

ОБ УРАВНЕНИЯХ КИНЕТИКИ
ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
В УТФЕЛЬНЫХ ВАКУУМ-АППАРАТАХ
И КРИСТАЛЛИЗАТОРАХ

Основу математического выражения процессов кристаллизации в утфельных вакуум-аппаратах и кристаллизаторах составляют уравнения кинетики этих процессов, описывающие закономерности роста содержания кристаллов в утфеле. Переход от уравнений кинетики к уравнениям динамики или к математической модели данного процесса в этом случае связан с введением в уравнение кинетики входных и выходных переменных.

Уравнение кинетики для кристаллизации в утфельных вакуум-аппаратах, полученное в общем виде [7]

$$K_p = K_{p_{\max}} (1 - e^{-\frac{\tau}{\theta}}), \quad (1)$$

затем было уточнено и представлено в явной форме [8] —

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

- где K_p — текущее содержание кристаллов;
 $K_{p_{\max}}$ — максимальное количество кристаллов при полном истощении маточного раствора с понижением истинного пересыщения до единицы;
 θ — постоянная времени кристаллизации;
 τ — время;
 n — постоянная, зависящая от значения доброкачественности утфеля.

При выводе уравнения (1) использованы основные положения теории химической динамики Н. С. Акулова [1] и, в частности, уравнение, описывающее кинетику гомогенных реакций,

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{1}{\theta} \left(\alpha + \frac{d\alpha}{d\tau} \right) (1 - \alpha), \quad (3)$$

- где α — количество прореагировавшего вещества;
 θ — постоянная времени, равная времени, в течение которого система находится в состоянии неустойчивого равновесия.

Уравнение кинетики дает возможность аналитически объяснить процесс самовозбуждения реакций в нестабильной системе через некоторый период времени, в течение которого система находится в состоянии неустойчивого равновесия [1]. Подобное явление наблюдается и при исследовании процессов кристаллизации сахарозы и других веществ. М. Б. Ярмолинский, исследуя процесс кристаллообразования сахара из его водных растворов [10], в пяти опытах из двадцати двух опубликованных получил четко выраженный период неустойчивого равновесия, длившийся 9—12 мин. В работе [6], проведенной в Одесском государственном университете, исследовалось влияние перемешивания в период неустойчивого равновесия (латентный период) на распределение кристаллов по размерам и кинетику кристаллизации. При температуре 40°С ($\pm 0,5$) 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 [5]. Причем в зависимости от величины переохлаждения или коэффициента пересыщения период неустойчивого равновесия («время ожидания») изменялся от 400 до 20 сек.

Следует отметить, что наличие латентного периода характерно как для кристаллизующихся растворов сахарозы, так и для кристаллизации расплавов других веществ, не имеющих резко выраженной границы метастабильности. В этих случаях появляется так называемая промежуточная зона, в которой после достижения раствором заданного значения коэффициента пересыщения проходит определенное время (латентный период) до появления первого центра кристаллизации.

При переходе от уравнения (3) к уравнению, описывающему кинетику кристаллизации сахарозы в уфельных вакуум-аппаратах, следует учитывать: гетерогенность системы, отсутствие самопроизвольного зарождения центров кристаллизации и зарождение их под действием «затравки», переменный объем увариваемой массы.

Для гетерогенных реакций и фазовых превращений, протекающих на границе раздела фаз, Н. С. Акулов [1] предложил уравнение кинетики вида

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

где ν — фактор гомогенности, учитывающий влияние поверхности раздела фаз на скорость гетерогенной реакции.

Введение в уравнение кинетики фактора гомогенности ν 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 ν принимает свое максимальное значение, равное единице. Минимальное значение ν в первом приближении при малых α 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 — $(1 - \alpha)^\nu$.

Кристаллизация сахара в уфельных вакуум-аппаратах происходит при переменном объеме утфеля. Причем в этом случае движущей силой процесса является избыточное пересыщение, т. е. разность концентраций пересыщенного и насыщенного растворов $\Delta\Pi = \Pi - 1$. При правильном режиме подкачек избыточное пересыщение является величиной постоянной и не зависит от изменения границы раздела фаз, т. е. от изменения поверхности кристаллизации. Переходя к относительному количеству сахарозы, которое должно выпасть в кристаллическую фазу при заданном значении $\Delta\Pi$, получаем

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

Представляя это уравнение в виде

$$\frac{d\alpha}{1 - \alpha} = \frac{1}{\theta} d(\alpha^\nu \tau)$$

и интегрируя от 0 до τ и от 0 до α , получаем

$$\frac{\alpha^\nu \tau}{\theta} = -\ln(1 - \alpha)$$

или

$$\alpha = 1 - e^{-\frac{\alpha^\nu \tau}{\theta}}. \quad (5)$$

Если $\alpha = \frac{K_p}{K_{p\max}}$, то уравнение (5) примет вид

$$K_p = K_{p\max} \left[1 - e^{-\frac{\tau}{\theta} \left(\frac{K_p}{K_{p\max}} \right)^\nu} \right]. \quad (6)$$

Уравнение (6) адекватно уравнению (2), так как $\left(\frac{K_p}{K_{p_{\max}}}\right)^v$ пропорционально изменяющейся во времени поверхности кристаллизации, а последняя — величине τ^m , где m — постоянная процесса, причем $m + 1 \approx n$.

Уравнение (6), как и уравнение (2), описывает закономерности роста содержания кристаллов в утфеле. Однако согласно теории кристаллизации рост кристаллов является только второй стадией процесса и связан с его первой стадией — образованием кристаллических зародышей. Хотя между образованием центров кристаллизации и ростом кристаллов существует глубокое различие, тем не менее первая стадия процесса кристаллизации в значительной мере предопределяет характер и особенности развития второй стадии этого процесса. Аналитическое выражение взаимосвязанности обеих стадий процесса можно получить, если в уравнение (5) ввести значение относительного количества сахарозы, образовавшегося в результате процесса кристаллообразования, α_0 . 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 $\alpha = \alpha_0$.

В этом случае, интегрируя уравнение (4) от 0 до τ и от α_0 до α , получаем

$$\frac{\alpha^v \tau}{\theta} = - \ln \frac{1 - \alpha}{1 - \alpha_0}$$

или

$$\alpha = 1 - (1 - \alpha_0) e^{-\frac{\alpha^v \tau}{\theta}}$$

Переходя к абсолютным значениям содержания кристаллов в утфеле, получим

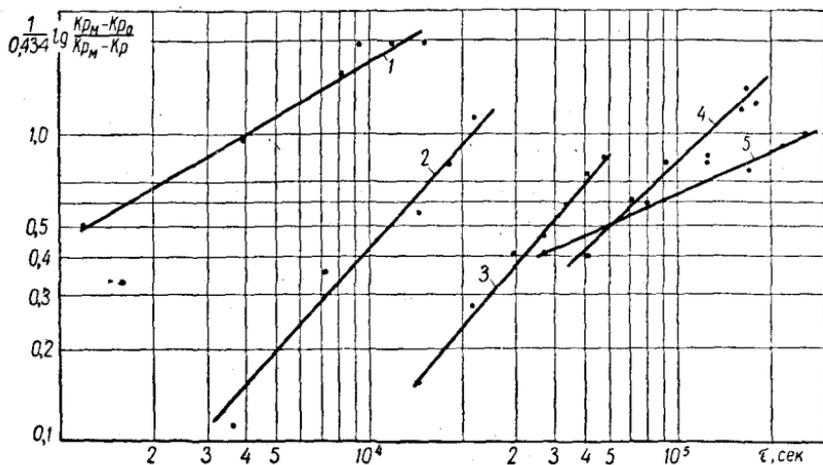
$$K_p = K_{p_{\max}} - (K_{p_{\max}} - K_{p_0}) e^{-\frac{\tau}{\theta} \left(\frac{K_p}{K_{p_{\max}}}\right)^v} \quad (7)$$

Аналогично для уравнения (2)

$$K_p = K_{p_{\max}} - (K_{p_{\max}} - K_{p_0}) e^{-\left(\frac{\tau}{\theta}\right)^n}, \quad (8)$$

где K_{p_0} — содержание кристаллов, полученное в результате процесса кристаллообразования.

Величина Kp_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 Kp_0 от этих переменных является актуальной проблемой, очень важной не только для решения уравнений (7) и (8), но и для нахождения граничных условий протекания процесса кристаллизации без выпадения вторичных кристаллов.



1 — опыт И. А. Белокопя ($ДБ_y = 100$; $t_y = 70 \div 35^\circ C$); 2 — опыт И. С. Гулого ($ДБ_y = 96$; $t_y = 65,6 \div 38,7^\circ C$); 3 — опыт Классена ($ДБ_y = 89,7$; $t_y = 79 \div 71^\circ C$); 4 — опыт Н. Я. Ямпольского ($ДБ_y = 82,2$; $t_y = 77 \div 43^\circ C$); 5 — опыт Г. С. Бенина ($ДБ_y = 80,3$; $t_y = 85 \div 45^\circ C$).

Если образование кристаллов производится не с помощью затравки сахарной пудры, а введением в пересыщенный раствор должного количества готовых кристаллизационных центров высокой дисперсности и равномерности, то значение Kp_0 будет определяться массовым содержанием маточного кристалла. Для процессов, проходящих в кристаллизаторах, Kp_0 эквивалентно начальному содержанию кристаллов в утфеле, поступившем в кристаллизатор из вакуум-аппарата.

Для подтверждения вышесказанного была проведена обработка опытных данных (см. рисунок) ряда исследователей [2, 3, 4, 9] по известной методике в координатах

$$\lg \left[\frac{1}{0,434} \lg \frac{K_{p_{\max}} - K_{p_0}}{K_{p_{\max}} - K_p} \right] - \lg \tau.$$

Уравнения (7) и (8) после двойного логарифмирования

$$\lg \left[\frac{1}{0,434} \lg \frac{K_{p_{\max}} - K_{p_0}}{K_{p_{\max}} - K_p} \right] = \lg \tau - \lg \theta - \nu \lg \frac{K_p}{K_{p_{\max}}}; \quad (9)$$

$$\lg \left[\frac{1}{0,434} \lg \frac{K_{p_{\max}} - K_{p_0}}{K_{p_{\max}} - K_p} \right] = n \lg \tau - n \lg \theta \quad (10)$$

являются в принятых координатах уравнениями прямой линии. Из рисунка видно, что опытные точки вполне удовлетворительно располагаются вдоль прямых линий, отвечающих этим уравнениям. Различный наклон прямых и смещение их вдоль оси абсцисс можно предположительно объяснить тем, что для обработки были приняты опытные данные, полученные при различных режимных условиях, а также тем, что размерность по оси абсцисс взята в абсолютных единицах.

Выше была доказана адекватность уравнений (2) и (6), а следовательно, и уравнений (7) и (8).

Следует отметить некоторое различие в физическом смысле значений постоянных времени в обоих уравнениях. Согласно [8] θ в уравнении (2) является временем, в течение которого текущее значение весового содержания кристаллов в утфеле достигает 63,2% от $K_{p_{\max}}$. В уравнении (8) смысловое значение θ несколько изменилось, так как при $\tau = \theta$

$$K_p = 0,632 K_{p_{\max}} + 0,368 K_{p_0}.$$

Уравнение (7) для случая, когда $\tau = \theta$, примет вид

$$K_p = K_{p_{\max}} - (K_{p_{\max}} - K_{p_0}) e^{-\left(\frac{K_p}{K_{p_{\max}}}\right)^\nu}$$

или

$$\frac{1}{0,434} \lg \frac{K_{p_{\max}} - K_{p_0}}{K_{p_{\max}} - K_p} = \left(\frac{K_p}{K_{p_{\max}}} \right)^\nu.$$

Таким образом, в уравнении (7) θ — время, в течение которого функция поверхности кристаллизации $\left(\frac{K_p}{K_{p_{\max}}}\right)^v$ достигнет значения

$$\frac{1}{0,434} \lg \frac{K_{p_{\max}} - K_{p_0}}{K_{p_{\max}} - K_p}.$$

Для нахождения аналитических зависимостей θ , n и $\left(\frac{K_p}{K_{p_{\max}}}\right)^v$ от переменных процесса и между собой необходимы дополнительные исследования.

Выводы

1. Получены уравнения кинетики, описывающие процессы кристаллизации сахара в вакуум-аппаратах и кристаллизаторах с охлаждением.
2. В уравнении кинетики введено значение начального содержания кристаллов K_{p_0} , при помощи которого можно рассматривать во взаимосвязи процессы кристаллообразования, кристаллизации в вакуум-аппаратах и кристаллизаторах с охлаждением.
3. В результате обобщения опытных данных показана общность уравнений, описывающих процессы кристаллизации сахара в вакуум-аппаратах и кристаллизаторах.

Литература

1. Акулов Н. С., Основы химической динамики, Изд-во МГУ, 1940.
2. Белоконь И. А. Критериальное уравнение кристаллизации, «Известия высших учебных заведений», «Пищевая технология», 1964, № 2.
3. Бенин Г. С., К вопросу о раскатах мешалок II продукта, Научные записки сахарной промышленности, т. 3, 83, 1926.
4. Вайсман М. Л., Попов В. Д., Гулый И. С., Рострипенко И. А., Исследование процессов теплообмена и кристаллизации в типовых кристаллизаторах, Труды ВНИИСП, вып. 12, 1964.
5. Данилов В. И., Строение и кристаллизация жидкости, Изд-во АН УССР, 1956.
6. Михневич Г. Л., Янчук Р. А., Исследование кинетики кристаллизации растворов сахарозы в латентном периоде, Сб. «Рост кристаллов», Изд-во АН СССР, т. III, 1961.
7. Попов В. Д., К вопросу о технологическом расчете вакуум-аппаратов, Труды КТИПП, вып. 19, 1958.
8. Скрипко И. С., Попов В. Д., Уравнение для расчета времени кристаллизации в вакуум-аппаратах, «Сахарная промышленность», 1963, № 11.
9. Ямпольский Н. Я., Об исследовании процесса кристаллизации утфеля II продукта, сваренного с пониженным содержанием сухих веществ, Труды КТИПП, вып. 15, 1955.
10. Ярмолинский М. Б., Исследование кристаллообразования сахара из его водных растворов, Труды ЦИНС, вып. 2, 1953.