

УДК 661.1.054

Кузьменко Б.В.,д.т.н., професор,
Академія муніципального управління**МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ЗАРОДЖЕННЯ,
РОСТУ І РОЗЧИНЕННЯ КРИСТАЛІВ ЦУКРУ В ПРОМИСЛОВИХ
УМОВАХ**

Розглянуто математичні моделі процесів зародження кристалів цукру в промислових умовах з врахуванням наявності дифузійного масообміну між зародком кристала цукру і цукровим розчином та подальшим ростом і розчиненням полідисперсних кристалів цукру в промислових умовах.

Ключові слова: цукор, цукровий розчин, зародження кристалів цукру, дифузійний масообмін, полідисперсні кристали цукру

Кузьменко Б.В.,д.т.н., професор,
Академія муніципального управління**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ЗАРОЖДЕНИЯ, РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ САХАРА
В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ**

Рассмотрены математические модели процессов зарождения кристаллов сахара в промышленных условиях с учетом наличия диффузионного массообмена между зародышем кристалла сахара и сахарным раствором и дальнейшим ростом и растворением полидисперсных кристаллов сахара в промышленных условиях.

Ключевые слова: сахар, сахарный раствор, зарождение кристаллов сахара, диффузный массообмен, полидисперсные кристаллы сахара

Kuzmenko B.V.,Professor,
Academy of Municipal Administration**MATHEMATICAL MODELING OF ORIGIN, GROWTH AND
DISSOLUTION OF CRYSTALS OF SUGAR IN INDUSTRIAL
ENVIRONMENTS**

The mathematical models of processes of origin of crystals of sugar are considered pilot-scale taking into account the presence of diffusive mass-transfer between the embryo of crystal of sugar and saccharine solution and further height and dissolution of different dispersion crystals of sugar pilot-scale.

Keywords: sugar, sugar solution, sugar crystal nucleation, diffusion mass transfer, polydisperse sugar crystals

Вступ. Зародження, ріст та розчинення кристалів цукру відбувається у промислових умовах, які характеризуються наявністю нерівномірних в об'ємі промислового кристалізатора полів фізико-хімічних, теплофізичних, гідродинамічних та ін. параметрів і має випадково неоднорідний характер[1-3]. З цієї причини такі процеси завжди мають стохастичну

природу і потребують використання відповідних математичних методів – теорії випадкових процесів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Повний аналіз і класифікацій теорій і математичних моделей росту одиночних кристалів, зокрема цукру, дали В.В. Кафаров [2], О.А. Чернов [4], І.С. Гулий [1], Є.В. Хамський [3], та ін. Це такі теорії: термодинамічна (теорія граничних поверхонь, Странського і Косселя); дислокаційна (теорії Бартона, Франка, Кабрери, Чернова); кристалохімічної реакції на поверхні (Кафарова, Хамського); дифузійна (Андреєва, Бертауда, Валентона). Проте отримані в рамках цих досліджень не враховують наявності фактору полі дисперсності кристалів, та наявності факторів випадковості, що мають місце при зародженні, масовому рості та розчиненні кристалів.

Постановка задачі. Для оцінки економічної, технологічної та енергетичної ефективності реалізації процесів зародження, промислового росту та розчинення кристалів цукру необхідною є розробка математичних моделей цих процесів, які враховували б їх стохастичну природу, наявність дифузійного масообміну між зародком кристала та між кристальним розчином, полі дисперсність кристалів цукру, та ін.

Вирішення задачі. Основне положення теорії росту та розчинення одиночного кристала цукру в масових (промислових) умовах полягає в тому, що питома швидкість росту (розчинення) одиночного кристала цукру – це стохастична величина \tilde{v} , для якої має місце рівняння:

$$\begin{aligned} \tilde{v} &= \frac{1}{F} \frac{dm}{d\tau} = \bar{v} + v_0, \\ v_0 &= \sqrt{D} v_{0s}, \end{aligned} \quad (1)$$

де: \bar{v} – математичне сподівання, що є детермінованою складовою випадкової величини швидкості \tilde{v} ; m , F – маса та поверхня одиночного кристала; $v_0 = \tilde{v} - \bar{v}$, випадкова складова швидкості \tilde{v} , вона має нульове математичне сподівання і дисперсію D , v_{0s} – випадкова величина з нульовим математичним сподіванням і одиничною дисперсією, [5].

Перше з рівнянь сукупності (1), за умови того, що v_{0s} як апроксимація, є випадковою величиною, типу «білого» шуму – похідною від вінерівського випадкового процесу з нульовим математичним сподіванням і одиничною дисперсією визначає наступне стохастичне диференціальне рівняння Іто першого порядку

$$\begin{aligned} \frac{dr}{d\tau} &= \frac{k_2}{3k_1} v + \sqrt{D} v_{0s}, \\ k_1 &= \frac{m}{r^3} = const, \quad k_2 = \frac{F}{r^2} = const, \quad k_3 = \frac{F}{m^3} = const, \end{aligned} \quad (2)$$

де r – лінійний розмір (геометрична розмірна характеристика) одиночного кристала цукру; v – питома швидкість масового росту (розчинення) кристалів цукру.

Якщо $g(r, \tau)$ – диференціальна функція лічильного розподілу кристалів цукру за їх лінійними розмірами, [5], згідно з рівнянням Колмогорова-Фоккера-Планка маємо наступне лінійне диференціальне рівняння другого порядку в частинних похідних:

$$\frac{\partial g(r, \tau)}{\partial \tau} = -\left(\frac{k_2}{3k_1}\right)v \frac{\partial g(r, \tau)}{\partial r} + \frac{D}{2} \frac{\partial^2 g(r, \tau)}{r^2} \quad (3)$$

до рівняння (3) обов'язково додаються початкова та гранична умови, які забезпечують наявність існування та єдність розв'язку. Якщо помножити обидві частини (3) на r^n і про інтегрувати від 0 до ∞ , за умови $g(t, 0) = g(0, \infty) = \frac{\partial g(r, \tau)}{\partial r}(r = 0) = \frac{\partial g(r, \tau)}{\partial r}(r \rightarrow \infty) = 0$, $M_k(\tau) = \int_0^\infty r^k g(r, \tau) dr$, матимемо:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dM_1(\tau)}{d\tau} = \frac{k_2}{3k_1} v, \\ \frac{dM_n(\tau)}{d\tau} = \frac{nk_2}{3k_1} v M_{n-1}(\tau) + \frac{n(n-1)}{2} D M_{n-2}(\tau), n > 1, \\ M_0(\tau) \equiv 1, D = \frac{dM_2(\tau)}{d\tau} - 2M_1(\tau) \frac{dM_1(\tau)}{d\tau}, M_n(0) = \int_0^\infty r^n d(r, \tau) dr. \end{array} \right. \quad (4)$$

Адекватність математичної моделі процесів масового росту і розчинення кристалів перевірена для випадку уварювання і кристалізації цукрових утфелів, відхилення розрахункових, згідно із стохастичною моделлю, і фактичних, визначених прямими вимірами, не перевищує 3%.

Нами досліджені особливості кінетики масового росту і розчинення полідисперсних кристалів цукру в умовах уварювання і кристалізації цукрових утфелів і розроблені положення теорії двох стадій цих процесів. Основною характеристикою цих процесів є потік переносу маси, а рушійною силою – градієнт потенціалу переносу маси речовини. Скалярними вираженнями цих характеристик може бути: потоку переносу маси відповідає питома швидкість росту або розчинення кристалів цукру, а потенціалом переносу маси може бути, наприклад, коефіцієнт пересичення. Згідно з теорією двох стадій росту та розчинення кристалів цукру, процес їх масового росту (розчинення) можна вважати таким, що складається з двох стадій: перша - дифузія молекул з об'єму розчину, скалярний потік переносу (питома швидкість v) пропорційний різниці значень потенціалу переносу ϕ в об'ємі розчину та середнього (що особливо важливо для випадку розподіленості потенціалу переносу в об'ємі розчину), тобто $v = a_1 (\phi - \bar{\phi}_{rp})$, друга – фазове перетворення на

границі розділу фаз, скалярний потік переносу пропорційний різниці значень потенціалу переносу середнього на границі розділу фаз $\bar{\Phi}_{\text{гр}}$ та рівноважного Φ_0 , взятій у певному, наприклад, n – му ступені, $v = a_2(\bar{\Phi}_{\text{гр}} - \Phi_0)^n$. Для випадку розчинення кристалів, спочатку має місце перетворення на границі розділу фаз, $v = b_1(\Phi_0 - \bar{\Phi}_{\text{гр}})^m$, після чого - дифузія в об'єм розчину, $v = b_2(\bar{\Phi}_{\text{гр}} - \Phi)$. Для випадку кристалів цукру вважається, що $m = n = 2$. Кінцеві модельні залежності мають вигляд: для масового росту кристалів:

$$v = a_1(\Phi - \bar{\Phi}_{\text{гр}}) = a_2(\bar{\Phi}_{\text{гр}} - \Phi_0)^2, \quad (5)$$

$$v = \frac{a_1^2}{2a_2} + a_1\Delta - \sqrt{\frac{a_1^4}{4a_2^2} + \frac{a_1^3}{a_2}\Delta}, \quad (6)$$

$$\Delta = \Phi - \Phi_0;$$

для масового розчинення кристалів:

$$v = b_1(\Phi_0 - \bar{\Phi}_{\text{гр}})^2 = b_2(\bar{\Phi}_{\text{гр}} - \Phi), \quad (7)$$

$$v = \frac{b_2^2}{2b_1} + b_2\Delta' - \sqrt{\frac{b_2^4}{4b_1^2} + \frac{b_2^3}{b_1}\Delta'}, \quad (8)$$

$$\Delta' = \Phi_0 - \Phi.$$

Для випадку росту або розчинення кристалів цукру за потенціал переносу Φ приймається коефіцієнт пересичення Π (випадок росту) і коефіцієнт не насичення Π (випадок розчинення).

Якщо m_Σ, F_Σ сумарні, відповідно, маса та поверхня кристалів цукру, чисельність яких становить N , а m, F, r – відповідно, маса, поверхня та лінійний розмір одиночного кристала цукру, то мають місце рівності:

$$N = \frac{m_\Sigma}{\bar{m}} = \frac{F_\Sigma}{\bar{F}}, \quad F_\Sigma = \frac{\bar{F}}{\bar{m}} m_\Sigma = \frac{k_2 \bar{r}^2}{k_1 \bar{r}^3} m_\Sigma, \quad (9)$$

$$\bar{r}^2 = (k_H^2 + 1)\bar{r}^2, \quad \bar{r}^3 = (\alpha k_H^3 + 3k_H^2 + 1)\bar{r}^3, \quad F_\Sigma = \frac{k_2}{k_1} \frac{(k_H^2 + 1)}{(\alpha k_H^3 + 3k_H^2 + 1)} m_\Sigma, \quad (10)$$

де: $\bar{m}, \bar{F}, \bar{r}$ – середні, відповідно, маса, поверхня та лінійний розмір кристалів, k_H, α – коефіцієнт нерівномірності та коефіцієнт ексцесу чисельного розподілу кристалів за їх лінійними розмірами.

З рівнянь (9), за умови $v_{\text{mass}} = \frac{dm_\Sigma}{d\tau} = vF_\Sigma$, маємо:

$$\frac{dm_\Sigma(\tau)}{d\tau} = \frac{k_2}{k_1} \frac{(k_H^2 + 1)}{(\alpha k_H^3 + 3k_H^2 + 1)\bar{r}} v m_\Sigma(\tau), \quad (11)$$

$$m_\Sigma(0) = m_{\Sigma 0}.$$

Диференціальне рівняння (11) описує кінетику масового росту, тобто кінетику масової кристалізації, та динаміку показників їх фракційного складу

Важливою проблемою, пов'язаною з початковою стадією уварювання і кристалізацією цукрових утфелів є кристалоутворення, розрахунок показників якого потребує надійних даних щодо лінійного розміру та маси критичного кристалічного зародка. Класична оцінка розміру критичного кристалічного зародка базується на максимізації зміни величини термодинамічного потенціалу, який складається з двох компонентів – зміна потенціалу за рахунок перетворення молекул нової вихідної фази в зародок і поява поверхневого потенціалу цього зародка:

$$\Delta \Phi = \Delta \Phi_{\text{об}} - \Delta \Phi_{\text{поверх}}, \quad (12)$$

де: $\Delta \Phi_{\text{об}}$ – різниця хімічних потенціалів у розчиненому та кристалічних станах, $\Delta \Phi_{\text{поверх}} = \sigma \cdot S$; σ – коефіцієнт поверхневого натягу; S – поверхня кристалічного зародка цукру; k_B – стала Больцмана; T – температура та коефіцієнт пересичення розчину. Максимум досягається, коли лінійний розмір зародка становить:

$$r^* = \frac{2\sigma}{k_B \ln S}, \quad (13)$$

де: m – маса молекули розчиненої речовини. Останні дані вказують на необхідність врахування дифузійного масообміну між зародком і навколишнім середовищем шляхом визначення поправки до (13), яка базується врахуванні вкладу градієнтів густини, що виникають, в термодинамічний потенціал системи за умови дифузійного характеру масообміну. У цьому випадку зміна потенціалу з врахуванням феноменологічної моделі Кана для таких неординарних систем становить:

$$\Delta \Phi = \Delta \Phi_{\text{об}} - \Delta \Phi_{\text{поверх}} - \Delta \Phi_{\text{диф}}, \quad (14)$$

де: ∇ – градієнт густини; k – коефіцієнт пропорційності; V – об'єм системи.

Максимум виразу (14), з врахуванням оцінок для ∇ , досягається за умови:

$$r^* = \frac{2\sigma}{k_B \ln S} - k, \quad (15)$$

де: ρ – густина розчину в об'ємі розчину та на границі розділу фаз. Сталу k можна знайти, виходячи з оцінок другого граничного

пересичення і відповідного йому значення розміру критичного кристалічного зародка, [1]:

$$r_{кр}^{гр} = \left(\frac{G_M}{\gamma}\right)^{\frac{1}{3}} = \frac{2k_2\sigma G_M}{3k_1\Delta\mu} - K \frac{(\rho_1 - \rho_0)^2}{2\sigma}, \quad (16)$$

де γ – густина між кристалічного розчину. З (16) для невідомої величини K матиме місце співвідношення:

$$K = \frac{2\sigma_{гр}(2k_2\sigma_{гр}G_M - 3k_1\Delta\mu_{гр} \sqrt[3]{\frac{G_M}{\gamma}})}{3k_1\Delta\mu_{гр}(\rho_1^{гр} - \rho_0^{гр})^2}, \quad (17)$$

Співвідношення (15) – (17) є основою для розрахунків величини критичного кристалічного зародка згідно з уточненою методикою, причому $\Pi_{гр} = \exp \sqrt[3]{\frac{2b\sigma}{T}}$, [1]. Для умов зародження кристалів цукру $\Delta\mu_{гр} = \sqrt[3]{2bR\sigma}$, величини $\rho_1^{гр}, \rho_0^{гр}, \sigma_{гр}$ визначаються за даними для густини цукрових розчинів та коефіцієнтам поверхневого натягу, за умови:

$$\Pi_M^{гр} = \frac{100H_0 \Pi}{H_0 \Pi + 1}, \quad \Pi_M^0 = \frac{100H_0}{H_0 + 1}, \quad (18)$$

де H_0 - розчинність цукрози.

Використані джерела інформації:

1. Гулый И.С. Непрерывная варка и кристаллизация сахара. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 276 с.
2. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процес сов химической технологи: Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. – М.: Наука, 1983. – 367 с.
3. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности. – М.: Химия, 1989. – 344 с.
4. Чернов В.В., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. Современная кристаллография, т. 3. Образование кристаллов. – М.: Наука, 1980. – 408 с.
5. Кузьменко Б.В. Математичне моделювання процесів росту і розчинення кристалів цукру в промислових умовах. Автореф. дис. д-ра техн. Наук. – К.: УДУХТ, 1995. – 40 с.
6. Кузьменко Б.В., Штангеев В.О., Мирончук В.Г., Гулый И.С. Новая оценка раз мера критического кристаллического зародыша. // Вісник аграрної науки №8. – К.: «Нива», 1992. – с. 43.

References:

1. Gulyj I.S. Nepreryvnaja varka i kristallizacija sahara. – М.: Pishhevaja promylenost', 1976. – 276 s.

2. Kafarov V.V., Dorohov I.N., Kol'cova Je.M. Sistemnyj analiz procesov himicheskoj tehnologii: Processy massovoj kristallizacii iz rastvorov i gazovoj fazy. – M.: Nauka, 1983. – 367 s.
3. Hamkij E.V. Kristallizacija v himicheskoj promyshlennosti. – M.: Himija, 1989. – 344 s.
4. Chernov V.V., Givargizov E.I., Bagdasarov H.S. Sovremennaja kristallografija, t. 3. Obrazovanie kristallov. – M.: Nauka, 1980. – 408 s.
5. Kuz'menko B.V. Matematichne modeljuvannja procesiv rostu i rozchinennja kristaliv cukru v promislovih umovah. Avtoref. dis. d-ra tehn. Nauk. – K.: UDUHT, 1995. – 40 s.
6. Kuz'menko B.V., Shtangeev V.O., Mironchuk V.G., Gulyj I.S. Novaja ocenka razmera kriticheskogo kristallicheskogo zarodysha. // Visnik agrarnoi nauki №8. – K.: «Niva», 1992. – s. 43.

Рецензент: Дубко В.О.