

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАТЕМАТИЧЕСКИХ ОПИСАНИЙ СКОРОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ САХАРОЗЫ

М. А. КАРАГОДИН

Московский технологический институт пищевой промышленности

Поступило: 26 января 1986 г.

Представлено: проф. д-р. Р. Ластить

Abstract

Analysis have been made on the existing mathematical models of sugar crystallization process, advantages and disadvantages of existing models are discussed. On the basis of this evaluation it can be stated that it is necessary to create a new expression for sugar crystallization velocity, which more comprehensively reflects the influence of all the important parameters of the process. A new expression is described for sugar crystallization velocity in impure solutions, which can be used in engineering calculations.

Важнейшим параметром процесса кристаллизации является скорость роста кристаллов, так как от нее зависит не только производительность вакуум-аппаратов, но и качество утфеля, его цветность, потери сахара от разложения его, фильтрационные показатели, оказывающие решающее влияние на работу центрифуг.

Скорость роста кристаллов сахарозы при уваривании зависит от степени пересыщения раствора, его доброкачественности, температуры, вязкости, от конструктивных особенностей аппарата и других факторов.

В связи с необходимостью получения уточненного уравнения для $V_{кр}$ рассмотрим некоторые исследования вопроса определения скорости роста кристаллов.

Изучению скорости кристаллизации сахарозы посвящены работы целого ряда отечественных и зарубежных исследователей [1—12]. Для определения скорости роста кристаллов сахарозы использовались методы, связанные с непосредственными замерами массы кристаллов, и косвенные, основанные на определении убыли сахарозы из кристаллизующего раствора.

Изучая зависимость между скоростью роста кристаллов и диффузией, В. Г. Андреев предложил уравнение для оценки роста кристаллов [2]:

$$\frac{dM}{dt} = F_{кр} \cdot K_2(C - C_0), \quad (1)$$

где M — масса кристалла; τ — время; $F_{\text{кр}}$ — поверхность кристалла; K_2 — коэффициент; C_0 и C — концентрации насыщенного и перенасыщенного растворов.

В. Нернст предложил для оценки процесса кристаллизации соотношение

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{\mathcal{D}}{\delta} F_{\text{кр}}(C - C_0), \quad (2)$$

в котором вместо K_2 ввел отношение коэффициента диффузии \mathcal{D} к толщине диффузионного слоя δ , прилегающего к поверхности кристаллов [3].

Дальнейшие усовершенствования в диффузионную теорию были внесены А. Бертаулом и Ж. Т. Валентоном [1], предложившими уравнение:

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{\mathcal{D}}{\delta + \frac{\mathcal{D}}{K_\phi}} \cdot F_{\text{кр}}(C - C_0), \quad (3)$$

где K_ϕ — константа скорости отложения вещества на границе раздела фаз.

Если K_ϕ достаточно велика, то членом \mathcal{D}/K_ϕ пренебрегают, и уравнение (3) превращается в уравнение диффузии Фика (2). То, что K_ϕ действительно велика в случае кристаллизации сахарозы и не является отрицательной величиной в массопереносе, подтверждается опытами Б. Г. Савинова [4].

Интегрируя уравнение (2), получаем:

$$M_{\text{кр}} = \frac{\mathcal{D}(C - C_0)F_{\text{кр}} \cdot \tau}{\delta}, \quad (4)$$

где $M_{\text{кр}}$ — масса выкристаллизовавшейся сахарозы.

Подставляя $F_{\text{кр}} = 1$ и $\tau = 1$ в уравнение (4), получаем уравнение, используемое П. М. Силиным для описания скорости кристаллизации в расчете на единицу поверхности:

$$V_{\text{кр}} = \frac{\mathcal{D} \cdot (C - C_0)}{\delta}. \quad (5)$$

По А. Эйнштейну, коэффициент диффузии \mathcal{D} зависит от абсолютной температуры T_M и вязкости жидкой фазы η_M [5]:

$$\mathcal{D} = \frac{K_3 \cdot T_M}{\eta_M}, \quad (6)$$

где K_3 — некоторая постоянная величина, зависящая от природы диффундирующего вещества, поэтому уравнение (5) принимает следующий вид:

$$V_{\text{кр}} = \frac{K_3 \cdot T_M(C - C_0)}{\eta_M \delta}. \quad (7)$$

Основываясь на термодинамической теории роста кристаллов Гиббса-Фольмера и считая, что внедрение молекул кристаллизующегося вещества в кристаллическую решетку происходит на основе образования на гранях кристалла двухмерного зародыша, А. Е. Нильсен предложил уравнение для скорости линейного роста кристалла [8]:

$$A = \frac{dl}{d\tau} = d_1^2 \cdot \mathcal{D} \cdot (C - C_0), \quad (8)$$

где \mathcal{D} — коэффициент диффузии; d_1 — диаметр частицы, молекулы или иона; l — размер кристалла.

Кристаллизация органических веществ с ослабленным взаимодействием между сложными молекулами не может быть рассчитана по формуле (8). Но теория, лежащая в основе формулы, может быть использована для того, чтобы правильно поставить экспериментальные исследования.

Сложность определения толщины диффузионного слоя в промышленных условиях привела к поиску эмпирических уравнений скорости роста кристаллов сахарозы, удобных для расчета процессов промышленной кристаллизации и требующих наименьших экспериментальных работ по определению различных коэффициентов уравнения.

Расчетные формулы для описания размера кристалла и скорости линейного роста кристаллов были предложены Ю. Д. Котом [3]:

$$l = K_4(A - e^{-B\tau}); \quad (9)$$

$$V = \frac{dl}{d\tau} = K'_4 \cdot e^{B\tau}, \quad (10)$$

где K_4 и K'_4 — коэффициенты; τ — текущее время; l — размер кристалла; A и B — величины, зависящие от конструктивных характеристик аппарата и качества сиропа.

Неудобство этих формул заключается в необходимости пересчета коэффициентов A и B для разных аппаратов и изменяющихся по качеству сиропов.

С. Хилл предлагает рассчитывать скорость кристаллизации в зависимости от разности концентраций сахарозы в растворе, плотности межкристалльного раствора и концентрации несахаров [9]:

$$V = \frac{2K_5(C - C_0)}{\rho_M}, \quad (11)$$

где K_5 — функция содержания сахара в растворе, ρ_M — плотность межкристалльного раствора.

Формула (11) ограничена в своем использовании, так как не показывает связи с температурой и вязкостью раствора.

Уравнение, предложенное И. А. Кухаренко, связывает изменение скорости кристаллизации для чистых растворов со степенью пересыщения и температурой раствора [7]:

$$V_{\text{кр}} = 33,8(\Pi - 1)e^{-10,35/RT_M}. \quad (12)$$

Недостатком этого уравнения является то, что оно не учитывает влияния столь важных параметров, как вязкость и доброкачественность межкристалльного раствора.

Формула, предложенная К. Шпайдером [1], имеет вид:

$$V = \frac{0,003(\Pi - 1)^2}{CB_M - g^2 \cdot \eta_M}, \quad (13)$$

где CB_M — концентрация сухих веществ в растворе; g — постоянная. Данная формула не учитывает влияния $ДБ$ и t раствора.

Известно уравнение, рекомендованное Г. Жени [6]:

$$V_{\text{кр}} = \frac{0,00563[t_M - 89,6(\Pi - 1)]}{10^5(1 - ДБ_M)}. \quad (14)$$

Это уравнение учитывает влияние $ДБ$, Π и t_M , но не учитывает изменения вязкости в процессе кристаллизации, что ограничивает диапазон его применения.

В уравнении, предложенном С. Загородским, линейная скорость роста зависит от размера кристалла l и коэффициента торможения h , но не зависит от температуры и доброкачественности раствора [12]:

$$V = 4,25 \cdot l^{2/3}(C - C_0) \cdot h/\eta_M. \quad (15)$$

Известно также уравнение Вальтера [1]:

$$V = a(\Pi - b) \cdot 10^{-e \left(\frac{100 - ДБ_M}{ВД} \right)} \cdot \left(\frac{T_M}{e_1} \right)^{e_2} \cdot (1 \pm K_6 l), \quad (16)$$

где K_6 , a , b , c , e_1 , e_2 — константы; l — средневзвешенный размер кристалла.

Применение этого уравнения ограничено, так как оно не учитывает влияние вязкости на процесс.

Эмпирическое уравнение, базирующееся на формуле (12), было предложено В. Мауранди [7]:

$$V_{\text{кр}} = \frac{K_7 \cdot t_M}{\eta_M} \cdot \Delta C^{1.5}, \quad (17)$$

где $K_7 = 2,7 + 0,2(t_M - 20)$, а t_M и T_M — соответственно, температура в °С и °К.

При анализе этого уравнения оказалось, что оно недостаточно адекватно описывает реальные процессы кристаллизации технических растворов с низкой доброкачественностью.

Представляет определенный интерес уравнение, предложенное К. Вагнеровским [11]:

$$V_{\text{кр}} = \frac{K_B \cdot H_1 (\Pi - 1) T_M}{\eta_M^n}, \quad (18)$$

где H_1 — растворимость сахара в нечистых растворах; $n = 2,5 + 1$.

Это уравнение адекватно описывает процесс кристаллизации сахарозы при пониженной доброкачественности раствора. Уравнение, предложенное Э. Свободой [1], имеет вид:

$$V_{\text{кр}} = \frac{t_M}{\delta \eta_M} \left[\Delta C + \frac{t_M}{\delta \eta_M} K_2 \left(1 - K_3 \Delta C \frac{\delta \eta_M}{t_M} + 1 \right)^{1/2} \right], \quad (19)$$

где

$$\delta = 2,2 \cdot 10^{-5} [6 \cdot \eta_M \cdot l(\rho_{\text{кр}} \cdot v)^{1/2}]. \quad (20)$$

В Московском технологическом институте пищевой промышленности были проведены исследования по уточнению уравнения скорости кристаллизации сахарозы. В основу уточненной зависимости легло уравнение П. Силина [1].

Для описания скорости роста кристаллов в чистых растворах Силин использовал зависимость, основанную на уравнении Фика [1]. В упрощенном виде эта зависимость имеет вид:

$$V_{\text{кр}} = \frac{K_V \cdot t_Y (\Pi - 1)}{\eta_M}. \quad (21)$$

Уравнение П. М. Силина хорошо описывает влияние основных параметров на процесс кристаллизации. Чтобы применить его для нечистых растворов, требуется определить зависимость скорости кристаллизации от доброкачественности путем введения в уравнение для $V_{\text{кр}}$ коэффициента скорости $K_V = \varphi(ДБ)$, отражающего влияние $ДБ_M$ на скорость роста сахарозы.

При получении расчетного уравнения для K_V нами были использованы данные Нахмановича и Зеликмана, которые приведены в работе [14]. На основании этих данных была получена таблица значений K_V в зависимости от $ДБ_M$ и $П$ (табл. 1),

где
$$K_V = \frac{V_{кр} \cdot \eta_M}{t_Y \cdot (P - 1)} \quad (22)$$

При этом использовалось полученное нами уравнение для вязкости межкристального раствора [1].

Таблица 1

| $ДБ_M$, % | Значения коэффициента скорости при 70 °С и пересыщении | | |
|---------------|---|------|------|
| | 1,03 | 1,09 | 1,12 |
| 100 | 547 | 892 | 1324 |
| 92 | 396 | 698 | 731 |
| 80 | 295 | 343 | 374 |

Аппроксимация этих данных методом регрессивного анализа на ЭВМ ОДРА 1206 позволила получить уравнение зависимости K_V от $ДБ_M$ и $(P - 1)$, имеющее следующий вид:

$$K_V = -550 + 10,5 ДБ_M - 190000(P - 1)^2 + 2450 ДБ_M(P - 1)^2. \quad (23)$$

Корреляционное отношение равно 0,992, область применения характеризуется значениями

$$1,0 < P < 1,15; \quad 75\% < ДБ_M < 100\%; \quad 60^\circ < t_Y < 90^\circ \text{С}.$$

Экспериментальную проверку полученного уравнения осуществляли при уваривании утфеля I продукта на лабораторной эбулиометрической установке (рис. 1). В процессе уваривания определяли доброкачественность межкристального раствора и степень пересыщения (на основании относительного эбулиометрического критерия). Методом микрофотографирования определяли изменение среднего размера кристаллов во времени, после чего были рассчитаны значения скорости кристаллизации сахарозы. При тех же условиях проведен расчет процесса уваривания утфеля I продукта на математической модели процесса. Данные сравнения расчетных значений $V_{кр}$ с экспериментальными представлены. Среднеквадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышало 2–4%. Это указывает на возможность применения

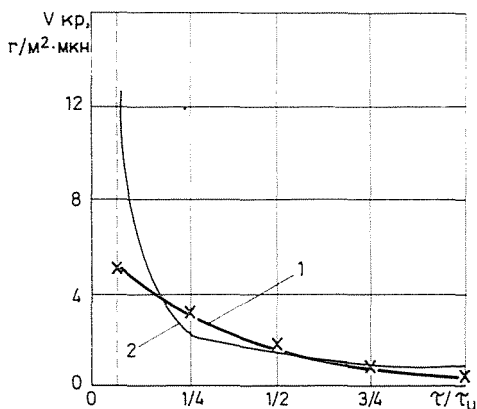


Рис. 1. Изменение скорости кристаллизации сахарозы в течение уваривания утфеля I: 1 — уваривание на лабораторном вакуум-аппарате, 2 — данные, рассчитанные по модели

уравнения для $V_{кр}$ (22) при моделировании процесса уваривания сахарных утфелей.

Таким образом, на основании изучения мировых достижений в области кристаллизации сахарозы предложено уравнение скорости роста кристаллов, которое может быть использовано при инженерных расчетах промышленной кристаллизации сахара.

Заключение

Представлены результаты анализа существующих в настоящее время математических описаний процесса кристаллизации сахарозы. Показаны достоинства и недостатки существующих математических описаний. Показана необходимость получения уточненного уравнения скорости кристаллизации, более полно учитывающей взаимосвязь переменных параметров процесса. Предложено новое уравнение, позволяющее описывать процесс кристаллизации сахарозы в нечистых растворах, которое может быть использовано при инженерных расчетах процесса кристаллизации сахара.

Литература

1. КАРАГОДИН, М. А.: Совершенствование процесса уваривания сахарных утфелей в периодически действующих вакуум-аппаратах. — Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, МТИП 1983.

2. АНДРЕЕВ, И. И.: Скорость роста и растворение кристаллов. Журнал русского физико-химического общества 40. 397. 1908.
3. КОТ, Ю. Д.: Развитие техники и основные направления интенсификации процессов уваривания, кристаллизации утфелей. Труды ВНИИСП, Вып. XXI. 3—14, 1974.
4. САПРОНОВ, А. Р.—БОБРОВНИК, Л. Д.—САХАР, М.: Легкая и пищевая промышленность. 450, 1967.
5. СИЛИН, П. М.: Технология сахара. Москва, Пищевая промышленность, 1967. p. 450.
6. GENIE, G.: Theoretical questions of boiling process. Zeitschrift für die Zuckerindustrie VII. 52—59, 1962.
7. MAURANDI, V.: Teoria e pratica della cettura di sughi. Industria Saccaribera Italiana 64. 116—124. 1972.
8. NIELSEN, A. E.: Kinetics of Precipitation. Pergamon Press, London, 1964. p. 180.
9. HILL, S.: Mathematical analysis of a continuous sugar crystallizer. Sucrierie Belge 92 (2) 57—53. 1974.
10. STENCL, R.—КУČЕРА, В.: Kontinualni výroba cukrovin. 1. Modelovani procesu krystalizace saccharozy v kontinualnim zrnici. Listy Cukrovarnickè 96 (12) 275—282. 1980.
11. WAGNEROWSKI, K.—DOMBROWSKI, E.: Wplyw stopnia odwyrowania maczek na zabarwienie cukru. Gazeta Cukrownicza 1967 (3) 239—262.
12. ZAGRODSKI, S.: Matematyczny model szybkości krystalizacji sacharozы. Gazeta Cukrownicza 1981 (2) 29.
13. НАХМАНОВИЧ, М. И.—ЗЕЛИКМАН, И. Ф.: К вопросу об определении скорости кристаллизации. Научные записки по сахарной промышленности. Киев, VI. 1—4. 1928.

МИХАИЛ А. КАРАГОДИН Московский Институт Пищевой Промышленности МОСКВА, Волоколамское шоссе 11.