

ВЛИЯНИЕ ПАРОВОЙ ФАЗЫ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВЕЩЕСТВ ИЗ РАСТВОРОВ

Наведено результати теоретичного аналізу впливу парової фази на процес масообміну при масовій кристалізації цукру в умовах випарювання розчинника в системі тверде тіло - розчин - пара на основі комірчастої моделі кристалізації. Вказано способи інтенсифікації кристалізації шляхом переведення процесу з дифузійної стадії у кінетичну. Наведено результати промислових досліджень, що підтверджують вплив парової фази на інтенсивність кристалізації цукру.

Проведены результаты теоретического анализа влияния паровой фазы на процесс массообмена при массовой кристаллизации сахара в условиях выпаривания растворителя в системе твердое тело - раствор - пар на основе ячеистой модели кристаллизации. Указаны способы интенсификации кристаллизации путем перевода процесса из диффузионной области в кинетическую. Приведены результаты промышленных исследований, подтверждающие влияние паровой фазы на интенсивность кристаллизации сахара.

The results of theoretical analysis of a steam's phase on a mass exchange process in condition of evaporation of solvent in solid substance - solution - steam system based on the cell model of crystallisation are given. The intensification ways of crystallisation thanks for transferring diffusion level into kinetic one are pointed out. The results of industrial researches confirming the steam's phase influence on the sugar crystallisation intensification are set forth.

C – концентрация раствора;
 ΔC – разность концентраций раствора;
 D – коэффициент диффузии;
 G – масса;
 m – коэффициент изменения массы кристалла;
 P – давление;
 Q – расход пара;
 r – радиус;

t – температура;
 β – коэффициент кристаллохимической реакции;
 δ – толщина диффузионного слоя;
 ρ – плотность;
 τ – время;
Дб – доброкачественность;
СВ – содержание сухих веществ;
Кр – содержание кристаллов;

l – линейный размер;
 K_n – коэффициент неравномерности кристаллов;

Индексы:

i – кристалл i ;
 j – кристалл j ;
 δ – диффузионный слой;
 $вд$ – вода;

гп – греющий пар;
 кр – кристалл;
 м – межкристалльный раствор;
 п – пар;
 пл – подкачка;
 у – утфель;
 ц – цикл;
 я – ячейка.

На процесс массовой кристаллизации веществ из растворов в условиях выпаривания растворителей при кипении влияет присутствующая в дисперсной системе паровая фаза, определяющая гидродинамические характеристики процесса, скорость циркуляции и интенсивность теплообмена в вакуум-аппарате [1].

При кристаллизации сахара количество выкристаллизовавшейся твердой фазы пропорционально количеству выпаренной из раствора воды, что определяет необходимость поддержания изогидрических условий процесса. При этом количество выпаренной воды должно четко соответствовать количеству воды, которая поступает с подкачиваемым раствором. Благодаря кипению, дисперсная система (сахарный утфель), проходя по кипячительным трубкам аппарата, меняет свою температуру с определенной частотой. Эти изменения температуры вызывают колебания растворимости сахара и создают необходимые условия для рекристаллизации [2]. Установлено, что интенсивность рекристаллизации зависит от частоты рециркуляции кипящей дисперсной системы, а количество и частота актов рекристаллизации определяется количеством и частотой обмена кристаллизующейся суспензией у поверхности теплообмена [3].

На основе этих закономерностей выполнен анализ влияния паровой фазы на процесс кристаллизации при взаимодействии компонентов системы твердая фаза-раствор-пар в условиях массовой кристаллизации веществ путем выпаривания растворителя.

В соответствии с предложенной И.Г. Бажалом [2] ячейковой моделью кристаллизации, в кристаллизующейся дисперсной системе на каждой частичке твердой фазы может выкристаллизовываться вещество не из любой зоны раствора, а только из определенной оболочки, расположенной вокруг этой частички. При этом, масса кристаллизующегося раствора пропорциональна массе и поверхности каждого определенного кристалла. Для анализа модели трехфазной системы твердое тело - раствор - пар, нами принято упрощение, в соответствии с которым кристаллы и паровые пузырьки имеют приведенную форму шара.

Рассмотрим схему взаимодействия парового пузыря, раствора и кристалла соответственно с вышеупомянутой моделью (рис.1).

В соответствии с этой моделью в начальном состоянии ($\tau_i = 0$) паровой пузырь имеет радиус r_{pi} , температуру t_{pi} и давление P_{pi} ; кристалл i имеет

приведенный радиус $r_{кри}$, температуру $t_{кри}$; радиус диффузионной пленки кристалла $r_{\delta i}$ и ее толщина δ_i , температура на поверхности диффузионной пленки $t_{\delta i}$ на расстоянии δ_i от кристалла; радиус шаровой ячейки межкристалльного раствора вокруг кристалла $r_{я i}$, температура межкристалльного раствора $t_{м i}$ на расстоянии $r_{я i}$ от центра кристалла, концентрация межкристалльного раствора на расстоянии $r_{\delta i}$ от центра кристалла (или на расстоянии δ_i от поверхности этого кристалла) $C_{\delta i}$ и концентрация на границе кристалл-раствор (или возле поверхности кристалла) $C_{кри}$. Соответствующие характеристики имеет кристалл j :

$r_{кри j}$, $t_{кри j}$, $r_{\delta j}$, δ_j , $t_{\delta j}$, $r_{я j}$, $t_{м j}$, $C_{\delta j}$ и $C_{кри j}$.

При условии, когда температуры пара и дисперсной системы не отличаются, пар и окружающая его среда находятся в состоянии равновесия. Реально в условиях кипения, температуры пузыря и дисперсной системы различны. Температура парового пузыря определяется давлением вторичного пара и величиной гидродинамической депрессии. Температура дисперсной системы определяется величиной нагрева суспензии у теплообменной поверхности.

Согласно исследованиям [4], перегрев утфеля на соответствующем расстоянии от стенок греющей камеры достигает десятков градусов относительно температуры насыщения, наблюдается значительная неравномерность полей температур и пересыщений как по высоте, так и по сечению аппарата [4].

Паровой пузырь, поднимаясь, на своем пути контактирует с ячейками дисперсной системы, которые

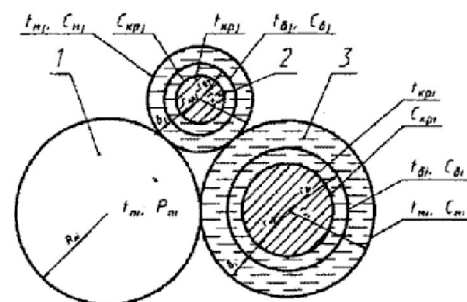


Рис. 1 Схема влияния водяного пара на процесс кристаллизации в системе твердое тело - раствор - пар (идеальная модель): 1 – пар; 2 – кристаллы; 3 – оболочка межкристалльного раствора

могут иметь температуру больше или меньше, чем температура парового пузыря. В этих случаях и происходит взаимодействие парового пузыря и ячейки дисперсной системы.

С этого момента взаимодействия характеристики системы твердое тело - раствор - пар начинают изменяться.

При условии, когда $t_{ni} > t_{mi}$ происходит нагревание диффузионной пленки, увеличение растворимости твердого вещества и уменьшение концентрации C_{mi} межкристального раствора. Если $t_{ni} < t_{mi}$, происходит охлаждение диффузионной пленки, уменьшение растворимости твердого вещества, повышение концентрации C_{mi} .

В зависимости от величины разности температур t_{ni} и t_{mi} а также времени контакта пара с диффузионной пленкой, значение концентрации C_{mi} может выходить за границы метастабильной зоны, что приводит к растворению или росту кристаллов.

В своих работах И.Г. Бажал доказал [2], что в условиях, когда межкристальный раствор распределяется пропорционально линейному размеру твердых частиц и поверхности каждой частички, размер кристаллов влияет на скорость их коллективного роста и растворения. Это влияние проявляется, прежде всего, в диффузионной области массообмена между жидкой и твердой фазами (межкристальный раствор - кристалл). При этом диффузионный поток вещества пропорционален начальному размеру частички дисперсной фазы (кристаллу). С учетом принятых упрощений, уравнение диффузии для сферической поверхности можно записать в виде:

$$I = -4\pi r^2 D \frac{dC}{dr},$$

или

$$I = 4\pi D (C_{\delta_i} - C_{кр_i}) \cdot \frac{r_{кр_i} \cdot r_{\delta_i}}{r_{\delta_i} - r_{кр_i}}, \quad (1)$$

Учитывая то, что во время кристаллизации в межкристальном растворе содержание кристаллов достигает значительной величины (например, для сахарных утфелей массовое содержание кристаллов составляет 30-55 %), справедливо сделать допущение, что $r_{кр_i} \approx r_{\delta_i}$. В этом случае уравнение (1) можно записать в виде

$$I = 4\pi \frac{D}{\delta_i} \cdot r_{кр_i}^2 \cdot (C_{\delta_i} - C_{кр_i}).$$

Следовательно, при воздействии парового пузыря на ячейку дисперсной системы в процессе массовой кристаллизации происходит нагревание (охлаждение) системы, что вызывает изменение линейного размера кристалла по колебательному механизму рекристаллизации. Полученный размер кристалла определяется соотношением [2]

$$r_{кр_i} = \sqrt[3]{r_{0кр_i}^3 \pm m_j \cdot r_{0кр_j}^2 \cdot r_{0кр_i}}$$

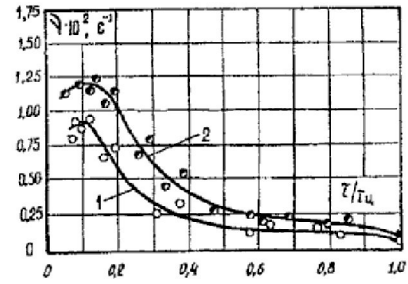


Рис.2. Изменение частоты рециркуляции утфеля в процессе его уваривания: 1 - $t_{ст} = 102^\circ C$; 2 - $102^\circ C$, ввод водяного пара при $P=0,19-0,20$ МПа, $Q=180-200$ кг/час

где $m_j = \frac{G_{кр_j} - G_{0кр_j}}{G_{0кр_j}}$ - изменение массы j -го кри-

сталла относительно его начальной массы за время перехода системы из одного состояния равновесия в другое; $G_{0кр_j}$ и $G_{кр_j}$ - начальная и конечная масса j -го кристалла; $r_{0кр_j}$ - линейный размер i -го кристалла; $r_{кр_j}$ - линейный размер j -го кристалла.

Паровые пузыри, благодаря парообразованию и перемещению паровой фазы, турбулизируют поток и интенсивно перемешивают кипящую дисперсную систему, что вызывает выравнивание полей температур и концентраций кристаллизующейся массы. При этом, интенсивность действия паровой фазы увеличивается с увеличением содержания и дисперсности паровой фазы в дисперсной системе.

При условии медленного изменения температуры t_{mi} и t_{δ_i} , в условиях интенсивного перемешивания, значения концентраций C_{mi} , C_{δ_i} и $C_{кр_i}$ выравниваются, диффузионное сопротивление стремится к нулю и процесс кристаллизации переходит из диффузионной области в кинетическую. В этом случае уравнение переноса массы принимает вид

$$\frac{dG_{кр_i}}{dt} = 4\pi r_{кр_i}^2 \cdot \Delta C_i \cdot \beta_{0_i},$$

где $G_{кр_i}$ - масса i -го кристалла.

Линейная скорость роста (растворения) кристаллов определяется из уравнения

$$\frac{dr_{кр_i}}{dt} = \frac{1}{\rho_i} \cdot \Delta C_i \cdot \beta_{0_i},$$

Изменение линейного размера кристалла выражается уравнением

$$r_{кр_i} = r_{0кр_i} \pm \frac{1}{\rho_i} \cdot \Delta C_i \cdot \beta_{0_i} \cdot \tau. \quad (2)$$

Для кристаллов $i+1$ изменение линейного размера определяется по формуле

$$r_{кр_{(i+1)}} = r_{0кр_{(i+1)}} \pm \frac{1}{\rho_{i+1}} \cdot \Delta C_{i+1} \cdot \beta_{0_{i+1}} \cdot \tau. \quad (3)$$

Из уравнений (2) и (3) получим

$$r_{кр_i} - r_{0кр_i} = r_{кр_{(i+1)}} - r_{0кр_{(i+1)}}.$$

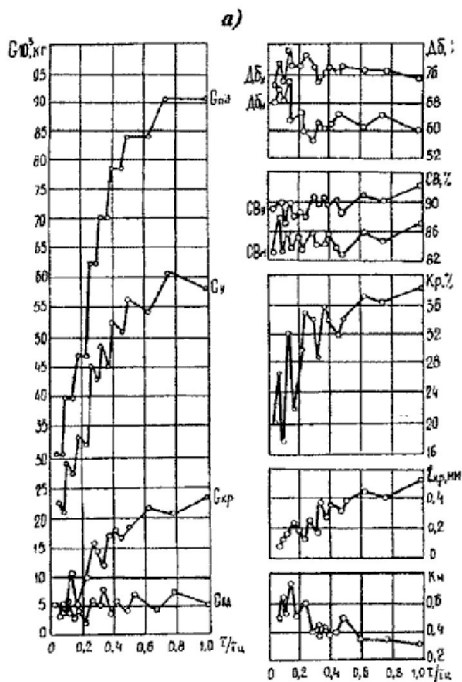
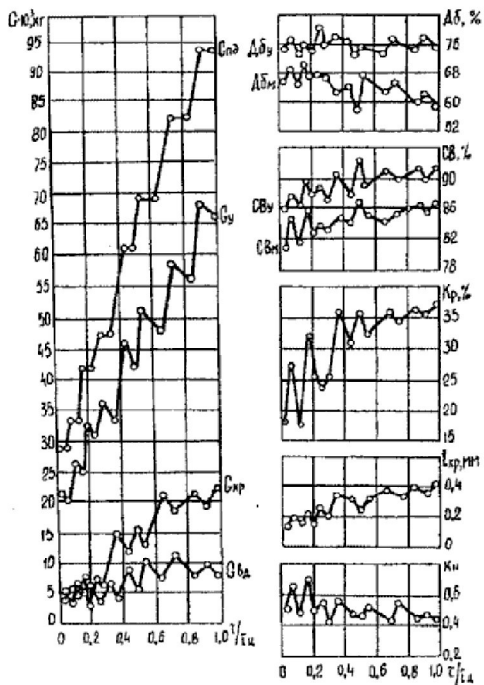


Рис. 3. Весовой график варки утфеля последнего продукта: а - без ввода водяного пара в утфель; б - с вводом водяного пара, ($P=0,20$ Мпа, $Q=200$ кг/час)

Откуда следует, что в кинетической области процесса кристаллизации линейная скорость роста кристаллов (или их растворения) не зависит от их размера и для кристаллов различных размеров имеет одинаковую величину. Следовательно, перевод процесса кристаллизации в кинетическую стадию, где наблюдается максимальная скорость роста (растворения) кристаллов, будет интенсифицировать этот процесс.

Достигнуть кинетической области процесса кристаллизации возможно за счет повышения интенсивности потока растворенного вещества к поверхности кристалла (во время роста) или от поверхности кристалла (во время растворения) и за счет выравнивания концентрации вещества во всем объеме. Влияя на эти факторы можно достигнуть интенсификации процесса массовой кристаллизации (или растворения). Такими методами интенсификации могут быть: дополнительный ввод пара в кристаллизующуюся дисперсную систему при помощи специальных устройств, колебания пересыщения межкристалльного раствора по определенному закону, перемешивание кристаллизующейся дисперсной системы различными способами, повышение скорости циркуляции системы.

Нами проведена экспериментальная проверка в промышленных условиях [5, 6] влияния дополнительного ввода водяного пара в кристаллизующийся в вакуум-аппарате утфель. Как свидетельствуют результаты этих исследований, введение дополнительно незначительного количества водяного пара порядка 2-3 % от общего паросодержания в кипящий утфель, ощутимо повышает скорость циркуляции утфеля и частоту его обмена у поверхности нагрева вакуум-аппарата (рис. 2), интенсифицирует процесс кристаллизации (рис. 3), уменьшает время активной работы аппарата на 15-25 %, улучшает гранулометрический состав кристаллов готового продукта (рис. 4).

Представленные теоретические и экспериментальные данные свидетельствуют о том, что паровая фаза оказывает значительное влияние на процесс кристаллизации веществ из растворов. Введение до-

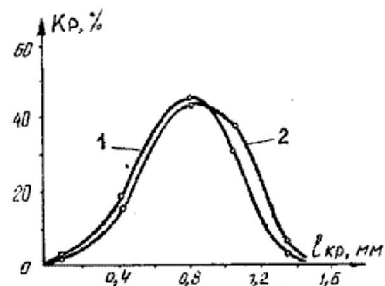


Рис. 4. Распределение кристаллов сахара на размерам при получении утфеля в вакуум-аппарате непрерывного действия: 1 - без ввода водяного пара в утфель; 2 - с вводом пара

полнительного количества паровой фазы в кристаллизующую дисперсную систему интенсифицирует процесс массовой кристаллизации из растворов, переводя его из диффузионной области в кинетическую.

Литература

1. Гулый И.С., МIRONЧУК В.Г. Кристаллизация /В кн: физико-химические процессы сахарного производства.- М.; Агропромиздат.- 1987, С. 184-216.
2. Бажал И.Г., Куриленко О.О. Переконденсация в дисперсных системах.- К.: Наукова думка, 1975.- 216 с.
3. МIRONЧУК В.Г., БИРЮКОВ И.В., БАЖАЛ И.Г. О взаимосвязи процессов рекристаллизации и рециркуляции при кристаллизации веществ из растворов /Тезисы республиканской н/т конференции.- Днепропетровск.- 1980.- С. 63-64.
4. Гаряжа В.Т., Артюхов Ю.Г., Калинин В.Р., ДИДУШКО Б.Г. Интенсификация процесса уваривания утфелей.- М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981.- 152 с.
5. Бажал И.Г., Гулый И.С., МIRONЧУК В.Г. и др. Интенсификация процесса рекристаллизации при варке утфеля непрерывным способом.- Пищевая промышленность: Межвед. тем. науч. сб.- к.: 1977.- № 1.- С. 31 -32.
6. МIRONЧУК В.Г. Исследование процессов рекристаллизации и рециркуляции при получении сахарных утфелей. Автореферат дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук.- К: КТИПП, 1980.- 23 с.