

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ САХАРА НА ЭЦВМ

В.Г.Трегуб, В.Д.Попов, Э.Б.Нумокая

(Киевский технологический институт пищевой промышленности)

В.В.Владимиров, Л.Б.Тално

("Пищепромавтоматика")

Несмотря на то, что кинетическая модель процесса в отличие от его динамической модели описывает не переход динамической системы в установившийся режим, а переход физико-химической системы в состояние термодинамического равновесия, существуют условия, при которых и кинетика и динамика процесса описываются одними и теми же уравнениями. Так, при кристаллизации сахара в промышленных аппаратах периодического действия кинетическая модель при условии, что ее константы представлены в виде функций входных и выходных переменных, может описать поведение этой системы под действием возмущений, т.е. быть использована как динамическая модель. Кроме того, при аналитическом описании динамики непрерывного процесса кристаллизации сахара уравнение кинетики совместно с уравнением материального и теплового баланса, а также уравнением гидродинамики движения материальных потоков в объекте составят основу математического описания такого процесса. Поэтому в КТИИП на протяжении ряда лет проводятся работы по разработке кинетических моделей процессов промышленной кристаллизации сахара.

Экспериментально получена [1], аналитически подтверждена и уточнена [2,3] кинетическая модель кристаллизации сахара в уфельных вакуум-аппаратах

$$Kp = Kp_N \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t}{\theta} \right)^n \right] \right\}. \quad (1)$$

Разработаны кинетическая модель процесса кристаллизации сахара в кристаллизаторах с охлаждением [4]

$$Kp = Kp_N - (Kp_N - Kp'_N) \exp \left[ - \left( \frac{t}{\theta} \right)^n \right] \quad (2)$$

и обобщенная кинетическая модель, охватывающая процессы кристаллизации сахара в уфельных вакуум-аппаратах и кристаллизаторах [5]

$$Kp = Kp_N \left\{ 1 - \exp \left[ - \left( \frac{t + t'}{\theta} \right)^n \right] \right\}. \quad (3)$$

В уравнениях (1)–(3):  $K_p$  – массовое содержание кристаллов в утфеле, %;  $K_{p_n}$  – их максимальное значение при истощении маточного раствора до состояния насыщения, %;  $K_{p_0}$  – начальное содержание их в утфеле при поступлении последнего из вакуум-аппарата в кристаллизатор, %;  $\theta$ ,  $\theta_1$  – постоянные времени процесса кристаллизации, сек;  $n$ ,  $n_1$  – коэффициенты формы кинетической кривой;  $\tau$  – время, сек;  $\tau_n$  – время предыдущего периода процесса при неизменных значениях кинетических констант, сек;  $\tau'$  – время, отсчитываемое от момента начала процесса в кристаллизаторе с охлаждением, т.е. от момента  $\tau_n$ , сек.

В литературе по сахарной промышленности накоплен значительный экспериментальный материал различных авторов по кинетике кристаллизации сахара в промышленной аппаратуре. Для проверки того, насколько полно разработанные кинетические модели обобщают указанные опытные данные, необходимо было обработать большой массив последних. Решение этой задачи было выполнено с помощью ЭЦВМ. Кроме того, на ЭЦВМ были исследованы некоторые свойства кинетических констант разработанных моделей, а также сделана попытка выяснить с помощью регрессионного и корреляционного анализа физико-химический смысл коэффициента формы кинетической кривой. Программирование, расчеты и исследования на ЭЦВМ проводились в вычислительном центре института "Пищепромавтоматика" на машине "Урал-2".

В основу разработки программы расчетов на ЭЦВМ при обработке опытных данных по кинетике кристаллизации сахара была положена задача, которая формулировалась следующим образом. По взятой из опытных данных табличной функции  $K_{p_i} = f(\tau_i)$ . При  $K_{p_n} < K_{p_i} < K_{p_0}$  найти численные значения кинетических констант  $\theta$  и  $n$  и время  $\tau_n$ , при которых достигается наилучшая аппроксимация опытных данных по кинетике кристаллизации сахара в утфельных вакуум-аппаратах и кристаллизаторах в помощью уравнений (1) и (3).

Вначале была предпринята попытка использовать для решения поставленной задачи программу направленного поиска. В качестве координат опорной точки были использованы значения  $\tau_n$ ,  $\theta$ ,  $n$  и  $K_{p_n}$ . Первые попытки обработать опытные данные по кинетике кристаллизации сахара с помощью этой программы даже при двух координатах опорной точки ( $\theta$  и  $n$ ) выявили в данном случае ряд ее существенных недостатков. Это прежде всего изменение конечного результата расчета на ЭЦВМ для одного и того же опыта при изменении координат нулевой опорной точки, а также большая длительность обработки дан-

ных одного эксперимента. Такие обстоятельства привели к изменению алгоритма решения задачи. В основу нового алгоритма была положена минимизация суммы квадратов отклонений опытных данных от представленной в логарифмических координатах расчетной прямой.

Для случая  $K_{pH} = 0$  (вакуум-аппараты и лабораторные кристаллизаторы с охлаждением) использовались координаты  $\ln(\ln \frac{K_{pH}}{K_{pH} - K_p}) - \ln t$ , в которых уравнение (1) после двойного логарифмирования будет уравнением прямой

$$\ln(\ln \frac{K_{pH}}{K_{pH} - K_p}) = n \ln t - n \ln \theta. \quad (4)$$

Для случая  $K_{pH} \neq 0$  (промышленные кристаллизаторы с охлаждением) использовались координаты  $(\ln \frac{K_{pH}}{K_{pH} - K_p})^{1/n} - t'$ , в которых уравнение (8) после логарифмирования также будет уравнением прямой

$$(\ln \frac{K_{pH}}{K_{pH} - K_p})^{1/n} = \frac{1}{\theta} t' + \frac{\Sigma_n}{\theta}. \quad (5)$$

При счете в машину по каждому опыту вводились заданная таблица и функция  $K_{pH} = f(t')$  и значение  $K_{pH}$ . Последнее рассчитывалось по следующей формуле:

$$K_{pH} = C_{x_y} - (100 - C_{B_y}) N_0 \alpha, \quad (6)$$

где  $C_{B_y}$ ,  $C_{x_y}$  — соответственно массовое содержание сухих веществ и сахара в утфеле, %;  $N_0$  — растворимость сахара в чистом сахарном растворе, кг сахара/кг воды;  $\alpha$  — коэффициент насыщения, определяемый как отношение растворимости сахара  $N$  в сахарном растворе, содержащем несахара  $N_c$  и  $N_0$ .

$C_{B_y}$  и  $C_{x_y}$  определялись из опытных данных для конечной точки кинетической кривой,  $N_0$  — по таблице растворимости сахара И.Н.Каганова для конечной температуры  $t_{ук}$  процесса кристаллизации, а  $\alpha$  — по данным И.Грута в зависимости от отношения  $N_c$  к массовому содержанию воды в утфеле  $B_{g_y}$ . Наибольшую погрешность при таком определении  $K_{pH}$  вызывают неточности, связанные с определением  $\alpha$ , поскольку последний зависит не только от количества несахаров, но и от их состава. А эти данные отсутствуют как в использованном экспериментальном материале, так и в таблицах И.Грута.

В процессе обработки опытных данных на ЭЦВМ для случая  $K_{pH} = 0$  методом наименьших квадратов определялись численные значения констант  $n$  и  $\theta$ , при которых достигается с помощью уравнения (1)

наилучшая аппроксимация опытных точек одного эксперимента. Для случая  $K_{pH} \neq 0$  значения констант и времени  $t_H$  определялись на-говым поиском по  $n$  (с шагом  $\Delta n = 0,01$  в пределах  $0,1 \leq n \leq 50$ ) по минимуму суммы квадратов отклонений  $\eta^2$  опытных данных от пред-ставленной в логарифмических координатах расчетной прямой, полу-ченной по уравнению (5). На печать, кроме исходных данных, по ре-зультатам расчета выдавались: значения дисперсии  $\sigma^2$ , число опи-санных точек  $N$ , константы  $n$  и  $\theta$ , время  $t_H$  и расчетные значения  $K_{p1}$ . Программа предусматривала возможность аппроксима-ции данных одного опыта несколькими отрезками кинетической кривой, имеющих разные значения кинетических констант. Причем изменение констант в процессе обработки опытных данных производилось в том случае, если не достигалась достаточная точность аппроксимации ( $\varepsilon < \sigma^2$ ). На печать выдавался результат описания с любой точ-ностью, если в результате изменения числа аппроксимированных то-чек (при отбрасывании их по одной с конца) оставалось только три точки. Приближенные значения  $\varepsilon$  были получены при анализе погреш-ности вычисления опытных значений  $K_p$ , учитывая известную точ-ность исходных данных. Исходя из этого, при проведении первой се-рии расчетов на ЭЦВМ достаточная величина дисперсии была установ-лена равной  $\varepsilon = 0,25 - 0,5$ .

В первой серии расчетов обработке были подвергнуты опыты по кристаллизации сахара в кристаллизаторах с охлаждением. Из обра-ботанного массива данных для случая  $K_{pH} \neq 0$  только 60% опытов аппроксимировались одним отрезком кинетической кривой. При аппрок-симации остальных опытов для достижения дисперсии меньше 0,5 при-ходилось изменять кинетические константы, но почти во всех случаях одновременно обе  $n$  и  $\theta$ , причем не более одного раза. Иссле-дования на ЭЦВМ показали, что даже сравнительно небольшое измене-ние заданного значения дисперсии  $\varepsilon$  весьма существенно сказыва-ется на результатах обработки опытных данных и особенно численных значениях констант второго отрезка расчетной кривой. В то же время расчетные методы точного определения необходимых значений  $\varepsilon$  в данном случае отсутствуют. Поэтому наиболее целесообразным в этих условиях является описание опытных точек одного опыта одним отрез-ком кинетической кривой с постоянными значениями констант, полу-чаемых, если принять  $\varepsilon \rightarrow \infty$ . Правильность такого решения подтвер-дили приведенные ниже результаты корреляционного анализа, пока-завшие весьма малую степень связи между константами  $n$  и  $\theta$  и,

следовательно, малую вероятность их одновременного изменения. Поэтому при проведении второй серии расчетов обработка опытных данных велась при отсутствии ограничений в отношении задаваемых значений дисперсии.

Исследования разработанных кинетических моделей на ЭЦМ показали также большую степень влияния на точность аппроксимации опытных данных и численные значения констант способа расчета  $K\rho_M$ . Были проверены несколько способов расчета  $K\rho_M$ . Оказалось, что формула (6) дает наименьшую погрешность вычисления  $K\rho_M$ . Однако и в этом случае, как указывалось выше, возникают дополнительные погрешности, связанные с табличным определением растворимости нечистых сахарных растворов. Для устранения этого недостатка исходной программы обработки опытных данных в нее был введен поиск значения  $K\rho_M$  по минимуму  $\sigma^2$ . На рис.1 представлена зависимость между дисперсией  $\sigma^2$  и  $K\rho_M$ , полученная на ЭЦМ при определении  $K\rho_M$  во время обработки одного из опытов по программе с поиском  $K\rho_M$ . Точки 1 и 3 соответствуют значениям  $K\rho_M$ , полученным при использовании расчетных формул для определения максимального содержания кристаллов (в частности, точка 1 соответствует значению  $K\rho_M$ , определенному по формуле (6)), точка 2 - значению  $K\rho_M$ , полученному по минимуму функции  $\sigma^2 = f(K\rho_M)$ . В целом введение поиска величины  $K\rho_M$  в программу обработки опытных данных повышает точность аппроксимации опытных данных в 1,5 - 8 раз. Так, для вакуум-аппаратов  $\sigma_{ср}^2$  уменьшается с 12,0 - 12,4 до 9,55 ед.  $K\rho^2$ , а для кристаллизаторов с 0,92 - 1,86 до 0,8 ед.  $K\rho^2$ . Меньшая точность аппроксимации опытных данных по кристаллизации сахара в вакуум-аппаратах объясняется прежде всего наличием произвольных нерегулируемых подкачек продукта в аппарат при периодическом их характере, что приводит к значительным колебаниям основной переменной  $K\rho$  в относительно короткий промежуток времени.

Блок-схема усовершенствованной на основании проведенных на ЭЦМ исследований программы обработки опытных данных по кристаллизации сахара в уфельных вакуум-аппаратах и кристаллизаторах приведена на рис.2. Начальное значение  $K\rho_M$  определялось как  $K\rho_M = K\rho_K + 0,1$  (блок 2). Шаг по  $K\rho_M - \Delta K\rho_M$  как и шаг по  $n - \Delta n$  (блок 7) был выбран равным 0,1. Количество и характер выдаваемых на печать данных остались без изменений. С помощью усовершенствованной программы обработан весь массив опытных данных по кинетике кристаллизации сахара. На рис.3 и 4 представлены результаты обработки не-

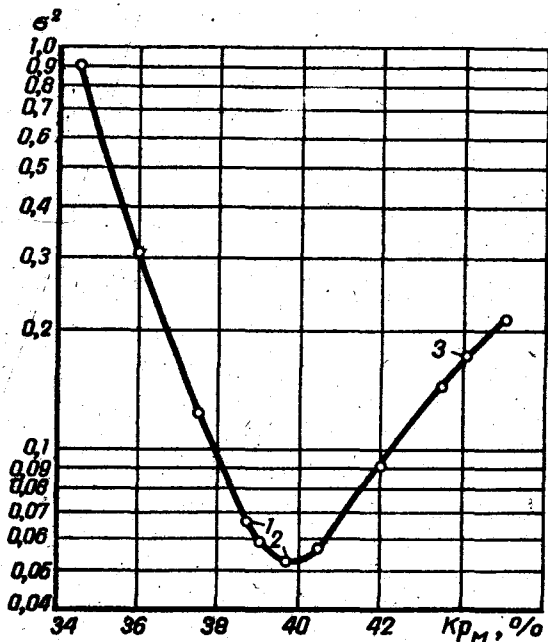


Рис. 1. Зависимость между дисперсией и максимальным содержанием кристаллов в угле, полученная на ЭЦВМ при определении  $K_{pM}$  по программе о его поиском.

скольких опытных данных различных авторов в виде расчетных кривых, аппроксимирующих эти данные с помощью уравнений (1), (8) при средних для всего обработанного массива данных значениях дисперсии.

В кинетических уравнениях (1), (8) две константы: постоянная времени  $\theta$  и коэффициент формы кинетической кривой  $n$ . Ранее установлено [1,5], что  $\theta$  зависит от интенсивности параллельно протекающих процессов теплообмена. Получены аналитические формулы для расчета этой константы. К моменту проведения настоящего исследования аналогичные данные по другой константе  $n$  - отсутствовали. Для выявления факторов, влияющих на коэффициент формы, характера их влияния и, следовательно, физико-химической сущности

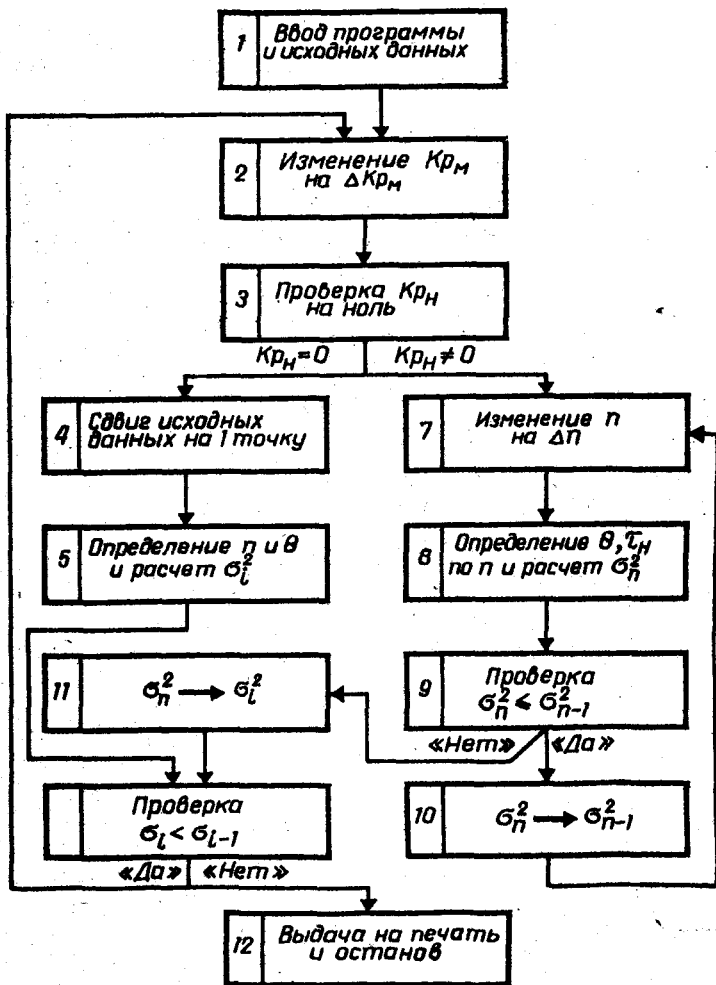


Рис.2. Блок-схема усовершенствованной программы обработки опытных данных.

этой константы результаты, полученные при обработке массива опытных данных на ЭЦМ, были использованы в качестве исходных для исследований на ЭЦМ о помощи корреляционного и регрессионного анализа. Исследования проводились расчетным путем на машине

"Урал" 2" в вычислительном центре института "Пищепромавтоматика" по типовой программе расчетов уравнений множественной регрессии.

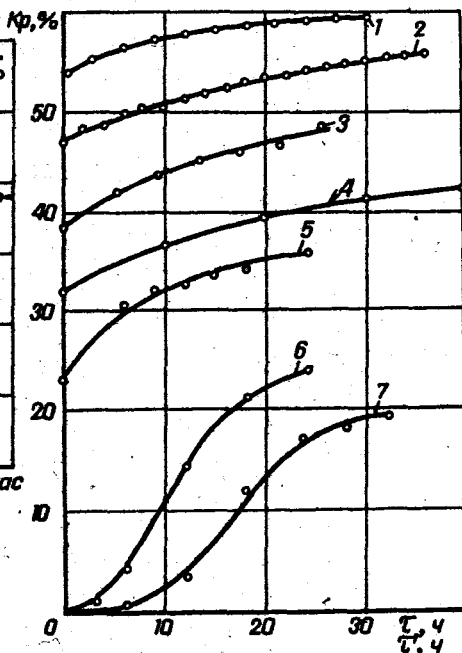
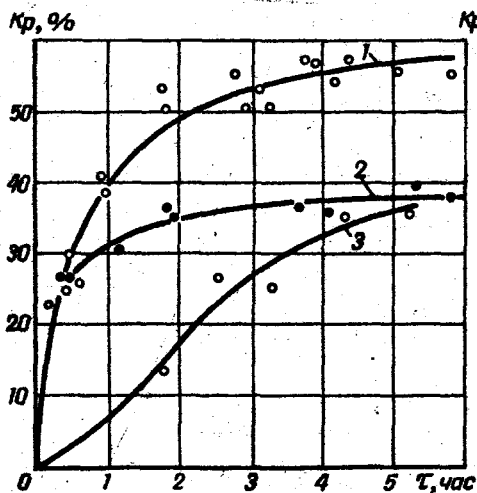


Рис.3. Расчетные кривые, полученные в результате обработки на ЭЦВМ опытных данных по кинетике кристаллизации сахара в utfельных вакуум-аппаратах;

1 - по данным М.И.Нахмановича и Б.Э.Красильщикова; 2 - по данным В.Т.Гаряжи; 3 - по данным Г.Классена.

В первой серии расчетов использовались опытные данные по кристаллизации сахара в кристаллизаторах с охлаждением и результаты их обработки на ЭЦВМ с помощью уравнений (1) и (8). Определенные при обработке опытов значения коэффициента формы  $n$  рассматривались как значения выходной величины уравнения множественной регрессии. В качестве входных величин этих уравнений в первой серии расчетов были приняты величины, которые в процессе опыта остаются постоянными или меня-

Рис.4. Расчетные кривые, полученные в результате обработки на ЭЦВМ опытных данных по кинетике кристаллизации сахара в кристаллизаторах с охлаждением;

1, 2 - по данным Г.Классена; 3 - по данным И.И.Дохленко и Ю.И.Усатенко; 4 - по данным Н.Я.Ямпольского; 5 - по данным П.М.Силина и Н.П.Силиной; 6, 7 - по данным Ю.М.Дзироблянского.



связи с выходной величиной, удалось получить уравнение следующего вида:

$$n = 7,004 \frac{n_{ср}}{n} + 0,00213 \Delta \delta_y \frac{n_{ср}^2}{n} - 5,732. \quad (7)$$

Важнейшие статистические оценки и величины, характеризующие точность уравнения (7) следующие: коэффициент множественной корреляции  $R = 0,79$ ; остаточная дисперсия  $\sigma_{ост}^2 = 0,265$ ; отношение остаточной дисперсии к дисперсии выходной величины  $\eta = 0,37$ ; точность определения  $n$  с помощью уравнения (7) составляет  $\delta = 25\%$ . Как видно из приведенных данных, уравнение (7) вполне пригодно для инженерных расчетов. Однако условия для которых оно получено (кристаллизация охлаждением,  $K_{pH} = 0$  и  $t_H = 90^\circ\text{C}$ ) сужают возможный диапазон его применения. В то же время из уравнения (7) и проведенных на ЭЦМ исследований о корреляционном и регрессионном анализе можно сделать вывод, что коэффициент формы кинетической кривой зависит от  $\Delta \delta_y$ ,  $n_H$  и  $t_H$ . О зависимости между  $t_H$  и  $n$  свидетельствует сравнительно высокая степень корреляционной связи коэффициента формы с  $\theta \left[ \frac{dt}{dt} \right]_{ср}$  и сравнительно низкая корреляция между  $n$  и  $t_\theta$ . Однако эти же параметры ( $\Delta \delta_y$ ,  $n_H$  и  $t_H$ ) определяют значение скорости кристаллообразования, что свидетельствует о том, что константа  $n$  отражает в уравнениях (1) и (8) влияние именно этого этапа процесса кристаллизации.

Дальнейшие исследования будут направлены на получение расчетных уравнений для  $n$  о более широком диапазоном использования.

#### Л и т е р а т у р а

1. Скрипко И.С., Попов В.Д. Уравнение для расчета времени кристаллизации в вакуум-аппаратах. Сахарная промышленность, 1968, II.
2. Попов В.Д., Трегуб В.Г. Кинетика кристаллизации из растворов в испарителях и кристаллизаторах с охлаждением. - В кн.: Химическое машиностроение, вып.6, "Техника", К., 1968.
3. Трегуб В.Г., Попов В.Д. О коэффициенте формы кинетической кривой роста содержания кристаллов в утфеле. - Пищевая технология, 1968, 4.
4. Трегуб В.Г., Попов В.Д. Об уравнениях кинетики процессов кристаллизации в утфельных вакуум-аппаратах и кристаллизаторах. - В кн.: Пищевая промышленность, вып.4. "Техника", К., 1966.
5. Трегуб В.Г., Попов В.Д. Кинетика роста содержания кристаллов в утфеле при кристаллизации сахара в кристаллизаторах с охлаждением. Сахарная промышленность, 1968, I.