do 3 označene kao D1, D2 i D3 koriste fajl tabela, u kome se nalaze podaci koji reprezentuju ceo eksperimentalni opseg, i posebne konfiguracione fajlove. U tabeli 13 su predstavljeni parametari modela D, koji se koriste u podvarijantama D1, D2 i D3.

Podvarijanta modela	Parametri modela D koji se koriste
D1 - linearni	a, b
D2 - eksponencijalni	c, d
D3 – kombinovani	e, g, h, i, j

Tabela 13. Parametri modela D koji se koriste u podvarijantama D1, D2 i D3

Podvraijanta modela D označena kao D4, za razliku od podvarijanti D1, D2 i D3, ne koristi jednu varijantu jednačine (53) koja važi za ceo eksperimentalni opseg, već koristi više varijanti jednačine (53) zavisno od toga koji se parametri modela D koriste i u kom segmentu eksprimentalnog opsega. Svaki eksperimentalni opseg izmerenih podataka se deli i unutar svakog segmenta važi jedna varijanta jednačine (53). Obzirom da su prilikom korišćenja modela C1 određene tačke koje definišu tačan redosled i raspored međusobne interakcije svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja ove tačke su iskorišćene kao granice podela eksperimentalnih opsega. U tabeli 14 su prikazani paramteri modela D, koji se koriste u podvarijanti D4, zajedno sa pripadajućim eksperimentalnim segmentom u kome važe. Važno je istaći da se prilikom korišćenja podvarijante D4 mora koristiti program više puta i to posebno za svaki segment iz eksperimentalnog opsega.

Segment	Parametri modela D koji se koriste
A – B	a, b
B – C	c,d
C - D	a, b
D – E	c, d
E – F	a, b
F – G	a, b
G – H	e, g, h, i, j
H – I	a, b, c,d
I – J	a, b
J – K	a, b, c,d
K – L	e, g, h, i, j

Tabela 14. Parametri modela D koji se koriste u podvarijanti D4

Pored definisanja parametara modela D i odgovarajuće podvarijante D1 – D4 zahteva se i definisanje dodatnih parametara koje koriste konfiguracioni fajlovi kao što su: N – broj članova u jednačini (52), D<sub>0</sub> – efektivni difuzioni koeficijenat izračunat po modelu B2, L<sub>0</sub> –početna dužina uzorka, početna vrednost, korak i preciznost za svaki od korišćenih parametara modela D. Ovi dodatni parametri su definisani u tabeli 15. U proračunima su korišćene iste početne vrednosti, koraci i preciznosti za sve parametre modela D.

Tabela 15. Dodatni parametri koji se upisuju u konfiguracione fajlove

Broj članova N	200
$D_0$	Preuzima se iz modela B2
L <sub>0</sub>	120 mm
Početna vrednost za korišćene parametare modela D	5.5E-10
Proračunski korak za korišćene parametre modela D	1.0E-8
Proračunska preciznost za korišćene parametre modela D	1.0E-14

Obzirom da obrada podataka primenom modela D opterećuje skoro 100% rad procesora računara (P4 Intel 1GHz, 512MB RAM, 160GB HDD) i da se optimalni parametri modela D dobijaju nakon 10 sati rada programa u ovoj doktorskoj disertaciji je kao primer prikazana obrada dva seta eksperimentalno dobijenih podatka sušenjem uzorka pripremljenih od opekarske sirovine A.

Na slikama 41 i 42 su predstavljene vrednosti redukovane vlage MR, određene eksperimentalno i izračunate primenom uprošćenog modela nagiba (Fikov zakon sa konstantnom difuzivnošću), modela B2 i podvarijaniti modela D: D1, D2, D3 i D4 (Fikov zakon sa promenljivom difuzivnošću), u funciji Furijeovog broja. Vrednosti Furijeovog broja prikazane su na apcisi a izračunate su nakon uvođenja u jednačinu (33) izraza l(t), koji predstavlja eksperimentalno određenu zavisnost promene debljine uzorka u vremenu tokom procesa sušenja, i korišćenjem vrednosti D<sub>0</sub> (F<sub>0</sub>) izračunatu po modelu B2.



Slika 41. Procenjene zavisnosti D<sub>eff</sub> – F<sub>0</sub> za sirovinu A - eksperiment 6



Slika 42. Procenjene zavisnosti D<sub>eff</sub> – F<sub>0</sub> za sirovinu A - eksperiment 2

Sa slika 41 i 42 se uočava da se uprošćeni model nagiba ne može koristiti za predviđanje kinetike izotermskog sušenja obzirom da se dobijene prognozne krive uopšte ne poklapaju sa eksperimentalno utvrđenim krivama. Razlog ovog odstupanja leži u činjenici da ovaj model ne uzima u obzir skupljanje uzoraka prilikom sušenja, kao i da nije uvažena činjenica da je efektivni koeficijenat zavistan od temperature, sadržaja vlage i stepena sušenja. Za razliku od uprošćenog modela nagiba model B2, baziran na Fikovom zakonu difuzije sa konstantnim koeficijentom difuzije koji u svom algoritmu uključuje u obzir skupljanje uzoraka prilikom sušenja, je pokazao da se može koristiti za predviđanje kinetike izotermskog sušenja.

Obzirom da je efektivni koeficijenat difuzije zavistan od temperaure, sadržaja vlage i stepena skupljanja uzoraka prilikom sušenja u ovoj tezi su uključeni i ovi paramteri u proces modelovanja. Podvarijante modela D1, D2 i D3, u kojima je zavisnost efektivnog koeficijenta difuzije opisana jedinstvenom jednačinom (53) koja važi u celom

eksperimentalno registrovanom opsegu, su pokazale da se ne mogu koristiti za predviđanje kinetike izotermskog sušenja obzirom da se dobijene prognozne krive ne poklapaju sa eksperimentalno utvrđenim krivama.

Ova činjenica ukazuje da je zavisnost efektivnog difuzionog koeficijenta u vremenu složenija od pretpostavljenih zavisnosti definisanih podvarijantama modela D1, D2 i D3. Kako proces sušenja karakteriše prisustvo različitih mehanizma prenosa mase, koji se javljaju u tačno određenim periodima sušenja (videti objašnjenje kod modela C1) i da svaki na svoj način doprinose ukupom prenosu mase prilkom sušenja, jasno je da se ne može primeniti jedinstvena jednačina za opis zavisnosti efektivnog koeficijenta difuzije od Furijeovog broja (vremena) u celokupnom eksperimentalno registrovanom opsegu. Upravo ova činjenica je iskorišćena prilikom definisanja podvarijante modela D4.

Prognozne krive dobijene primenom podvarijante modela D4 u celosti se poklapaju sa eksperimentalno utvrđenim krivama. Maksimalno registrovano odstupanje podataka dobijenih primenom podvarijante modela D4 od eksperimentalno utvrđenih podataka je 2%, dok je maksimalno registrovano odstupanje od eksperimentalnih krivih određeno primenom modela B2 iznosilo 7%. Sve ovo ukazuje na činjenicu da je podvarijanta modela D4 pokazala najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima i da se ona može koristiti za predviđanje kinetike izotermskog sušenja.

Razlog dobrog slaganja leži u činjenici da su prilikom opisa zavisnosti efektivnog koeficijenta difuzije od Furijeovog broja uključeni svi mogući mehanizmi sušenja. Pretpostavljene granice eksperimentalnih segmentata u kojima važe različite zavisnosti efektivnog difuzionog koeficijenta od Furijeovog broja definisane podvarijantom modela D4 (videti tabelu 14) nisu odabrane nasumično, metodom probe i greške već su pretpostavljene granice eksperimentalnih segmenata određene planski korišćenjem modela C1 koji ukazuje na fizičko značenje pretpostavljenih graničnih tačaka.

Uz Sethovu saglasnost iz novembra 2013 godine originalni eksperimentalni podaci iz njegovog rada [179] su obrađeni primenom modela B2, C1 i podvarijante modela D4, a još uvek ne publikovani podaci su prikazani na slici 43. Sethov prognozni model E - L - L [179] je zahtevao podelu eksperimentalnog opsega na tri segmenta u kojima važe eksponencijalna, linearna i linearna zavisnost efektivnog koeficijenta difuzije od Furijovog broja, pri čemu su granice između segmenata određene metodom probe i greške. Sa slike 43 se vidi da Setov prognozni model ne prati ekpserimentalno utvrđenu krivu, dok prognozna kriva dobijena primenom podvarijante modela D4 u potpunosti prati eksperimentalno utvrđene podatke.

Time je još jedanput potvrđena činjenica da pretpostavljene granice eksperimentalnih segmenata u podvarijanti modela D4 određene planski korišćenjem modela C1 ukazuju na fizičko značenje pretpostavljenih graničnih tačaka. Na taj način je praktično dodatno potvrđeno da su prilikom modelovanja bili uključeni svi potencijalno mogući mehanizama sušenja.



Slika 43. Prikaz obrađenih podataka iz rada [179] donijeni primenom podvarijante modela D4.

# 4.3 Procenjene vrednosti zavisnosti D<sub>eff</sub> – MR dobijene obradom podataka preuzetih iz literature

U cilju provere postignutih rezultata koji su se pokazali boljim od svih do sada poznatih sličnih modela za proračun prognoznih vrednosti zavisnosti  $D_{eff}$  – MR, izvršeno je testiranje istih na taj način što su kostruisane prognozne krive na bazi raspoloživih podataka iz literature (Chemkia [4], Efrema [95], Lalića[181], Pinta[196], Lopeza [198] Batiste [199] i Azzouza [200]). Kako su krive sušenja u literaturnim izvorima bile predstavljene kao grafičke zavisnosti to je za očitavanje tačaka (koordinata tačaka na krivama) korišćen program "GetData - Graph Digitizer" verzija 2.4. U ovaj program se učitava dijagram koji se želi razložiti. Program omogućava očitavanje koordinata za bilo koju tačku koja se nalazi na prethodno učitanom dijagramu. Na taj način se vrlo lako može doći do tačnih i preciznih tabelarnih podatka koji odgovaraju prikazanoj grafičkoj zavisnosti.

Metod za određivanje zavisnosti efektivnog difuzionog koeficijenta u vremenu koji je sličan našem modelu C1 koristio je i Pinto [196]. On je koristio metodu nagiba i jednačinu (32) a postupak je podrazumevao da se za izračunavanje nagiba  $(dMR/dt)_{exp}$  koriste dijagrami MR – t dobijeni tokom sušenja, dok je za izračunavanje nagiba  $(dMR/dt)_{exp}$  korište na teorijska krive difuzije koju je predložio Keey [197].

Dijagrami 3, 6 i 7 preuzeti iz Pintovog rada [196] i prikazani na slici 44, su obrađeni korišćenjem programa "GetData - Graph Digitizer". Dobijeni podaci su zajedno sa jednačinama (6) i (10) iz Pintovog rada iskorišćeni kao polazni parametari modela C1. Procenjena zavisnosti  $D_{eff}$  – MR je prikazana na slici 45.

Može se reći da je oblik krive prikazan na slici 44 sličan i uporediv sa oblikom krive 9 prikazane na slici 45. Pinto je vrednosti promenljivog efektivnog difuzionog koeficijenta doveo u korelaciju sa bezdimenzionim srednjim sadržajem vlage (X/Xo) pomoću linearno - eksponencijalne jednačine. Ova linearno - eksponencijalna korelacija je na slici 45 obeležena oznakom B. Korelaciona zavisnost bezdimenzionog sadržaja vlage procenjena modelom C1 je na slici 45 obeležena oznakom C.



Slika 44. Dijagrami preuzeti iz rada Pinta [196]

Posmatrano striktno matematički, korelacija B samo pokazuje da podaci na krivoj B statistički fituju originalne podatke A sa regresionim koeficijentom od 0.96. Nasuprot krivoj B na krivoj C, se jasno uočavaju svi mogući unutrašnji mehanizmi prenosa mase i energije koji se odvijaju tokom procesa sušenja. Korelacija B nema realno fizičko utemeljenje koje povezuje prikupljenje podatke sa unutrašnjim mehanizmima prenosa mase i enegrije koji se javljaju tokom procesa sušenja. Ova relacija B definiše samo prelazni period između perioda konstantne i opadajuće brzine sušenja i nema realno fizičko značenje.



Slika 45. Procenjena zavisnost Deff – MR na podacima preuzetim iz rada Pinta [196]

Dijagrami 1 i 2 preuzeti iz Lopezovog rada [198] i prikazani na slici 46 su obrađeni korišćenjem programa "GetData - Graph Digitizer". Dobijeni podaci, prilikom izotermskog sušenja kriški tropskog voća "chayote" na  $40^{0}$ C, su iskorišćeni kao ulazni parametari za procenu zavisnosti D<sub>eff</sub> – MR pomoću modela C1. Procenjena zavisnosti D<sub>eff</sub> – MR je prikazana na slici 47b. Može se reći da je oblik krive prikazan na slici 47b sličan i uporediv sa oblikom krive prikazane na slici 47a.

Na slikama od 48 - 51 su respektivno predstavljene slike preuzete iz radova Chemkia [4], Efrema [95] Batiste [199] i Azzouza [200].



Slika 46. Dijagrami preuzeti iz rada Lopeza [198]



Slika 47. Uporedni prikaz zavisnosti Deff – MR dobijena po Lopezu i po modelu C1

Sve tačke koje definišu tačan redosled i raspored međusobne interakcije svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja, opisane na primeru sušenja uzorka opekarske sirovine A (eksperiment 6), uočene su na svim prethodno navedenim slikama preutzetim iz različitih radova, bez obzira na činjenicu što je metod proračuna korišćen u tim radovima prilikom određivanja zavisnosti Deff – MR bio različit, od metode proračuna – model C1, razvijenog u ovoj doktorskoj disertaciji.



Slika 48. Dijagrami preuzeti iz rada Chemkia [4]



Slika 49. Dijagrami preuzeti iz rada Efrema [95]



Slika 50. Dijagrami preuzeti iz rada Batiste [199]



Slika 51. Dijagrami preuzeti iz rada Azzouza [200]

Jednačina (9) iz rada [199] korišćena je zajedno sa tehnikom najmanjih kvadrata i metodom Range Kuta četvrtog stepena sa promenljivim korakom, za određivanje lokalnog profila vlage, dok je Simpsonov metod korišćen za određivanje srednjeg koncentracionog profila vlage. U radu [95] dve jednačine (10) i (11) su korišćene respektivno za određivanje efektivnog difuzionog koeficijenta u funkciji vremena u periodu konstantne odnosno u periodu opadajuće brzine sušenja. Profili efektivnog difuzionog koeficijenta dobijeni korišćenjem novo razvijenog modela C1 su slični i poredivi sa onima koji su predstavljeni u radovima [4], [95], [199] i [200].

U teorijskom delu ove doktorske disertacije napomenuto je da je Sander [84] ukazao na fizičko značenje parametra  $t_k$  (iz modifikovanog modela Pagea II) koji označava tačno vreme, kada otpočinje period prve ili druge opadajuće brzine sušenja. Prilikom obrade podataka primenom modela C1 na primeru sušenja uzorka opekarske sirovine A (eksperiment 6) ustanovljeno je da je vreme koje protekne od starta procesa sušenja pa sve do tačke E prikazne na dijagramima 33 i 34 odgovara vremenu koje određuje Sanderov parametar  $t_k$ . Vreme  $t_k$ , detektovano na svim prethodno navedenim dijagramima preutzetim iz različitih radova ili dobijenim sušenjem uzoraka izrađenih od sirovine B i C, je uvek odgovaralo vremenu koje protekne od početka sušenja sve do kritične tačke E. To samo predstavlja još jednu dodatnu potvrdu da model C1 poseduje fizičko značenje i da uočene tačke na krivoj zavisnosti Deff – MR definišu tačan redosled i raspored međusobne interakcije svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja.

## 5.0 ZAKLJUČAK

Rezultati predstavljeni u ovoj doktorskoj disertaciji proširili su postojeća znanja o izotermskom sušenju opekarskih proizvoda i njegovoj optimizaciji. Cilj ove doktorske disertacije je bio usmeren ka razvoju metoda i kompjuterskih programa za određivanje efektivnog koeficijenta difuzije na osnovu eksperimentalno snimljenih krivih sušenja za različite opekarske sirovine.

Razvijene su nove metode: A i B i napravljena su četiri kompjuterska programa: A1, A2, B1 i B2 za određivanje ovog koeficijenta. Za ove metode je karakteristično da efektivni koeficijenat difuzije nije promenljiv u vremenu.

Razvijeni programski paketi za opis procesa sušenja i određivanje efektivnog koeficijenta difuzije zasnovani su na matematičkom rešavanju Fikove odnosno Crancove difuzione jednačine, pri čemu je po prvi put pri matematičkom modelovanju procesa sušenja opekarskih glina, u proračun uneta i korekcija zbog skupljanja proizvoda u toku sušenja.

Potrebno je istaći da, razvijeno softversko rešenje ne zahteva kao u slučaju metode konačnih elemenata, unapred definisanje očekivanog intervala za efektivni koeficijenat difuzije kao polaznu pretpostavku neophodnu da bi proračun otpočeo. Kvadratni koren srednje greške (RSME) kao statistički podatak ukazuje na dobro i zadovoljavajuće slaganje modelovanih i eksperimentalno određenih podataka.

Razvijeni novi modeli: C1 i D i dva nova kompjuterska programa, omogućila su određivanje efektivnog koeficijenta promenljivog u vremenu. Procenjene prognozne zavisnosti promene efektivnog difuzionog koeficijenta u vremenu, dobijene primenom modela: C1 i D su anlizirane i poređene sa eksperimentalno određenim podacima.

Analiza dijagrama sušenja ispitivanih opekarskih sirovina pokazala je da bez obzira na mineraloški sastav ispitivanih sirovina, stepen korelacije modelovanih i eksperimentalnih podataka je, u slučaju kada se primenjuje model B2 koji uključuje korekciju na skupljanje u svoj proračunski algoritam, najviši.

Utvrđeni raspored svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja je potvrđen, ne samo u eksperimentalnim rezultatatima prikazanim u ovoj disertaciji, već je i naknadnom proverom potvrđen kroz analizu raspoloživih literaturnih podataka bez obzira na činjenicu što je u tim radovima metod izračunavanja zavisnosti efektivnog koeficijenta difuzije u vremenu bio različit od onog predstavljenog u ovoj disertaciji.

Na taj način je još jednom potvrđeno da raspored uzajamnog delovanja svih potencijalno mogućih mehanizama sušenja koji je definisan u ovoj doktorskoj disertaciji važi, što je značajno i sa praktičnog stanovišta koncipiranja optimalnog režima sušenja opekarskih i drugih proizvoda.

## 6.0 LITERATURA

- G.Efremov, T.Kudra: "Calculation of the Effective Diffusion Coefficients by Applying A Quasi-Stationary Equation for Drying Kinetics", Drying Technology 22 (10) (2004) 2273-2279.
- 2. G.Efremov: "Drying kinetics derived from diffusion equation with flux-type boundary conditions", Drying Technology 20 (2002) 55-66.
- M.Vasić, Z.Radojević, M.Arsenović, Ž.Grbavčić: "Determination of the effective diffusion coefficiente", Romanian Journal of Material 41 (2) (2011) 169-176.
- 4. S.Chemkhi, F.Zagrouba: "Water diffusion coefficient in clay material from drying data", Desalination 185 (2005) 491-498.
- 5. D.Mihoubi, F.Zagrouba, M.Ben Amor, A.Bellagi: "Drying of clay I Material characteristics" Drying Technology 20 (2002) 465-487.
- F.Zagrouba, D.Mihoubi, A.Bellagi: "Drying of clay II Reheological Modelisation and simulation of physical phenomena", Drying Technology 20 (2002) 1895-1917.
- A.J.J.Zeden, P.J.A.M.Kerkhof: "Isothermal vapour and liquid transport inside clay during drying", Drying Technology 14 (1996) 647-676.
- M.Vasić, Z.Radojević, Calculation of the effective diffusion coefficient. International Journal of Modern Manterilas and Technology 3 (2011) 93-98.
- M.Vasić, Z.Radojević: "Establishing a method for determination of effective diffusion coefficiente", Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Conference Modern Tecnologies, Quality and inovation, MODTECH 2011, Vadul lui Voda, Chisinau, Republic of Moldavia (2011) 673-676.
- D.Skansi, S.Tomas, M.Sokole: "Convection drying of porous material", Ceramic International 20 (1994) 9-16.
- D. Skansi, N. Bolf: "Heat and mass transfer models in convection drying of clay slabs", Ceramic International 29 (2003) 641-653.

- L.A Pinto, S.Tobinaga: "Diffusive Model with Shrinkage in the Thin-Layer Drying of Fish Muscules", Drying Technology 24 (2006) 509-516.
- 13. G. Xanthopoulos, S.Yanniotis, G.Lambrinos: "Study of the drying behaviour in peeled and unpeeled whole figs", Journal of food Engineering 97 (2010) 419-424.
- N. Hamdami, J.Y.Monteau, A.Le Bail: "Transport properties of a high porosity model food at above and sub-freezing temperature. Part 2: Evaluation of the effective moisture diffusivity from drying data", Journal of food Engineering 62 (2004) 385-392.
- L.M.Batista, C.Rosa, L.A.Pinto: "Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer drying of chitosan", Journal of food Engineering 81 (2007) 127-132.
- I.I.Ruiz-Lopey, M.A.Garcia-Alvarado: "Analytical solution for food-drying kinetics considering shrinkage and variable diffusivity", Journal of food Engineering 79 (2007) 208-216.
- W. P. da Silva, J. W. Pecker, C. M.D.P.S. e Silva, J. P. Gomes: "Determination of effective diffusivity and convective mass transfer coefficient for cylindrical solids via analytical solution and inverse method: Application to drying of rough rice", Journal of food Engineering 98 (2010) 302-308.
- L.Hassini, S.Azzouz, R.Peczalski, A.Belghith: "Estimation of potato moisture diffusivity from convective drying kinetics with correction for shrinkage", Journal of food Engineering 79 (2007) 47-56.
- A.O.Dissa, H.Desmorieux, J.Bathiebo, J.Koulidiati: "Convective drying of Amelie mango (Mangifera Indica L. Cv. Amelie) with correction for shrinkage", Journal of food Engineering 88 (2008) 429-437.
- M.Ticino: "La tecnologia ceramica Materie prime argillosa", Ceramiche S.I.T.I, Italy, CD (1994) 1-276.
- 21. R.Vasić: "Prilog proučavanju bubrenja fasadnih opeka proizvedenih od domaćih opekarskih glina", Doktorska teza, TMF, Beograd (1990).

- 22. J.Ranogajec, B.Živanović, K.Kasaš, R.Vasić: "Opekarski proizvodi, sirovine tehnologija i svojstva", ISBN 86-82081-12-1, CIP 666.71/74, Beograd (1998).
- W.Bender, F.Handle: "Brick and Tile making Procedures and Operating Practice in Heavy Clay Industries", ISBN 3-7625-1485-2, Berline (1982).
- S. Freyburg: "Computer assisted formulation of heavy clay production body", Ziegel International 21 (1993) 15-31.
- J.Perry: "Chemical Engineer's Handbook", ISBN 0-07-049841-5, seventh edition McGraw-Hill, New York, (1997).
- E.Huthmann: "Tontrocknung", Ziegeleitechnisches Jahrbuch Laggeenbeck, Bauverlag Wiesaden und Berlin, (1977).
- 27. D.Brosnan, G.Robinson: "Introduction to drying of ceramics with labaratory excercies", ISBN 1-57498-046-7, The American Ceramic Society, Ohio (2003).
- 28. R.Köning: "Ceramic Drying", ISBN 3-00-004824-3, Novokeram, Krumbach (1998).
- 29. J.Savaković–Stanković: "Modelovanje i simulacija procesa", TMF, Beograd (2005).
- 30. D.Grozdanić: "Numeričke metode", Akademska misao, Beograd (2008).
- 31. "Meet Minitab 15 for windows", Minitab Inc., USA (2006).
- H.Giesche: "Mercury Porosimetry: a General (Practical) Overview", Particle and Particle System Characterization 23 (2006) 1-11.
- H.Giesche: "Mercury Porosimetry", Handbook of Porous Solids 1 (F.Eds, K.S Schut, W. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim (2002) 309-351.
- 34. S.Lowell, E.J Shields: "Powder surface area and porosity", 3<sup>th</sup> Edition, Chapman and Hall, London (1991).
- S.Chemki, F.Zagrouba, A.Bellagi: "Thermodynamic of water sorption in clay", Desalination 166 (2004) 393-399.

- A.J.J.Zanden, A.M.E.Schoenmakers: "The infuence of sorption isotherms on the drying of porous media", International journal of Heat mass transfer 39 (11) (1996) 2319-2327.
- 37. W. Kast: "Adsorption aus der Gasphase: Ingenieurwissenschaftliche Grundlagen und technische Verfahren", VCH Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim (1988).
- O.Krischer, W.Kast: "Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik", Erster Band, dritte Auflage, Springer, Berlin (1992).
- V. Đorđević, P. Đorđević, D. Milovanović: "Osnovi petrologije", Nauka, Beograd (1991).
- 40. M. Tecilazić-Stefanović: "Osnovi tehnologije keramike", TMF, Beograd (1990).
- J.Temmerman, S.Drakunov, H.Ramon, B.Nicolaï, J.Anthonis: "Design of an estimator for the prediction of drying curves", Control Engineering Practice 17 (2009) 203-209.
- K.Junge, E.Specht, U.Telljohann, D.Deppe: "Drying of green bricks Capilarity and pore volume as essential criteria for the transport process of water and dissolved salts", Ziegel Industire 8 (2005) 39-51.
- 43. D.Brosnan, G.Robinson: "Introduction to drying of ceramics with labaratory excercies", The American Ceramic Society, Ohio (2003).
- 44. F.A.L Dullien: "Porous media: Fluid transport and pore structure", 2<sup>nd</sup> Edition, Academic Press Inc., San Diego (1992).
- U.E.Schluender., E.Tsotsas: "Warmeubertragung in Festbetten, durchmischten Schuttgutern und Wirebelschichten", ISBN 10:3137130018, Thieme Verlag, Stuttgart (1988).
- 46. B.Izvonar, "Proučavanje operacije sušenja keramičkih glina metodom višefaktornog eksperimenta", magistarska teza, Beograd (1978).
- 47. Vu Hong: "Influence of pore size distribution on drying behaviour of porous media by a continuous model", Doktorska teza, Nemačka (2006).

- 48. J.S.Kowalski: "Thermomechanical approach to shrinking and cracking phenomena in drying" Drying Technology 19 (5) (2001) 731-765.
- M.Vasić, Ž.Grbavčić, Z. Radojević: "Analysis of moisture transfer during drying of clay tiles with particular reference to an estimation of the timedependent effective diffusivity", Drying Technology (2014) ID: 870194 doi:10.1080/07373937.2013.870194.
- 50. W. Hinz: "Silikate", Band 2, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin (1960).
- Н.Ляхов, В.Болдырев: "Кинетика механохимических рекций", Известия Сибирского отделения Академии Наук СССР, Серия химических наук 12 (1982) 15-16.
- 52. A.S.Mujumdar: "Mujumdars practical guide to industrial drying", ISBN 974-85913-9-5, Exergex Corp., Montreal Canada, (2000).
- 53. T.Defraeye, B.Blocken, D.Derome, B.Nicolai, J.Carmeliet: "Convective heat and mass transfer modelling at air-porous material interfaces overview of existing methods and relevances", Chemical Engineering Science 74 (2012) 49-58.
- 54. K.T.Sherwood: "The drying of solid I, Industrial and Engineering Chemistry" 21(1) (1929) 12-16.
- 55. J.Cranck: "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press: New York, (1975).
- W.P.D.Silva, C.M.D.P.S.Silva, D.D.P.S.Silva, C.D.P.S.Silva: "Numerical simulation of the water diffusion in cylindrical solids", International Journal of Food Engineering 4 (2) (2008) 1-16.
- 57. V.A.Luikov: "System of differential equations of heat and mass transfer in capillary-porous bodies". Translation edit by Pun, W.M, Pergamon Press Ltd. Oxford (1966).
- E.Tsotsas: "Measurement and modelling of intraparticle drying kinetics: A review", in A. S. Mujumdar (ed.) Drying '92, Proceedings of the 8th Intern. Drying Symposium, Montreal/Canada, Elsevier, Amsterdam (1992) 17-41.

- R.J.Philip, A.D.DeVries: "Moisture movement in porous materials under temperature gradient", Transactions, American Geophysical Union 38 (2) (1957) 222-232.
- 60. A.D.DeVries: "Simultaneous transfer of heat and moisture in porous media", Transactions, American Geophysical Union 39 (5) (1957) 909-916.
- 61. V.A.Luikov: "Application of irreversible thermodyinamic methods to investigation of heat and mass transfer", International Journal of Heat and Mass transfer 9 (1966) 133-152.
- V.A.Luikov: "System of differential equations of heat and mass transfer in capillary-porous bodies (review)", International Journal of Heat and Mass transfer 18 (1) (1975) 1-14.
- 63. O.Krischer: "Fundamental law of moisture movement in drying by capillary flow and vapor diffusion", VDI Z. 82 (1938) 373-378.
- 64. O.Krischer: "The heat, moisture, and vapor movement during drying porous materials". VDI Z. Beih. 1 (1940) 17-24.
- 65. S.Whitaker: "Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media: A theory of drying", Advances in Heat Transfer 13 (1977) 119-203.
- S.Whitaker: "Heat and mass transfer in granular porous media", Advances in Drying 1, Mujumdar, A.S, (Ed.), Hemisphere Publ. Corp. Washington DC, 23-61, (1980).
- S.Whitaker: "Coupled transport in multiphase systems: A theory of drying", Advances in Heat Transfer 31 (1998) 1-104.
- M.R.Bowen: "Incompressible porous media models by use of the theory of mixtures", International Journal of Engineering Science 18 (9) (1980) 1129–1148.
- 69. J.S.Kowalski, G.Musielak: "Deformations and Stresses in Dried Wood", Transport in Porous Media 34 (1999) 239-248.

- B.J.Laurindo, M.Prat: "Modelling of Drying in Capillary-Porous Media: A Discrete Approach", Drying Technology 16 (9-10) (1998) 1769-1787.
- B.J.Laurindo, M.Prat: "Numerical and experimental network study of evaporation in capillary porous media. Drying rates", Chemical Engineering Science 53 (12) 2257-2269
- 72. J.S.Kowalski: "Thermomechanical approach to shrinking and cracking phenomena in drying", Drying technology 19 (5) (2001) 731-765.
- G.A.Yiotis, N.I Tismpanogiannis, K.A Stubos, C.Y.Yortsos: "Pore network study of the characteristic periods in the drying of porous materials", Journal of Colloid and Interface Science 297 (2006) 738-748.
- A.Irawan: "Isothermal Drying of pore networks: Influence of pore structure on Drying Kinetics", Doktorska teza, Nemačka (2006).
- 75. H.S.Carslaw, J.C.Jeager: "Conduction of Heat in Solids", second edition Oxford Science Publication, (1959).
- A.O.Hougen, J.H.Cauley, R.W.Marshall: "Limitations of diffusion equation in drying", American Institute of Chemical Engineering, (1939) 183-209.
- 77. H.N.Cegalske, A.O.Hougen: "Drying of granular solids", Industrial and Engineering Chemistry 29 (7) (1937)805-813.
- J.Chirife: "Diffusional process in drying of tapioca root", Journal of Food Science 36 (1971) 327-330.
- 79. W.J.Coumans: "Models for drying kinetics based on drying curves of slabs", Chemical Engineering and Processing 39 (2000) 53-68.
- M.Aghbashlo, M.H.Kianmehr, H.Samimi-Akhijahani: "Influence of drying conditions on the effective moisture diffusivity, energy of activation and energy consumption during drying the thin-layer drying of berberis fruit (berberidaceae)", Energy conversion and managment 49 (2008) 2865-2871.

- J.B.Stamatios, B.G.Vassilios: "Influence of the drying conditions on the drying constant and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs", Journal of food Engineering 65 (2004) 449-458.
- I.L.Pardeshi, S.Arora, P.A.Broker: "Thin-Layer Drying of Green Peas and Selection of Suitable Thin-Layer Drying Model", Drying Technology 27 (2009) 288-295.
- D.S.Jayas, S.Cenkowski, S.Pabis, W.E.Muir: "Review of thin-layer drying and wetting equations, Drying Technology 9 (1990) 551-588.
- A.Sander: "Thin layer drying of porous materials: Selection of the appropriate mathematiocal model and relationships between thin-layer models parametres", Chemical Engineering and Processing, 46 (2007) 1324-1331.
- I.Doymaz: "An Experimental Study on drying of Green Apples", Drying technology 27 (2009) 478-485.
- I. Doymaz: "Drying of green Beans", Journal of food Engineering 69 (2005) 161-165.
- I.Doymaz: "The kinetics of forced convecive air-drying of pumpkin slices", Journal of food Engineering 79 (2007) 243-248.
- A.Sander, J.P.Kardum, A.Glasnović: "Drying of Solid, Estimation of the mathematical model parameters", The Canadian Journal Of Chemical Engineering 88 (2010) 822-829.
- 89. G.Xanthopoulos, S.Yanniotis, G.Lambrinos: "Study of the drying behaviour in peeled and unpeeled whole figs", Journal of Food Engineering 97 (2010) 419-424.
- 90. K.Molnar: "Experimental Techniques in Drying", Chapter 2 of the book Handbook of Industrial Drying, Edition 3, edited by Aron. S mujumdar (2006).
- M.Suzuki, S.Maeda: "An approximation of transient change of moisture distribution within porous material being dried.", Proceedings of the first International Symposium on Drying (IDS 78), (1978) 143-152.

- 92. W.G.Schrader, B.J.Litchfield: "Moistures profiles in a model food during drying: Measurements using magnetic resonance imaging and evaluation of the Fickian model", Drying technology 10 (2) (1992) 295-332.
- J.P.Mc.Donald, T.Pritchard, P.S.Roberts: "Diffusion of water at law saturation levels into sandstone rock plugs measured by broad line magnetic resonance profiling", Journal of Colloid and Interface Science 177 (2) (1996) 439-445.
- L.Pel, K.A.Landman, E.F.Kaasschieter: "Analytic solution for the non-linear drying problem", International Journal of Heat and Mass Transfer 45 (2002), 3173-3189.
- 95. V.Guillard, B.Broyart, C.Bonazzi, S.Guilbert, N.Gontard: "Water transfer in multi-component heterogeneous food: Moisture distribution measurement and prediction." In Drying 2002, Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Drying Symposium (IDS 2002), B (2002) 1155-1160.
- L.C.A. Lisboa, S.S.P.Porto: "Drying modelling of a parallelepipedic oil shale particle" In Drying 2004, Proceedings of the 14<sup>th</sup> International Drying Symposium (IDS 2004), A (2004) 542-548.
- S.Simal, M.C.Garau, A.Femenia, C.Rossello: "A diffusional Model with a moisture-dependent Difusion Coefficient", Drying Technology 26 (2006) 1365-1372.
- W.P.D.Silva, J.W.Precker, A.G.B. de Lima: "Drying kinetics of lima bean (*Phaseolus lunatus* L.) experimental determination and prediction by diffusion models", International Journal of Food Engineering 5 (3) (2009) Article 9.
- W.P.D.Silva, S.P.D.M.Cleide, P.L.D.Nascimento, S.P.D.Silva, D.S.P.D.S. Cleiton: "Influence of the geometry on the numerical simulation of isothermal drying kinetics of bananas". World Applied Sciences Journal 2009 7 (7) (2009) 846-855.

- 100. W.P.Silva, J.W.Precker: "Determination of the effective diffusivity via minimization of the objective function by scanning: application to drying of cowpea", Journal of Food Engineering 95 (2) (2009) 298-304.
- 101. W.P.D.Silva, L.D.Silva, C.M.Silva, P.L.Nascimento: "Optimization and simulation of drying processes using diffusion models: application to wood drying using forced air at low temperature", Wood Science and Technology 45 (4) (2011) 787-800.
- 102. W.P.D.Silva, C.M.Silva, V.S.O.Farias, J.P.Gomes: "Diffusion models to describe the drying process of peeled bananas: optimization and simulation", Drying Technology 30 (2) (2012) 164-174.
- 103. W.P.D.Silva, C.M.D.P.D.S.Silva, L.D.Silva, V.S.O.Farias: "Drying of clay slabs: Experimental determination and prediction by two-dimensional diffusion models", Ceramics International 39 (2013), 7911-7919.
- 104. W.P.D.Silva, L.D.Silva, V.S.O.Farias, C.M.D.P.D.S.Silva: "Water migration in clay slabs during drying: A three-dimensional numerical approach", Ceramic International 39 (2013) 4017-4030.
- P.Chen: "A Mathematical Model of Drying process", International Journal of Heat and Mass Transfer 32(2) (1989) 297-310.
- 106. G.Efremov, T.Kudra: "Model-Based Estimate for Time-Dependent Apparent Diffusivity", Drying technology 23 (2005) 2513-2522.
- 107. G.Efremov, M.Markowski, I.Bialobrzewski, M.Zielinska: "Approach to calculation time-dependent moisture diffusivity for thin layer biological materials", International Communications in Heat and Mass Transfer 35 (2008) 1069-1072.
- 108. G.Xanthopoulos, S.Yanniotis, G.Lambrinos: "Water Diffusivity and Drying Kinetics of Air drying of Figs", Drying Technology, 27 (2009) 502-512.

- 109. E.K.Akpinar, I.Dincer: "Application of moisture transfer models to solids drying", Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy 219 (3) (2005) 235-244.
- E.K.Akpinaer, I.Dincer: "Moisture transfer models for slabs drying", International Communications in Heat and Mass Transfer 32 (1-2) (2005) 80-93.
- P.Chen, S.P.Schmidt: "An integral model for convective drying of hygroscopicnonhygroscopic materials", Drying Technology, 8 (5) (1990) 907-930.
- 112. J.Irudayaraj, Y.Wu: "Analysisi and application od Luikov's heat, mass, and pressure transfer model to a capillary porous media", Drying Technology 14 (3-4) (1996) 802-824.
- 113. O.Krischer: "Heat and mass transfer in drying", VDI-Forschungsh. 415 (1940).
- O.Krischer, W. Kast: "Die wissenschaftlichen grundlagen der tocknungstechnik", Berlin: Springer; 1978.
- 115. D.Berger, T.C.D.Pei: "Drying of hygroscopic capillary porous solids- a theoretical approach", International Journal of Heat and Mass Transfer 16 (2) (1973) 293-302.
- S.Whitaker: "The method of Volume Averaging", Kluwer Academic Publisher, The Netherlands, ISBN 0-7923-5486-9, (1999).
- 117. S.Whitaker, H.T.W.Chou: "Drying granular porous media Theory and experiment" Drying Technology 1 (1) (1983) 3-33.
- 118. K.C.Wei, T.H.Davis, A.E,Davis, J.Gordon: "Heat and mass transfer in waterladen sandstone - Convective heating", AICHE Journal 31 (8) (1985) 1338-1348.
- 119. J.W.Ferguson: "A control volume finite element numerical simulation of the high temperature drying of spruce", Drying Technology 13(3) (1995) 607-634.
- 120. P.Perre, P.J.Fohr, G.Arrnaud: "A model of drying applied to softwoods: the effect of gaseous pressure below the boiling point". In Drying 89, (1989) 91-98.

- 121. P.Perre, M.Moser, M.Martin: "Advances in transport phenomena during convective drying with superheated steam and moist air". International Journal of Heat and Mass Transfer 36 (11) (1993) 2725-2746.
- 122. P.Perre: "Image analysis, homogenization, numerical simulation and experiment as complementary tools to enlighten the relationship between wood anatomy and drying behavior". Drying Technology 15 (9) (1997) 2211-2238.
- P.Perre, W.I.Turner: "TransPore: A generic heat and mass transfercomputtional model for understanding and visualising the drying of porous media". In: Drying 98, Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Drying Symposium (IDS 98), A (1998) 365-374.
- 124. P.Perre, W.I.Turner: "A 3-D version of TransPore: a comprehensive heat and mass transfer computational model for simulating the drying of porous media", International Journal of Heat and mass Transfer 42 (1999) 4501-4521.
- J.S.Kowalski: "Thermomechanics of Constant Drying Rate Period", Archive of Applied Mechanics 39 (3) (1987) 157-176.
- J.S.Kowalski: "Thermomechanics of Dried Materials", Archive of Applied Mechanics 42 (2) (1990) 123-149.
- 127. R.DeBoer, J.S.Kowalski: "Thermodynamics of Fluid-Saturated Porous Media with a Phase Change", Acta Mechanica 109 (1995) 167-189.
- 128. J.S.Kowalski: "Drying Process Involving Permanent Deformations of Dried Materials", Intternational journal of Enginneering Science 34 (1996) 1491-1506.
- 129. J.S.Kowalski, A.Rybicki: "Boundary conditions by drying of Porous Materials" in: Porous Media in Technology, Medicine and Environmental science, edit. J.S.Kowalski, J.Mielniczuk, Gora Zielona WSP (1995) 75-101.
- J.S.Kowalski, C.Strumilo, "Moisture Transport in Dried Materials. Boundary Conditions", Chemical Engineering Science 52 (7) (1997) 1141-1150.

- J.S.Kowalski, J.Mielniczuk: "Mathematical modelling of the drying Proces of Capillary porous Media. An Example of convectively dried Plate", Engineering Transactions 36 (2) (1988) 239-252.
- J.S.Kowalski: "Mathematical Modelling of Shrinkage by Drying", Drying Technology 14 (2) (1996) 307-331.
- J.S.Kowalski, G.Musielak: "A study of Possibilities of Application of Acustic Emission to Diagnosis of Fracturing Process during Drying" IFTR Reports 45 (1992) (in Polish).
- 134. J.S.Kowalski, A.Rybicki: "Drying stress Formation by Inhomogenous Moisture and Temperature distribution", Transport in Porous Media 24 (1996) 139-156.
- A.Rybicki: "Determination of Drying Induced Stress in a Prismatic Bar", Engineering Transactions 41 (2) (1993) 139-156.
- A.Rybicki: "Problem of Evolution of Shrinkage Stresses in dried Materials", PhD Thesis, Technological University, Lodz, (1994) (in Polish).
- T.Felcyn, J.S.Kowalski, G.Musielak: "Problem of Shrinkage of Ceramics", Glass and Ceramic 2 (1996) 11-17 (in Polish).
- J.S.Kowalski: "Thermomechanics of Drying Process of Fluid-Saturated Porous Media", Drying Technology 12 (4) (1994) 453-482.
- J.S.Kowalski,G.Musielak,A.Rybicki: "Distribution of Drying Induced Stresses in Samples with Grooves", Studia Geotechnica et Mechanica 18 (1-2) (1996) 3-17.
- 140. J.S.Kowalski, G.Musielak, A.Rybicki: "Schrinkage Stresses in Dried Materials with Grooves of Various Shapes", Studia Geotechnica et Mechanica 18 (3-4) (1996) 19-26.
- 141. J.S.Kowalski, G.Musielak: "Modelling of Mechanical Properties of Dried Materials", Proceedings of the 10<sup>th</sup> International Drying Symposium (IDS 96) Krakow, Poland, A (1996) 267-274.

- J.S.Kowalski, G.Musielak, A.Rybicki: "The Response of Dried Materials to Drying Conditions", International Journal of Heat and Mass Transfer, 40 (5) (1997) 1217-1226.
- 143. J.S.Kowalski, A.Rybicki: "Computer simulation of Drying-Optimal Control" Transport in Porous Media 34 (1999) 227-238.
- 144. J.S.Kowalski: "Toward a thermodynamic of drying process", Chemical Engineering Sciences 55 (2000) 1289-1304.
- 145. J.Banaszak, J.S.Kowalski: "Theoretical and experimental analysis of stress and fractures in clay like materials during drying", Chemical Engineering and Processing 44 (2005) 497-503.
- 146. J.S.Kowalski: "Control of mechanical properties in drying", Theory and experiment", Chemical Engineering Sciences 65 (2010) 890-899.
- J.S.Kowalski, A.Pawlowski: "Intermittent drying of initially saturated porous materials", Chemical Engineering Science 66 (2011) 1893-1905.
- 148. J.S.Kowalski, A.Rybicki: "The vapour-liquid interface and stresses in dried bodies", Transport Porous Media 66 (2007) 43-58.
- 149. N.I.Tsimpanogiannis, C.Y.Yortsos, S.Poulou, N.Kanellopoulos, K.A.Stubos:"Scaling theory of drying in porous media", Physical Review E, 59 (4) (1999) 453-4365.
- 150. B.B.Mandelbrot: "The Fractal Geometry of Nature". W.H. Freeman and Company. ISBN 0-7167-1186-9, (1982).
- K. Falconer: "Fractal Geometry: Mathematical Foundations and Applications", John Wiley & Sons, Ltd. ISBN 0-470-84862-6 (1982).
- M.M.Novak: "Thinking in Patterns: Fractals and Related Phenomena in Nature", World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. ISBN 981-238-822-2 (2004).
- 153. I.Fatt: "The network model of porous media". Trans AIME 207 (1956) 144-181.

- 154. D.Stuffer, A.Aharaony; "Introduction to Precolation Theory", Taylor & Francis, London, UK. (1992).
- S.C.Nowicki, T.H.Davis, E.L.Scriven: "Microscopic determination of transport parameters in drying porous media", Drying Technology Journal 10 (4) (1992) 925-946.
- 156. A.L.Segura, G.P.Toledo: "Pore-level modeling of isotermal drying of pore networks. Evaporation and viscous flow", Latin American Applied Research 35 (2005) 43-50.
- 157. A.L.Segura, G.P.Toledo: "Pore-level modeling of isotermal drying of pore networks. Accounting for evaporation, viscous flow and shrinkage", Drying Technology 23 (2005) 2007-2019.
- P.H.Huinink, L.Pel, J.A.M.Michels, M.Prat: "Drying processes in the presence of temperature gradients – Pore scale modelling", The Europena Physical Journal E 9 (2002) 487-498.
- 159. F.Plourde, M.Prat: "Pore network simulations of drying of capillary porous media. Influence of thermal gradients" International Journal of Heat and Mass Transfer 46 (2003) 1293-1307.
- Y.LeBray, M.Prat: "Three-dimensional pore network simulation of drying in capillary porous media", International Journal of Heat and Mass Transfer" 42 (1999) 4207-4224.
- M.Prat: "Isotermal drying of non-hygroscopic capillary-porous material as an invasion precolation process." International Journal of Multiphase Flow 21 (5) (1995) 857-892.
- 162. J.B.Laurindo, M.Prat: "Numerical and experimental network study of evaporation in capillary porous media. Phase Distributions", Chemical Engineering Science 51(23) (1996) 5171-5185.

- 163. G.A.Yiotis, G.A.Boudouvis, K.A.Stubos, N.I.Tismpanogiannis, C.Y.Yortsos: "Effect of liquid films on the isotermal drying of porous media", Physical Review E 68 (2003) 037303
- 164. G.A.Yiotis, G.A.Boudouvis, K.A.Stubos, N.I.Tismpanogiannis, C.Y.Yortsos: "Effect of liquid films on the drying of porous media", AIChE Journal 50 (11) (2004) 2721-2737.
- 165. G.A.Yiotis, G.A.Boudouvis, K.A.Stubos, N.I.Tismpanogiannis, C.Y.Yortsos: "Pore network modelling of isothermal drying in porous media", Transport Porous Media Journal 58 (2005) 63-68.
- 166. G.A.Yiotis, K.A Stubos, G.A.Boudouvis, C.Y.Yortsos: "Pore network model of drying of single-component liquids in porous media", Advances in Water Resources, 24 (2001) 439-460.
- M.Prat: "Recent advances in pore-scale for drying of porous media", Chemical Engineering Journal 86 (2001) 153-164.
- 168. G.I.Efremov: "Development of the Generalized Calculation Method for Nonstationary Heterogeneous Process in Chemical Technology and in Furnish of Textile Materials". PhD. Thesis, MSTU, Moscow, Russia, **1999** (in Russian).
- 169. S.Winitiziki: "Uniform approximations for transcendental functions", Computational Science and Its Applications—ICCSA, Proceedings, Part I International Conference, Montreal, Canada, May 18–21 (2003)
- 170. M.Vasić, Ž.Grbavčić, Z.Radojević. "Determination of the moisture diffusivity coefficient and mathematical modeling of drying", Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 76 (2014) 33-44.
- 171. E.M. Katekawa, A.M.Silva: "A review of drying models including shrinkage Effects", Drying Technology 24 (1) (2006) 5-20.
- 172. L.M.Batista, C.Rosa, A.L.Pinto: "Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer of chitosan", Journal of Food Engineering 81 (1) (2007) 127-132.
- I.I.Lopey Ruiz, M.A.A.Gracia: "Analytical solution for food-drying kinetics considering shrinkage and variable diffusivity", Journal of Food Engineering 79 (2007) 208-216.
- 174. A.O. Dissa, H.Desmorieux, J.Bathiebo: "Convective drying of Amelie mango (Mangifera Indica L. Cv. Amelie) with correction for shrinkage", Journal of Food Engineering 88 (2008) 429-437.
- 175. D.Mihoubi, F.Zagrouba, J.Vaxelaire, A.Bellagi, M.Roques: "Transfer Phenomena During the Drying of a Shrinkable Product: Modeling and Simulation", Drying Technology 22 (1&2) (2004) 91-109.
- 176. M.Vasić, Z.Radojević, Ž.Grbavčić: Chapter 15 "Methods of determination for effective diffusion coefficient during convective drying of clay products", from the book "Clay Minerals in nature – their characterization, modification and application", edited by Marta Valaškova and Gražyna Simha Martynkova, ISBN 978-953-51-0738-5, (2012) 295-312, published by InTech, Hrvatska.
- 177. I.I.R.Lopez, H.R.Espinoza, P.A.Lozada, A.M.G.Alvarado: "Analytical model for moisture diffusivity estimation and drying simulation of shrinkable food products", Journal of Food Engineering 108 (2012) 427-435.
- 178. R.B.Keey, M.Suzuki: "On the characteristic drying curve", International Journal of Heat and Mass Transfer 17 (12) (1974) 1455-1464.
- 179. D.Seth, A.Sarkar: " A lumped parameter model for effective moisture diffusivity in air drying of foods", Food and Bioproducts Processing 82 (3) (2004) 183-192.
- M.L.Waccarezza, L.J.Lombardi, J.Chirifle: "Effects on drying rate of food dehydratation", Canadian Journal of Chemical Engineering 52 (5) (1974) 576-579.
- 181. Ž.Lalić: "Proučavanje operacije sušenja u opekarskoj industriji", Magistarska teza, Beograd, (2006) 1-87.
- 182. S.Tomas: "Investigation of the drying kinetic of flat products", Master Thesis, University of Zagreb, Zagreb, Croatia (1988) (in Serbian).

- B.R.Keyee: "Drying: Principles and practice", International Series of Monographs in Chemical Engineering, Pergamon Press: Oxford, (1972)
- 184. A.Moropoulou, M.Karoglou, A.Giakoumaki, K.M.Krorida, Z.B.Maroulis, D.G.Saravacos: "Drying kinetic of some building materials", Brazilian Journal of Chemical Engineering 22 (2005) 203-208.
- E.Mancuhan: "Analzsis and Optimization of Drying of Green Brick in a Tunnel Dryer", Drying Technology 27 (2009) 707-713.
- H.Luo, W.Xia: "Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage for hot-air drying of light salted grass carp fillets", Drying Technology 31 (7) (2013) 752-758.
- R.Golestani, A.Raisi, A.Aroujalian: "Mathematical modeling on air drying of apples considering Shrinkage and variable diffusion coefficient", Drying Technology 31 (1) (2013) 40-51.
- J.Srikiatden: "Moisture transfer in solid food materials a review of mechanisms, models and measurements", International Journal of Food Properties 10 (2007) 739-777.
- 189. S.Somiya, F.Aldinger, N.Claussen, R.M.Spriggs, K.Uchino,K.Koumoto,M. Kaneno: "Handbook of advanced ceramics volume II: Processing and application", An Imprint of Elsevier, London, 2003.
- J.S.Kowalski, J.Banaszak: "Modeling and Experimental Identification of Cracks in Porous Materials during drying", Drying Technology 31 (12) (2013) 1388-1399.
- 191. V.K.Uday, N.D.Singh: "Investigation on cracking of fine-grain soils under varied environmental conditions", Drying Technology 31 (11) (2013) 1255-1266.
- K.Khalfaoui, S.Chemki, F.Zagrouba: "Modeling and stress analysis during drying of a deformable and saturated porous medium", Drying Technology, 31 (10) (2013) 1124-1137.

- T.Metzger, E.Tsotsas: "Influence of pore size distribution on drzing kinetics: A simple capillary model", Drying Technology 23 (2005) 1797-1809.
- 194. Z.Z.S.Yang, L.Dengying: "Mechanisms and mathematical model of heat and mass transfer during convective drying of porous materials", Heat transfer- Asian Research, 28 (5) (1999) 337-351.
- A.S.Reinecke: PhD theses "The Effect of Water Content on Knudsen Diffusion in Unconsolidated Porous Media", National library of Canada, university of Toronto, 2000.
- 196. L.A.A.Pinto, S.Tobinaga: "Diffusive model with shrinkage in the thin-layer drying of fish muscules", Drying Technology 24 (4) (2006) 509-516.
- 197. B.R.Keyee: "Drying: Principles and practice, International Series of Monographs in Chemical Engineering", Pergamon Press: Oxford, 1972.
- 198. I.I.R.Lopez, H.R.Espinoza, A.P.Lozada, A.M.G.Alvarado: "Analytical model for moisture diffusivity estimation and drying simulation of shrinkable food products", Journal of Food Engineering 108 (2012) 427-435.
- 199. M.L.Batista, R.A.Cezar, L.A.A.Pinto: "Diffusive model with variable effective diffusivity considering shrinkage in thin layer drying of chitosan", Journal of Food Engineering 81 (1) (2007) 127-132.
- 200. S.Azzouz, A.Guizani, W.Joma, A.Belghith: "Moisture diffusivity and drying kinetic equation of convective drying of grapes", Journal of Food Engineering 55 (2002) 323-330.

## **BIOGRAFIJA AUTORA**

Miloš R. Vasić je rođen 31.01.1980. godine u Beogradu. Osnovnu školu i gimnaziju završio je u Beogradu sa odličnim uspehom. Studije na Tehnološkometalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu započeo je školske 1998/99. godine. Diplomirao je 2006. godine sa prosečnom ocenom 8,26 i ocenom 10 odbranio je diplomski rad. Školske 2006/07. upisao je magistarske studije na Univerzitetu u Beogradu, u oblasti Nauka o materijalima. Magistrirao je 2009. godine sa radom "Uticaj mehaničke aktivacije gline na strukturu, brzinu sušenja i fizičkomehanička svojstva opekarskih proizvoda" sa ocenom 10. Doktorat je prijavio 2010 godine na Tehnološkometalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Miloš R. Vasić radi u Institutu za ispitivanje materijala Srbije u Beogradu od novembra 2006. godine, na ispitivanju opekarskih proizvoda, keramičkih pločica i sanitarne opreme. Zvanje istraživač – saradnik prvi put je stekao u 2010. godine, a zatim je i reizabran u 2013 godini.

U periodu od 2006-2010. bilo je član istraživačkog tima na tri domaća projekta (Br. 142059, TP 19020 i TP 19017) finasiranih od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije i jednom međunarodnom projektu Cost 539 action Elena finansiranog od Evropske Unije.

Od 2011. godine angažovan je na multidisciplinarnom projektu Ministarstva za nauku i tehnologiju Republike Srbije (III 450080) *Razvoj i primena multifunkcionalnih materijala na bazi domaćih sirovina modernizacijom tradicinalnih tehnologija*.

Tečno govori engleski, a služi se i Francuskim jezikom.