

**В. Д. ПОПОВ, докт. техн. наук,**  
**В. Г. ТРЕГУБ, инж.**

## **КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ В ИСПАРИТЕЛЯХ И КРИСТАЛЛИЗАТОРАХ С ОХЛАЖДЕНИЕМ**

**О**дной из актуальнейших научно-технических задач в настоящее время является создание математических моделей различных производственных процессов. Расчет оптимальных систем регулирования, оптимальное проектирование оборудования и связанные с этим тепловые, технологические и гидродинамические расчеты, выяснение оптимальных условий работы оборудования — решение всех этих вопросов возможно только при наличии достаточно полной математической модели процесса.

В КТИПП на протяжении ряда лет ведется работа по созданию математической модели процессов кристаллизации сахара, протекающих в промышленных вакуум-аппаратах и кристаллизаторах с охлаждением.

Процессы кристаллизации сахара подчиняются общим закономерностям массовой кристаллизации из растворов, проходящей при возникновении и росте большого числа кристаллов. Основу математической модели таких процессов составляет кинетическое уравнение, описывающее закономерности роста весового содержания кристаллов в общей массе кристаллизующегося раствора.

В общем виде уравнение кинетики кристаллизации сахара в уфельных вакуум-аппаратах было получено аналитическим путем в работе [6]:

$$x = x_{\max} (1 - e^{-\frac{t}{\theta}}), \quad (1)$$

где  $x$  — текущее содержание кристаллов;  $x_{\max}$  — максимальное содержание кристаллов при полном истощении маточного раствора,

истинное пересыщение которого снижено до единицы;  $\theta$  — постоянная времени;  $\tau$  — время.

При выводе этого уравнения были использованы основные положения химической динамики Н. С. Акулова [1], а также некоторые закономерности статистической физики [10].

В дальнейшем, в результате обработки опытных данных, уравнение (1) было уточнено и представлено в явном виде [9]:

$$x = x_{\max} \left[ 1 - e^{\left(-\frac{\tau}{\theta}\right)^n} \right], \quad (2)$$

где  $n$  — постоянная, зависящая от количества примесей в кристаллизующейся массе.

Уравнение (2) может быть получено и аналитическим путем, если принять во внимание следующие соображения. Как было указано выше, при выводе уравнения (1) использованы положения теории химической динамики Н. С. Акулова, и в частности, уравнение, описывающее кинетику гомогенных реакций,

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{T} \left( \alpha + \frac{dx}{dt} \tau \right) (1 - \alpha), \quad (3)$$

где  $\alpha$  — количество прореагировавшего вещества;  $T$  — постоянная, равная времени, в течение которого система находится в состоянии неустойчивого равновесия.

Уравнение (3) дает возможность аналитически объяснить процесс самовозбуждения реакций в неустойчивой системе через некоторый период времени, в течение которого система находится в состоянии неустойчивого равновесия. Подобное явление характерно и для кристаллизующихся растворов и расплавов веществ, не имеющих резко выраженной границы метастабильности. В этих случаях появляется так называемая «промежуточная» зона, в которой после достижения раствором определенного значения коэффициента пересыщения проходит определенное время (латентный период) до появления первого центра кристаллизации.

М. Б. Ярмолинский, исследуя процесс кристаллообразования сахара из его водных растворов [11], получил четко выраженный период неустойчивого равновесия, длившийся 10—12 мин. Г. Л. Михневичем и др. [5] исследовалось влияние перемешивания в период неустойчивого равновесия на распределение кристаллов по размерам и кинетику кристаллизации. При температуре  $40 \pm 0,5^\circ\text{C}$  и коэффициенте пересыщения, близком к 1,7,

длительность латентного периода составляла 50—80 мин в зависимости от времени перемешивания. Четко выраженный латентный период получен также при исследовании кристаллизации маннита [2]. Причем, в зависимости от величины переохлаждения или коэффициента пересыщения период неустойчивого равновесия (автор называет его «временем ожидания») изменяется от 400 до 20 сек.

При переходе от уравнения (3) к уравнению, описывающему кинетику кристаллизации из растворов, необходимо учитывать гетерогенность системы, а также особенности протекания процессов кристаллизации в промышленных аппаратах. Для гетерогенных реакций и фазовых превращений, протекающих на границе фаз, Н. С. Акулов [1] предложил уравнение кинетики вида

$$\frac{da}{d\tau} = \frac{1}{T} \left( \alpha^\nu + \frac{da^\nu}{d\tau} \tau \right) (1 - \alpha)^\nu, \quad (4)$$

где  $\nu$  — фактор гомогенности, учитывающий влияние поверхности раздела фаз на скорость гетерогенной реакции. Введение в уравнение кинетики фактора гомогенности  $\nu$  связано с тем, что при гетерогенных реакциях внутренние молекулы больших комплексов новой фазы не соприкасаются с молекулами исходной фазы вещества и реакция идет на границе раздела фаз. Естественно, что для гомогенных систем  $\nu$  принимает свое максимальное значение, равное единице. Максимальное значение  $\nu$  в первом приближении при малых  $\alpha$  может быть принято равным 2/3, так как объем пропорционален третьей, а поверхность — второй степени линейных размеров вкраплений.

Уравнение (4) описывает процесс фазового превращения, протекающий в постоянном объеме. В этом случае движущей силой процесса является количество еще не превратившегося вещества  $(1 - \alpha)$ , а с учетом границы раздела фаз —  $(1 - \alpha)^\nu$ . При кристаллизации из растворов движущей силой процесса является избыточное пересыщение, т. е. разность концентраций пересыщенного и насыщенного растворов.

Наиболее распространенным видом кристаллизационной аппаратуры в производственных условиях являются полунепрерывные вакуум-кристаллизаторы и кристаллизаторы с охлаждением. При правильном режиме добавок (подкачек) в вакуум-кристаллизаторах и охлаждения в кристаллизаторах избыточное пересыщение может быть принято величиной постоянной и не зависящей от изменения границы раздела фаз, т. е. от изменения поверхности кристаллизации. Перейдя к относительному количеству вещества,

которое должно выпасть в кристаллическую фазу при заданном значении избыточного пересыщения, получим

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{1}{T} \left( \alpha^y + \frac{d\alpha^y}{d\tau} \tau \right) (1 - \alpha).$$

Представив это уравнение в виде

$$\frac{d\alpha}{1 - \alpha} = \frac{1}{T} d(\alpha^y \tau) \quad (5)$$

и проинтегрировав от 0 до  $\tau$  и от 0 до  $\alpha$ , получим

$$\frac{\alpha^y \tau}{T} = -\ln(1 - \alpha),$$

или

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{\alpha^y \tau}{T}}. \quad (5a)$$

Для случая  $\alpha = \frac{x}{x_{\max}}$  уравнение (5) примет вид

$$x = x_{\max} \left[ 1 - e^{-\frac{\tau}{T} \left( \frac{x}{x_{\max}} \right)^y} \right]. \quad (6)$$

Если принять во внимание, что выражение  $\left( \frac{x}{x_{\max}} \right)^y$  пропорционально изменяющейся во времени поверхности кристаллизации, а последняя —  $\tau^m$ , где  $m$  — некоторая постоянная, то показатель степени в уравнении (6) может быть представлен в виде

$$\frac{\tau}{T} \left( \frac{x}{x_{\max}} \right)^y = \frac{\tau}{T} \tau^m = \left( \frac{\tau}{\theta} \right)^n,$$

а само уравнение (6) — как

$$x = x_{\max} \left[ 1 - e^{-\left( \frac{\tau}{\theta} \right)^n} \right].$$

Возможность описания кинетики процессов кристаллизации с помощью уравнений такого вида подтверждается целым рядом работ [3, 7], в которых данная проблема решается как с помощью основных положений химической кинетики, так и статистическими методами.

В целом ряде случаев возникает необходимость в дополнительной кристаллизации продуктов, уже имеющих определенное содержание кристаллов, до максимального истощения маточного раствора. При проведении такой кристаллизации в отдельных кристаллизаторах кинетическое уравнение этого процесса может быть получено, если проинтегрировать уравнение (5) от  $\tau_n$  до  $\tau$  и от  $\alpha_n$  до  $\alpha$ :

$$\alpha = 1 - (1 - \alpha_n) e^{-\frac{\alpha^v}{T}(\tau - \tau_n)},$$

где  $\alpha_n$  — относительное количество выкристаллизовавшегося вещества ко времени начала процесса дополнительной кристаллизации  $\tau_n$ . Перейдя к абсолютным значениям содержания кристаллов в кристаллизующейся массе, получим

$$x = x_{\max} - (x_{\max} - x_n) e^{-\left[\left(\frac{\tau}{\theta}\right)^n - \left(\frac{\tau_n}{\theta}\right)^n\right]}. \quad (7)$$

Если принять условия протекания начального и дополнительного процессов кристаллизации неизменными, а кинетические константы — постоянными, то уравнение (7) может быть приведено к виду

$$x = x_{\max} \left[ 1 - e^{-\left(\frac{\tau_n + \tau^1}{\theta}\right)^n} \right], \quad (7a)$$

где  $\tau^1$  — время, отсчитываемое от момента  $\tau_n$ .

Из уравнения (7), как его частный случай, может быть получено уравнение, описывающее только рост кристаллов. Согласно теории кристаллизации рост кристаллов является второй стадией процесса и, естественно, тесно связан с его первой стадией — образованием кристаллических зародышей. Последняя в значительной мере предопределяет характер и особенности развития второй стадии процесса.

Аналитическое выражение взаимосвязи обеих стадий процесса можно получить, если в уравнение (7) ввести весовое значение содержания кристаллов  $x_0$ , образовавшихся в результате процесса кристаллообразования. Так как время кристаллообразования значительно меньше времени всего процесса кристаллизации, то в первом приближении им можно пренебречь, приняв, что в начальный момент времени  $\tau = 0$  процесс образования центров кристаллизации завершен и  $x = x_0$ . В этом случае уравнение (7) примет вид

$$x = x_{\max} - (x_{\max} - x_0) e^{-\left(\frac{\tau}{\theta}\right)^n}. \quad (8)$$

Величина  $x_0$ , очевидно, в первую очередь зависит от способа образования кристаллизационных центров (с помощью затравки или других кристаллообразующих воздействий) и параметров исходного раствора. Нахождение математической зависимости  $x_0$  от этих переменных является актуальной проблемой, очень важной не только для решения уравнения (8), но и для нахождения граничных условий протекания процесса кристаллизации без выпадения вторичных кристаллов. Если образование кристаллов производится не с помощью «затравки», а введением в пересыщенный раствор должного количества готовых кристаллизационных центров высокой дисперсности и равномерности, то значение  $x_0$  будет определяться весовым содержанием маточного кристалла.

Выше указывалось, что в работе [9] для обобщения опытных данных процессов кристаллизации сахара, протекающих в утфельных вакуум-аппаратах (промышленных полунепрерывных вакуум-кристаллизаторах) было использовано уравнение (2). Обобщение опытных данных процессов дополнительной кристаллизации сахара в кристаллизаторах с охлаждением достигнуто с помощью уравнения (7а).

Для определения численных значений кинетических констант уравнений вида (2) обычно применяется методика обработки опытных данных в логарифмических и полупологарифмических координатах [2, 3, 9]. Применение данной методики для обработки опытных данных с целью определения кинетических констант уравнения (7а) затруднено из-за отсутствия значений  $\tau_n$ , и следовательно, отсчетных значений по оси времени с момента, когда  $x = 0$ . Поэтому для обработки опытных данных кристаллизации сахара в кристаллизаторах с охлаждением была разработана и применена методика определения кинетических констант по диаграмме  $\frac{x}{x_{\max}} = f(n)$ , построенной расчетным путем по уравнению (7а) для различных значений отношения  $\frac{\tau}{\theta}$  (рис. 1). Обработка опытных данных с помощью данной диаграммы основана на том

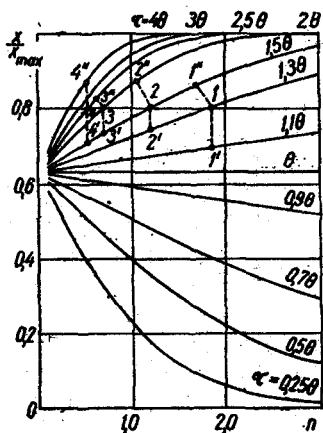


Рис. 1. Диаграмма  $\frac{x}{x_{\max}} = f(n)$ .

положении, что на любой опытной кинетической кривой процесса кристаллизации существует вне зависимости от значения  $n$  характерная точка, в которой  $\tau = \theta$  и  $x = 0,632x_{\max}$ . Действительно, если  $\tau = \theta$ , то уравнение (2) или (7а) примет вид

$$x = x_{\max}(1 - e^{-1^n}), \text{ или } x = 0,632x_{\max}.$$

Этой точке по диаграмме соответствует прямая  $\tau = \theta$ , параллельная оси абсцисс.

Опытные данные			Расчетные данные
$\tau, \text{ ч}$	$x$ , количество твердой фазы на 100 частей массы	$\frac{x}{x_{\max}}$	
0	36,5	0,691	36,2
18	40,1	0,76	40,3
31	42,6	0,806	42,4
42	44,1	0,835	43,7
53	44,8	0,849	44,8
66	45,9	0,87	45,9
76	46,6	0,883	46,6

Методика обработки опытных данных с помощью диаграммы (рис. 1) сводится к следующему. Вначале определяем возможное положение произвольно выбранной точки опытной кинетической кривой относительно характерной точки этой кривой. В таблице приведены классические опытные данные [4] по кинетике кристаллизации сахара в кристаллизаторах с охлаждением. Покажем применение данной методики на примере обработки этих данных.

Выберем одну из средних опытных точек, например 3. Из рис. 1 видно, что эта точка может находиться на расстоянии, равном 0,3 $\theta$  от характерной точки при  $n = 1,86$  (точка 1 на рис. 1), 0,5 $\theta$  — при  $n = 1,2$  (точка 2),  $\theta$  — при  $n = 0,7$  (точка 3), 1,5 $\theta$  — при  $n = 0,53$  (точка 4) и т. д. При  $n = 1,86$  и  $\tau = 1,1\theta$  отношение  $\frac{x}{x_{\max}}$  равно 0,696 (точка 1).

При интерполировании опытных данных получаем соответственно для отношения  $\frac{x}{x_{\max}}$ , равного 0,696,  $\tau^1 = 1 \text{ ч}$ . Следовательно,  $\theta$  легко определяется в этом случае из равенства  $1,3\theta - 1,1\theta = (31 - 1)$  и равна 150 ч. Проверяем правильность полученного решения следующим образом. Интерполированием опытных данных находим для точки с  $\tau = 1,5\theta$  ( $\tau^1 = 61 \text{ ч}$ ) отношение  $\frac{x}{x_{\max}} = 0,864$ . На рис. 1 это соответствует точке 1". При правильном решении точка 1" должна находиться на продолжении прямой 11', так как значение

$n$  для всех трех точек должно быть одинаково. В этом случае точка 1'' имеет значение  $n$ , отличное от значения  $n$  в точках 1 и 1', следовательно, полученное решение неверно. Таким же образом производится проверка получаемых результатов в точках 2, 3, 4. Для точки 4 результаты удовлетворительные;  $n$  в этом случае равно 0,53. Определим  $\theta$  и  $\tau_n$ . Точке 4 ( $\tau = 2,5\theta$ ) соответствует опытная точка с  $\tau^1 = 31$  ч. Точке 4' ( $\tau = 1,5\theta$ ) соответствует опытная точка с  $\tau^1 = 5$  ч. Следовательно,  $\theta$  равна 26 ч. Зная для исходной опытной точки значение  $\tau = 2,5\theta = 65$  ч и  $\tau^1 = 31$  ч, находим  $\tau - \tau^1 = 65 - 31 = 34$  ч.

Как видно из рис. 2 (кривая 3), расчет кинетической кривой роста весового содержания твердой фазы в кристаллизующейся массе по уравнению (7а) для значений кинетических констант, определенных по данной методике, дает хорошее совпадение с опытными данными. Причем, среднее квадратичное отклонение расчетных значений от опытных данных в этом случае составит 0,233. На рис. 2 представлены результаты обработки (кривые 1, 2, 4, 5) с помощью предложенной методики опытных данных Б. Э. Красильщикова [4], П. М. Силина и др. [8] и Классена [12] для продуктов сахарного производства с различным количеством примесей.

Среднее квадратичное отклонение для представленных на рис. 2 кривых находится в интервале 0,15—0,57. Широкое использование данной кинетической модели процесса кристаллизации из растворов для расчетов оборудования, процессов и для других целей, в первую очередь, зависит от возможности выполнения аналитического расчета кинетических констант процесса.

Остановимся на аналитическом расчете одной из констант — постоянной времени  $\theta$ . Выше было отмечено, что в промышленной аппаратуре при правильном режиме добавок раствора в полуперепрывные вакуум-кристаллизаторы и правильном режиме охлаждения в кристаллизаторах с охлаждением коэффициент пересыщения может быть принят величиной постоянной. Необходимость такого режима обуславливается еще и тем, что при повышении

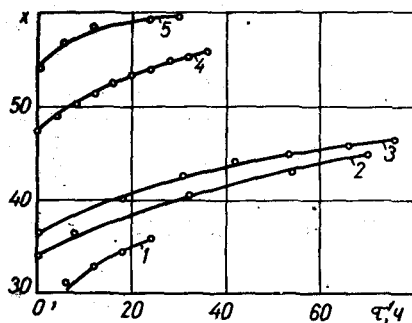


Рис. 2. Результаты обработки опытных данных Б. Э. Красильщикова [4], П. М. Силина и др. [8], Классена [12].



пересыщения возрастает вероятность образования «вторичных» кристаллов, и следовательно, возможность значительного ухудшения фракционного состава твердой фазы. Уменьшение же пересыщения приводит к увеличению длительности процесса кристаллизации.

Известно, что избыток кристаллизующегося вещества, образующийся в растворе вследствие испарения растворителя или уменьшения растворимости кристаллизующегося вещества при охлаждении, может либо оставаться в растворе (при соответствующем повышении пересыщения), либо частично или полностью (при постоянном пересыщении) переходить на поверхность кристаллов. В последнем случае нетрудно, используя уравнения материального баланса, произвести аналитический расчет постоянной времени процесса. Выше было показано, что постоянной времени процесса кристаллизации является время, необходимое для того, чтобы весовое содержание твердой фазы в кристаллизующейся массе достигло 0,632 своего максимального значения. Уравнение материального баланса для кристаллизации из растворов может быть представлено в виде

$$x = C - WPt,$$

где  $C$  — количество кристаллизующегося вещества на 100 единиц массы;  $W$  — количество растворителя на 100 единиц массы;  $H$  — растворимость кристаллизующегося вещества на одну часть растворителя;  $P$  — коэффициент пересыщения.

Следовательно, для кристаллизаторов с охлаждением растворимость кристаллизующегося вещества в момент времени  $\tau = \theta$  должна быть

$$H_{\theta} = \frac{C - x_{\theta}}{WP} = \frac{C - 0,632x_{\max}}{WP}, \quad (9)$$

где  $x_{\theta}$  — количество твердой фазы в момент времени  $\tau = \theta$  на 100 единиц массы. Растворимость в начальный момент времени может быть определена аналогично из следующего равенства:

$$H_{\text{н}} = \frac{C}{WP}. \quad (9a)$$

Так как растворимость кристаллизующегося вещества для одного того же исходного раствора есть функция температуры, то

постоянная времени процесса кристаллизации может быть рассчитана по уравнению

$$\theta_p = \frac{\Delta t}{\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{cp}} = \frac{t_\theta - t_H}{\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{cp}} = \frac{f(H_\theta) - f(H_H)}{\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{cp}}, \quad (10)$$

где  $t_\theta$  — температура, соответствующая значению растворимости  $H_\theta$ ;  $t_H$  — температура, соответствующая значению растворимости  $H_H$ ;  $\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{cp}$  — среднее значение скорости охлаждения. При  $x_H \neq 0$  равенство (9а) примет вид

$$H_H = \frac{C - x_H}{W\Pi},$$

а уравнение (10) —

$$\theta_p = \frac{\Delta t}{\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{cp}} + \tau_H,$$

или

$$\theta_p^1 = \theta_p - \tau_H = \frac{\Delta t}{\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{cp}}, \quad (11)$$

где  $\theta_p^1$  — расчетное значение постоянной времени, отсчитываемое от момента времени  $\tau = \tau_H$ . В том случае, когда скорость охлаждения изменяется в процессе кристаллизации, ее среднее значение может быть подсчитано по известной формуле

$$\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{cp} = \frac{1}{\theta} \int_0^\theta t'(\tau) d\tau \quad (12)$$

или для случая, когда  $x_H \neq 0$ ,

$$\left(\frac{dt}{d\tau}\right)_{cp} = \frac{1}{\theta^1} \int_0^{\theta^1} t'(\tau) dt, \quad (12a)$$

где  $t'(\tau)$  — функциональная зависимость изменения скорости охлаждения во времени.

В случае изменения скорости охлаждения в процессе кристаллизации расчет постоянной времени по формулам (10) и (11) ведется методом последовательного приближения, так как для решения

уравнений (12) и (12а) необходимо знание величины  $\theta$  и  $\theta^1$ . Начальное значение  $\theta$  устанавливается произвольно равным половине ожидаемого времени процесса кристаллизации. Для проверки пригодности предложенного метода аналитического определения постоянной времени процесса кристаллизации в кристаллизаторах с охлаждением, были рассчитаны значения  $\theta$  для условий опытов, выполненных рядом исследователей, с продуктами сахарного производства.

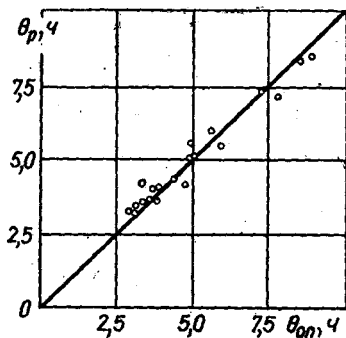


Рис. 3. Сравнение расчетных и опытных значений постоянной времени.

тех же опытов. Как видно из рисунка, совпадение расчетных и опытных значений  $\theta$  вполне удовлетворительное.

Рассчитанные указанным методом значения  $\theta$  сравнивались с величинами, полученными по данным опыта, в результате обработки их по методике, описанной выше. Результаты расчета представлены в виде диагонального графика (рис. 3). По оси ординат отложены расчетные значения постоянной времени  $\theta_p$ , полученные аналитическим путем, по оси абсцисс — значения  $\theta_{оп}$ , полученные по результатам обработки данных

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Акулов Н. С., Основы химической динамики, Изд-во МГУ, 1940.
2. Данилов В. И., Строение и кристаллизация жидкости, Изд-во АН УССР, 1956.
3. Казеев С. А., Кинетические основы металлургических процессов, Л., Оборонгиз, 1946.
4. Красильщиков Б. Э., Наблюдение над кристаллизацией утфеля второго продукта в мешалках, Научные записки государственного экспериментального института сахарной промышленности, т. 5, вып. 10, Киев, 1928.
5. Михневич Г. Л., Янчук Р. А., Исследование кинетики кристаллизации растворов сахарозы в латентном периоде, Сб. «Рост кристаллов», т. 3, Изд-во АН СССР, 1961.
6. Попов В. Д., К вопросу о технологическом расчете вакуум-аппаратов, Труды КТИПП, вып. 19, Изд-во КГУ, 1958.
7. Сирота Н. П., Состояние и проблемы теории кристаллизации, Сб. «Кристаллизация и фазовые переходы», Изд-во АН БССР, 1962.
8. Силин П. М., Силина Н. П., Истинное пересыщение при кристаллизации утфеля второго продукта, «Сахарная промышленность» 1953, № 6.
9. Скрипко И. С., Попов В. Д., Уравнение для расчета времени кристаллизации в вакуум-аппаратах, «Сахарная промышленность», 1963, № 11.