

УДК 532.5: 664.1

Анализ процесса кристаллизации сахарозы в условиях переменной диффузии

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет технологий и управления имени К. Г. Разумовского (ПКУ)»

Е. В. Семенов, А. А. Славянский, В. А. Грибкова

КОРРЕСПОНДЕНЦИЯ:

Грибкова Вера Анатольевна
Адрес: 109004, г. Москва,
ул. Земляной Вал, д. 73
E-mail: vera_gribkova@list.ru

ЗАЯВЛЕНИЕ О ДОСТУПНОСТИ ДАННЫХ:

данные текущего исследования доступны по запросу у корреспондирующего автора.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ:

Семенов, Е. В., Славянский, А. А., & Грибкова, В. А. (2022). Анализ процесса кристаллизации сахарозы в условиях переменной диффузии. *Хранение и переработка сельхозсырья*, (4), 40–51. <https://doi.org/10.36107/spfp.2022.394>

ПОСТУПИЛА: 08.08.2022

ПРИНЯТА: 29.08.2022

ОПУБЛИКОВАНА: 14.10.2022

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ:

авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.



АННОТАЦИЯ

Введение. В настоящее время в сахарной и крахмалопаточной промышленности при аналитическом и численном анализе процесса кристаллизации обычно используют допущения об изотермическом характере процесса, постоянстве коэффициента диффузии в растворе и др. В то же время обычно в теоретических исследованиях основанный на реологическом и кинетическом законах Фика аналитический инструмент количественного анализа процесса кристаллизации сахарозы базируется на предполагаемом постоянном по величине коэффициента диффузии. Однако проведенные рядом ученых опыты выявили быстрое снижение данного показателя при обессахаривании межкристалльного раствора в процессе кристаллизации сахарозы вместе с убыванием значения концентрации раствора, что снижает достоверность полученных на основе теории результатов расчета эффективности процесса, если в этих условиях игнорируется динамика изменения коэффициента диффузии. Отсюда вытекает актуальность и целесообразность постановки цели и задачи, решаемой в данной работе.

Цель. В данном исследовании авторами разрабатывается и численно проверяется схема расчета размера кристаллов и массы получаемого продукта в зависимости от времени кристаллизации с учетом динамики изменения коэффициента диффузии по содержанию сухого вещества в межкристалльном растворе в течение всего процесса.

Материалы и методы. Теоретический эксперимент представленный в работе подтвержден экспериментальными данными, отражающими особенности кристаллообразования сахарозы в вакуум-аппарате.

Результаты. Выявлено согласие полученных результатов моделирования исследуемого процесса с физическим смыслом поставленной задачи, количественный анализ коррелированный с учетом фактора зависимости коэффициента диффузии от массового содержания сахарозы в растворе.

Выводы. В данной работе с учетом фактора зависимости характеризующего интенсивность молекулярного массопереноса коэффициента диффузии обоснована постановка задачи, аналитическая формализация и численный расчет, проверка адекватности полученных теоретических результатов опытным наблюдениям и физическому смыслу предмета исследования, применение полученных расчетных зависимостей для оценки эффективности работы вакуум-аппарата.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

процесс кристаллизации, коэффициент диффузии, моделирование процесса, вакуум-аппарат, пересыщение раствора, уфель, сахаросодержащий раствор, скопление частиц

Analysis of Sucrose Crystallization Process under Conditions of Variable Diffusion

Moscow State University of Technologies and Management named after K. G. Razumovsky (PKU)

Evgeny V. Semenov, Anatoly A. Slavyansky, Vera A. Gribkova

CORRESPONDENCE:

Vera A. Gribkova

73, Zemlyanoy Val, Moscow, 109004, Russian Federation
E-mail: vera_gribkova@list.ru

FOR CITATIONS:

Semenov, E. V., Slavyanskiy, A. A., & Gribkova V. A. (2022). Analysis of Sucrose Crystallization Process under Conditions of Variable Diffusion. *Storage and processing of Farm Products*, (4), 40–51. <https://doi.org/10.36107/spfp.2022.394>

RECEIVED: 08.08.2022

ACCEPTED: 29.08.2022

PUBLISHED: 14.10.2022

DECLARATION OF COMPETING

INTEREST: none declared.



ABSTRACT

Background. Currently, in the sugar and starch industry, the analytical and numerical analysis of the crystallization process usually uses assumptions about the isothermal nature of the process, the constancy of the diffusion coefficient in solution, etc. At the same time, usually in theoretical studies, the analytical tools based on the rheological and kinetic laws of physics for the quantitative analysis of the sucrose crystallization process are based on the assumed constant value of the diffusion coefficient. However, experiments conducted by a number of scientists revealed a rapid decrease in this indicator during desaccharification of the intercrystal solution during the crystallization of sucrose, along with a decrease in the concentration of the solution, which reduces the reliability of the results obtained on the basis of the theory of calculating the efficiency of the process, if the dynamics of the diffusion coefficient change is ignored under these conditions. This implies the relevance and expediency of setting the goal and task to be solved in this work.

Purpose. In this study, the authors develop and numerically verify a scheme for calculating the size of crystals and the mass of the resulting product depending on the crystallization time, taking into account the dynamics of the diffusion coefficient change in the dry matter content in the intercrystal solution during the entire process.

Materials and methods. The theoretical experiment presented in the paper is confirmed by experimental data reflecting the features of sucrose crystallization in a vacuum apparatus.

Results. The agreement of the obtained simulation results of the process under study with the physical meaning of the task was revealed, the quantitative analysis correlated with the factor of dependence of the diffusion coefficient on the mass content of sucrose in the solution.

Conclusions. In this paper, taking into account the dependence factor characterizing the intensity of molecular mass transfer of the diffusion coefficient, the formulation of the problem, analytical formalization and numerical calculation, verification of the adequacy of the obtained theoretical results to experimental observations and the physical meaning of the subject of the study, the use of the obtained calculated dependencies to evaluate the efficiency of the vacuum apparatus are justified.

KEYWORDS

crystallization process, diffusion coefficient, process modeling, vacuum apparatus, supersaturation of the solution, wafer, sugar-containing solution, accumulation of particles

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что рост кристалла является важнейшим показателем процесса уваривания утфеля, поскольку от размера кристалла зависит производительность кристаллизатора, качество утфеля, его цветность, потери сахара от разложения и влияющие на работу центрифуг фильтрационные показатели данной машины. В свою очередь, рост кристаллов зависит от доброкачественности пересыщения, вязкости, температуры раствора, от конструктивных особенностей перемешивающего устройства аппарата и др.

В сахарном производстве в качестве кристаллизатора используется включающий взвешенную в воде субстанцию из сахарозы и несахаров жидкостный раствор (утфель), где вода выступает в связанном с молекулами этой субстанции (гидратированном), а также в свободном виде.

При определенном (метастабильном) режиме свободная жидкостная фаза раствора, как условно однородная жидкость, способна претерпевать фазовое превращение в гетерогенную жидкостную систему, когда частицы взвеси или специальным образом элементы приготовленной и интродуцированной в рабочий объем кристаллизатора затравки становятся центрами процесса кристаллизации сахарозы. В результате чего в кристаллизаторе инициируется процесс образования целевого продукта — сахара-песка, с выпадением этого продукта в осадок.

В настоящее время при аналитическом и численном анализе процесса кристаллизации во многих случаях используются допущения об изотермическом характере процесса, постоянстве коэффициента диффузии в растворе и др. Однако в реальных условиях при проведении этого процесса в результате обессахаривания раствора коэффициент диффузии изменяется в зависимости от концентрации сухого вещества в межкристалльном растворе.

Поэтому, учитывая, что исследования процесса кристаллизации сахарозы чаще всего базируются на постоянном по величине коэффициенте диффузии, то данное допущение приводит к снижению достоверности полученных на основе теории результатов расчета эффективности процесса кристаллизации. Откуда следует заключе-

ние об актуальности и целесообразности постановки и количественном анализе имитационного моделирования протекания исследуемого процесса, принимая во внимание зависимость коэффициента диффузии от массового содержания сахарозы в растворе.

С этой целью в данном исследовании, с учетом динамики изменения коэффициента диффузии по содержанию сухого вещества в межкристалльном растворе, предлагается алгоритм расчета по времени размера кристаллов и массоотдачи раствора при проведении процесса кристаллизации. С учетом фактора зависимости характеризующего интенсивность молекулярного массопереноса коэффициента диффузии обоснована постановка задачи, аналитическая формализация и численный расчет, реализована проверка на адекватность полученных теоретических результатов опытным наблюдениям и физическому смыслу исследуемой проблемы, предложено применение полученных расчетных зависимостей для оценки эффективности работы вакуум-аппарата.

Теоретические и прикладные вопросы генезиса и кинетики консолидации твердой фазы в растворах служат предметом пристального внимания в самых разнообразных областях науки и техники, как в нашей стране, так и за рубежом (металлургическая, химическая, пищевая и др. отрасли промышленности). В том числе, аналогичная ситуация отмечается в сахарной и крахмалопаточной промышленности (Сапронов, 1999; Семенов, 2021; Громовский, 2008; Каганов, 1968; Хворова, 2008; Хворова, 2008; Будак, 1956; Mantovani, 1991; Grimsey, 1994).

Сапроновым А.Р., в плане освещения основ теории кристаллизации сахарозы, рассмотрены такие влияющие на этот процесс вопросы как зависимость коэффициента насыщения от отношения несахар : вода; растворимости сахарозы в насыщенных и пересыщенных водных растворах как функции температуры; параметрическая по температуре зависимость вязкости растворов сахарозы от коэффициента пересыщения; зависимость вязкости насыщенных сиропов от температуры и чистоты растворов и др.

Громковским А.И. с соавторами дано обоснование оптимальности проведения режима уваривания утфеля I кристаллизации. По их мнению тради-

ционная, предусматривающая использование для заводки кристаллов сахарную пудру технология кристаллизации сахарозы, устарела. Утверждается, что дозирование сахарной пудры имеет второстепенное значение, так как пудра является только инициатором кристаллообразования, и количество введенных кристаллов значительно увеличивается от начала к концу процесса кристаллизации. В современных технологиях кристаллизации сахарозы для создания пересыщения и роста кристаллов нужно проводить дозировку затравочных материалов с учетом удельного, приходящегося на единицу массы готового утфеля, количества кристаллов (Громовский, 2008).

Кагановым И.Н. экспериментальным путем исследован ряд вопросов по проблематике кристаллизации сахарозы (Каганов, 1968). А именно, этим ученым установлены: зависимости коэффициента диффузии межкристалльного раствора от температуры и содержания сухих веществ в сахаросодержащем растворе, зависимость удельной скорости роста кристалла от коэффициента диффузии. Что имеет важное значение для выявления закономерностей кристаллизации сахарозы как физико-химического процесса, и активно используется многими авторами при имитационном моделировании процесса конденсации твердой фазы в растворах (Мойсеяк М.Б., Семенов Е.В., Славянский А.А. и др.).

Хворовой Л.С., совместно с Коваленко В.А., на базе введенного этими авторами опытным путем кинетического показателя процесса — кристалло-химического коэффициента диффузии, при теоретическом моделировании исследованы вопросы кинетики кристаллизации глюкозы (Хворова & Коваленок, 2008).

Будаком Б.М. и соавт., наряду с другими фундаментальными задачами математической физики, уделяется внимание и играющему ключевую роль в теоретических проблемах кристаллообразования в сахарном производстве фактору, а именно, формализации краевой задаче для дифференциального уравнения параболического типа (Будак, 1956).

Как и Громковский А.И. с соавторами, роль затравки в процессе кристаллизации сахарозы исследовал Grimsey I.M. (Grimsey, 1994). Mantovani разрабатывал расчетную модель роста кристаллов в сахаросодержащем растворе (Mantovani, 1991).

С теоретической точки зрения современных представлений расчеты кинетики кристаллизации сахарозы основывают на процессе диффузии молекул сахарозы, движущей силой которой является разница концентрации сахарозы в различных областях межкристалльного раствора (Сапронов, 1999; Зубченко, 1968; Славянский, 1988; Lu, 2017).

Зубченко А.В., с соавторами отмечали, что с их точки зрения движущей силой кинетики кристаллизации сахарозы служит разница концентрации сахарозы в различных областях межкристалльного раствора, а образование зародышей новой фазы развивается во времени, являясь нестационарным процессом. Под действием тепловых флуктуаций в каждый момент времени зародыши изменяются по размерам, причем не все, а лишь достигшие определенной величины зародыши, которые становятся центрами кристаллизации. При этом часть из них может потерять по одной или две молекулы, переходя в более низкий размерный класс. Поэтому авторы считают, что фактическая скорость образования центров новой фазы будет меньше, чем теоретически вычисленная (Зубченко, 1968).

Lu исследовал влияние, вследствие теплового фазового перехода, дисперсного состава сахарозы на ее поведение в сахаросодержащем растворе (Lu, 2017).

В соответствии с этим положением на основе закона сохранения массы и кинетического соотношения Фика проблему определения концентрации сахарозы в вакуум-аппарате в определенный период времени приравнивают к решению уравнения нестационарной диффузии частицы в определенном объеме раствора, прилегающем к частице, при принятии условий изотермичности протекания процесса и при сохранении постоянства коэффициента диффузии (Семенов, 2021; Громовский, 2008; Bogdanova, 2022; Харин, 1965).

В статье Семенова Е.В. и соавт., в отличие от известных аналогов, дано обоснование и количественный анализ кинетики процесса кристаллизации сахарозы с учетом особенностей формы кристалла и диффузионных свойств раствора (Семенов, 2021). В статье Богдановой Е.В. и др. изучена энергия активации в системе сахароза-вода с различным содержанием воды (Bogdanova, 2022).

Этими авторами была дана оценка энергии активации энталпийной релаксации в системе сахара-вода, причем выяснено, что вода уменьшает энергию активации процесса релаксации в сахарозе.

Статья Харина С.Е. и др. посвящена анализу физико-химических особенностей кинетики фазовых переходов в пересыщенных растворах сахарозы (Харин, 1965). В сахарном и других смежных производствах в качестве кристаллизатора используют вакуум-аппарат, в котором рабочим телом является жидкостный раствор взвешенной в воде субстанции — сахарозы, несхаров или других веществ, а вода в растворе находится в связанном с молекулами этих веществ гидратированном или свободном виде. При определенном критическом (метастабильном) режиме жидкостный раствор в вакуум-аппарате, как гомогенная (условно) жидкость, претерпевает обусловленное пересыщением раствора фазовое превращение в гетерогенную жидкостную систему, в которой частицы взвеси или элементы затравки выступают в качестве центров кристаллизации. Ориентированный к центрам кристаллизации молекулярный поток согласно закону сохранения энергии, конденсируясь на поверхности центров кристаллизации, затормаживается до нулевого значения кинетической энергии, что приводит к выделению адекватному по величине, сопровождающейся резким повышением в окрестности центров кристаллизации температуры, количеству внутренней энергии (теплоты). То есть наряду с инициацией явления отвердевания (кристаллизации) в растворе фазовым с физической точки зрения имеет место другое фазовое явление, а именно, переход механической энергии — в теплоту. В этом состоят особенности протекания процесс кристаллизации в вакуум-аппарате, которые необходимо учитывать при количественное моделировании этого процесса.

Объектом количественного анализа данной статьи служит обогащенное элементами затравочного материала скопление полидисперсных частиц в пересыщенном растворе сахарного утфеля вакуум-аппарата. Предметом исследования является количественное моделирование процесса кристаллизации в рабочем объеме вакуум-аппарата. В отличие от известных аналогов, где проблема конденсации молекул сахарозы на центры кристаллизации рассматривается в условиях стационарного значения коэффициента диффузии, эта

проблема исследуется как вызванная изменением концентрации дисперсной системы задача молекулярного переноса с зависящим от объемной концентрации сахарозы коэффициент диффузии в растворе. Для исследования кинетики процесса кристаллизации этой системы сформулированы научные положения и физико-математическая модель задачи, решение ее на базе выбранного закона коэффициента диффузии, численное моделирование исследуемой проблемы, проверка на адекватность полученных теоретических результатов физическому смыслу и опытным наблюдениям.

Теоретическое обоснование

В производственном процессе кристаллизации согласно технологическим документам температура в вакуум-аппарате только приблизительно стационарна, а вот коэффициент диффузии в течении протекания процесса кристаллизации из-за изменения содержания сухих веществ в межкристальном растворе может значительно меняться.

Для подтверждения данного факта рядом исследователей были проведены измерения коэффициента диффузии в широком диапазоне концентраций сухих веществ (от 10 до 65 %) и интервала температур (от 20 до 70 °С), результаты которых позволили выразить зависимость коэффициента диффузии от концентрации в виде линейной функции

$$D(c) = -ac + b, \quad (1)$$

где c — концентрация сухих веществ; a и b — константы для определенной температуры.

В данном исследовании авторами была выбрана конечная температура межкристального раствора 70 °С (Каганов, 1968), в этом случае уравнение (1) будет иметь вид

$$D(c) = -12,5c + 15,28. \quad (2)$$

Из анализа данных, представленных И.Н. Кагановым (Каганов, 1968) и уравнения (1) вытекает, что коэффициент диффузии D по мере увеличения температуры уменьшается в соответствии с содержанием в межкристальном растворе сахарозы (в мольных долях) и сухих веществ с увеличением скорости (c увеличивается) и значения D (b растет),

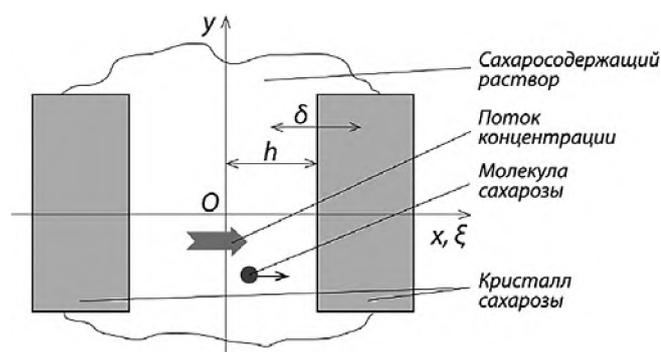


Рисунок 1
Геометрическая модель процесса кристаллизации сахарозы

что не противоречит общему физическому смыслу процесса кристаллизации.

Упомянутая выше модель процесса кристаллизации сахарозы (Рисунок 1) предполагает следующие исходные данные: образовавшиеся кристаллы сахарозы стандартной формы вытянутого параллелепипеда имеют примерно одинаковые геометрические параметры, центры кристаллизации в растворе распределены равномерно по всему объему и концентрация сахарозы в исходном межкристалльном растворе одинакова по всему объему вакуум-аппарата (Семенов, 2003; Славянский, 1988; Frenzel, 2020; Verma, 2021). При условии принятия всех вышеперечисленных приближений в качестве рабочей геометрической модели процесса кристаллизации сахарозы можно использовать полупространство $0 \leq x \leq h$, окружающее частицу, ограниченное плоскостью $x = 0$, к которому из области $0 \leq x \leq h$, (где $2h$ — расстояние между пробными частицами) происходит диффузия молекулы сахарозы (Рисунок 1). Причем h связано с размером δ кристалла и объемной концентрацией ω твердого в обрабатываемой суспензии соотношением

$$h = \delta / \omega^{1/3}. \quad (3)$$

В этом случае для определения увеличения массы растущего кристалла применяют кинетическое уравнение диффузии (Будак, 1956)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right], \quad 0 \leq x \leq h, \quad 0 < t < \infty, \quad (4)$$

где t — время, x — координата, D — коэффициент диффузии (2), рассчитывается по (3).

При условии, что исходный раствор сахарозы находится в состоянии пересыщения (c_{II}), то при решении уравнения (4) принимают начальное условие

$$c(x, 0) = c_{II} = \text{const}, \quad 0 \leq x \leq h \quad (5)$$

и, так как с течением времени в пограничной зоне растущего кристалла раствор сахарозы становится насыщенным (c_{II}), при этом в точке O (т.е. ровно посередине между двумя соседними кристаллами) концентрация сахарозы становится максимальной, в этом случае в качестве граничных условий выбирают

$$c(h, t) = c_{II}, \quad \frac{\partial c(0, t)}{\partial x} = 0, \quad 0 < t < \infty. \quad (6)$$

Вследствие этого поставленную краевую задачу приводят к решению нелинейного дифференциального уравнения (4) с начальным (5) и граничным (6) условиями.

В соответствии с общепринятой методологией граничные условия (6) можно преобразовать вводя переменную величину — приведенную концентрацию раствора (c') (Будак, 1956)

$$c = c' + c_{II}, \quad (7)$$

в результате чего граничные условия (5) становятся однородными по переменной c' :

$$c'(h, t) = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial c(0, t)}{\partial x} = 0, \quad 0 < t < \infty. \quad (9)$$

В свою очередь, начальное условие (5) принимает вид

$$c'(x, 0) = \Delta c, \quad 0 \leq x \leq h, \quad (10)$$

где $\Delta c = c_{II} - c_{II} > 0$ — разность концентраций в начальный период времени.

При этом уравнение (3) по переменной c' вследствие (7) сохраняет свой вид

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D' \frac{\partial c'}{\partial x} \right), \quad (11)$$

где $D' = D(c')$.

Так как, решение (8)–(11) в аналитическом виде невозможно, это решение в дальнейшем реализуют используя метод осреднения.

С этой целью, предварительно, с небольшой погрешностью, начальное условие (10) заменяют его осредненным по прилегающей к кристаллу области $x \in (0, h)$ значением

$$\frac{1}{h} \int_0^h c'(x, 0) dx = \Delta c. \quad (12)$$

Следуя принятому способу решения поставленной задачи и интегрируя (11) по области $0 \leq x \leq h$, приходят к интегральному соотношению

$$\frac{d}{dt} \int_0^h c'(x, t) dx = D(c') \left(\frac{\partial c'}{\partial x} \right)_{x=h} - D(c') \left(\frac{\partial c'}{\partial x} \right)_{x=0}. \quad (13)$$

Вследствие граничного условия (9) выражение (13) упрощается, при

$$\frac{d}{dt} \int_0^h c'(x, t) dx = D(c') \left(\frac{\partial c_n}{\partial x} \right)_{x=h}. \quad (14)$$

Далее искомую функцию $c'(x, t)$ разыскивают в виде

$$c'(x, t) = \varphi(t)x^2 + M(t)x + N(t). \quad (15)$$

Поэтому

$$\frac{\partial c'}{\partial x} = 2\varphi(t)x + M(t). \quad (16)$$

Подставляя (16) в (9), получают $M(t) = 0$.

В свою очередь, согласно (8), (15)

$$N(t) = -\varphi(t)h^2.$$

В результате чего функцию c' преобразуют к виду

$$c'(x, t) = \varphi(t)(x^2 - h^2). \quad (17)$$

Кроме того, вследствие (16)

$$\left(\frac{\partial c'}{\partial x} \right)_{x=h} = 2\varphi(t)x.$$

Поэтому выражение (14) принимает форму

$$\frac{d}{dt} \int_0^h c'(x, t) dx = D(c'_h) \varphi(t)h. \quad (18)$$

Подставляя (16) в (18), имеют

$$\frac{d\varphi}{dt} \int_0^h (x^2 - h^2) dx = 2D(c'_h) \varphi(t)h$$

Откуда получают дифференциальное уравнение по φ

$$\frac{d\varphi}{dt} = -3D(c'_h)\varphi/h^2,$$

интегрируя которое, имеют

$$\varphi(t) = G_0 \exp(-\alpha t), \quad (19)$$

где G_0 — произвольная постоянная,

$$\alpha = \frac{3D(c'_h)}{h^2}, \quad c^{-1}$$

удельное значение коэффициента диффузии.

Причем, так как в соответствии с (7) $c'_h = 0$ то параметр α принимает вид

$$\alpha = \frac{3D(0)}{h^2}. \quad (20)$$

Подставляя (16), (19), (20) в (11), приходят к условию для определения G_0

$$\frac{1}{h} \int_0^h c'(x, 0) dx = \frac{1}{h} \int_0^h G_0(x^2 - h^2) dx = \Delta c,$$

откуда, получают

$$G_0 = -\frac{1,5\Delta c}{h^2} \quad (21)$$

В результате, согласно (19), (21), имеют

$$\varphi(t) = -\frac{1,5\Delta c}{h^2} \exp(-\alpha t)$$

и в силу (17)

$$c'(x, t) = -\frac{1,5\Delta c}{h^2} (x^2 - h^2) \exp(-\alpha t). \quad (22)$$

Поэтому в соответствии с (7) истинная концентрация сахарозы в растворе определяется по

$$c = c_h + c', \quad (23)$$

где c' вычисляется согласно (22).

Выведенное уравнение приведенной концентрации $c'(x, t)$ имеет удобную аддитивно-мультипликативную форму для количественного и качественного анализа. Из полученного выражения видно что, концентрация сахарозы c_h пропорциональна разности концентрации Δc , а, так как $\alpha > 0$, то согласно (23) концентрация сахарозы убывает с течением времени τ и, тем быстрее, чем больше коэф-

коэффициент диффузии D , а в фиксированный момент времени концентрация межкристального раствора возрастает по x .

Отмеченные особенности процесса кристаллообразования соответствуют физической стороне описываемого явления.

На базе зависимости (23) рассчитывают объемный и массовый расход сахарозы в процессе кристаллообразования в вакуум-аппарате.

Объемный расход (поток концентрации), как объем осаждаемой на единице поверхности кристалла сахарозы в единицу времени, согласно (22), (23) вычисляется по зависимости

$$j(t)_{x=h} = -D(c_n) \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=h} = -D(c_n) \frac{3\Delta c}{h} \exp(-\alpha t),$$

$$(m^3/c)/m^2 = m/c. \quad (24)$$

На основе (24), интегрированием по периоду времени τ , вычисляют отнесенный к единице поверхности пробной частицы полный массовый расход сахарозы

$$W(\tau) = \rho \int_0^\tau j(t) dt, \text{ кг}/m^2, \quad (26)$$

где $j(t)$ рассчитывают согласно (24), ρ — плотность сахарозы.

В допущении, что частицы сахарозы имеют шарообразную форму диаметром δ , объемом $\pi\delta^3/6$, с площадью поверхности частицы $s = \pi\delta^2$ и скоплением N частиц сахарозы в $1 m^3$

$$N = 6/(\pi\delta^3), 1/m^3,$$

общая площадь поверхности частиц в $1 m^3$ составит

$$S = \frac{6\omega}{\delta}, m^2, \quad (27)$$

где ω — объемное содержание твердого (сахара) в $1 m^3$ сахаросодержащей суспензии (утфеля).

Поэтому за период времени τ в $1 m^3$ утфеля образуется масса сахара в процессе кристаллообразования в вакуум-аппарате

$$Q = WS, \text{ кг}, \quad (28)$$

где W вычисляется по (26), S — по (27).

Поскольку согласно определению понятия потока концентрации j выполняется зависимость

$$\frac{dV}{dt} = sj, \quad (29)$$

где $V = \pi\delta^3/6$ — объем частицы, δ — ее диаметр, $s = \pi\delta^2$ — площадь поверхности частицы. j — вычисляется по (24), и поэтому $dV = \pi\delta^2 d\delta/2$, то исходя из (29), вытекает соотношение

$$d\delta = 2jdt,$$

откуда, интегрируя по периоду времени τ получают приращение $\Delta\delta$ диаметра пробной частицы

$$\Delta\delta = 2 \int_0^\tau j dt. \quad (30)$$

Формула (30) используется для расчета приращения диаметра кристалла в результате укрупнения его при конденсации на нем молекул сахарозы.

Численный эксперимент

В качестве исходных параметров задачи выбирают: $c_n = 0,8$; $c_{\text{н}} = 0,8$; $\delta = 10^{-4}, 2 \cdot 10^{-4}, m$ — соответственно, концентрация насыщенного и пересыщенного раствора и размер пробного кристалла, $\omega = 0,5$ — объемное содержание твердого в утфеле [1].

МЕТОДИКА

Объекты исследования

Объектом количественного анализа данной статьи служит обогащенное элементами затравочного материала скопление полидисперсных частиц в пересыщенном растворе сахарного утфеля. Предметом исследования является количественное моделирование процесса кристаллизации в рабочем объеме вакуум-аппарата.

Оборудование

Рабочий объем вакуум-аппарата продуктового отделения сахарного завода для уваривания и кристаллизации сахарозы.

Инструменты

Числовые расчеты по формулам (22)-(29) проводили на базе информационной системы Mathcad (Кудрявцев, 2001).

Методы

Методом исследования являются методы физико-математического и количественного моделирования процессов тепло- и массопереноса гетерогенных жидкостных систем. В плане реализации метода исследования предварительно исходят из ряда упрощающих анализ протекания процесса допущений.

Процедура исследования

Для исследования кинетики процесса кристаллизации этой системы сформулированы научные положения и физико-математическая модель задачи, решение ее на базе выбранного закона коэффициента диффузии, численное моделирование исследуемой проблемы, проверка на адекватность полученных теоретических результатов физическому смыслу и опытным наблюдениям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Поставленная и количественно исследованная в работе проблема, с учетом установленной экспериментальным путем Кагановым И.Н. зависимости коэффициента диффузии от содержания сухих веществ в сахаросодержащем растворе, изучается впервые.

На Рисунках 2–4 приведены графики кривых, отражающих особенности кристаллообразования сахарозы в вакуум-аппарате. Причем результаты вычислений (Рисунки 2–4) не показывают расхождение результатов, полученных в ходе количественного моделирования процесса с его физическим смыслом.

Например, на Рисунке 2 видно, что снижение концентрации сахарозы в растворе с течением времени начинает уменьшаться. Что подтверждается данными Хворовой Л.С. и Коваленок В.А. (2008); Семенова Е.В., Славянского А.А., Грибковой В.А. (2021).

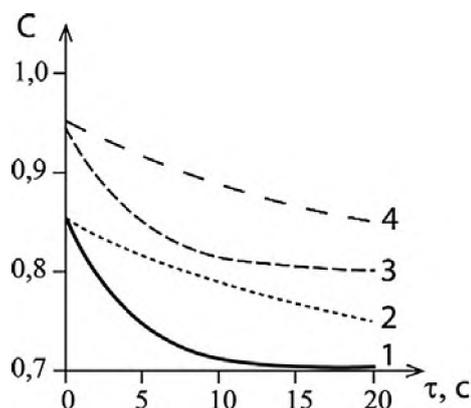


Рисунок 2

Зависимость концентрации сахарозы в межкристалльном растворе от времени τ (с) проведения процесса кристаллизации, с использованием затравки с различным диаметром частиц δ и значений насыщенной c_n и пересыщенной c_{n^*} концентрации при фиксированной концентрации ω твердой фазы в утфеле ($\omega = 50\%$: $c_n = 0,7$; $c_n = 0,8$: $1 - \delta = 10^{-4}$, $2 - \delta = 2 \cdot 10^{-4}$ м; $c_n = 0,8$; $c_n = 0,9$: $3 - \delta = 10^{-4}$, $4 - \delta = 2 \cdot 10^{-4}$ м)

В то же время в каждый момент времени, при одинаковой концентрации, из-за снижения удельной поверхности частицы в ходе процесса, подача сахарозы из раствора к частице уменьшается, что наглядно иллюстрируют кривые на Рисунке 3.

В свою очередь, также из-за снижения удельной поверхности частицы и, следовательно, вследствие снижения подачи сахарозы к нему, время обработки раствора растет (Рисунок 3).

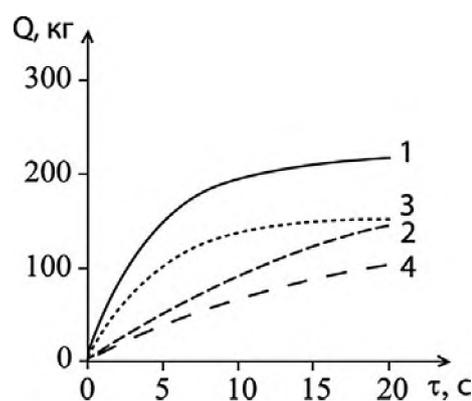


Рисунок 3

Зависимость массы (кг) сахарозы в 1 м³ объема вакуум-аппарата от времени τ (с) проведения процесса кристаллизации, с использованием затравки с различным диаметром частиц δ и значений насыщенной c_n и пересыщенной c_{n^*} концентрации при фиксированной концентрации ω твердой фазы в утфеле ($\omega = 50\%$: $c_n = 0,7$; $c_n = 0,8$: $1 - \delta = 10^{-4}$, $2 - \delta = 2 \cdot 10^{-4}$ м; $c_n = 0,8$; $c_n = 0,9$: $3 - \delta = 10^{-4}$, $4 - \delta = 2 \cdot 10^{-4}$ м)

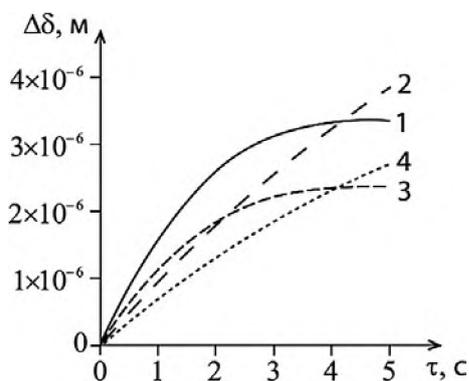


Рисунок 4

Зависимость приращения диаметра $\Delta\delta$ кристалла в результате его укрупнения от времени τ (с) проведения процесса кристаллизации, с использованием затравки с различным диаметром частиц δ и значений насыщенной c_n и пересыщенной c_n концентрации при фиксированной концентрации ω твердой фазы в утфеле ($\omega = 50\%$: $c_n = 0,7$; $c_n = 0,8$: $1 - \delta = 10^{-4}$, $2 - \delta = 2 \cdot 10^{-4}$ м; $c_n = 0,8$; $c_n = 0,9$: $3 - \delta = 10^{-4}$, $4 - \delta = 2 \cdot 10^{-4}$ м)

В целом, из анализа асимптотики кривых (Рисунок 2, 3) по расчету пробного примера следует: процесс кристаллизации сахарозы практически завершается примерно к 20 с, и для активизации процесса вари необходимо утфель раскачивать, обогащая его пересыщенным сиропом сахарозы.

На базе формулы (30) проведен отраженный (Рисунок 4) расчет возрастания размера пробной частицы в течение периода ее кристаллизации.

Визуальный анализ кривых Рисунок 4, в силу структурной идентичности формул (26) и (30), выявляет и сходство особенностей поведения графиков этих рисунков, и, как следствие, тождественность кинетики описываемых графиками процессов. В частности, вследствие большей по величине удельной поверхности частиц меньшего размера, диаметр этих частиц возрастает быстрее, чем диаметр более крупных частиц. Что согласуется с данными Хворовой Л.С. и Коваленок В.А. (2008); Семенова Е.В., Славянского А.А., Грибковой В.А. (2021).

ВЫВОДЫ

Обоснована физико-математическая модель по прогнозированию процесса кристаллизации сахарозы в растворе.

Результаты, полученные в ходе проведения исследования, можно сформулировать в следующем виде:

- на основе модели диффузионного массопереноса сахарозы из пересыщенного межкристалльного раствора к элементам затравки шарообразной формы обосновывается физико-математическая модель прогнозирования процесса кристаллизации сахарозы;
- разработан алгоритм расчета роста кристалла сахарозы в зависимости от времени и изменения коэффициента диффузии по содержанию сухого вещества в растворе, что на базе информационных технологий создает предпосылки эффективно реализовать практические расчеты при обосновании и проектировании прогрессивных видов кристаллизаторов;
- дается оценка времени обессахаривания раствора в результате протекания процесса кристаллизации;
- представленный алгоритмический инструмент количественного анализа процесса кристаллизации сахарозы базируется на использовании опытных данных кинетики молекулярного диффузионного массопереноса;
- подтверждена правильность полученных результатов расчета с использованием представленного алгоритма с физическим смыслом исследуемого процесса.
- дальнейшее исследование по предмету статьи может быть проведено с применением вместо геометрической модели кристалла сахарозы в виде пластины, путем использования более близкой по форме реальному кристаллу, например, частице шарообразной формы.

АВТОРСКИЙ ВКЛАД

Семенов Е. В.: методология, руководство исследованием, создание рукописи и ее редактирование, создание черновика рукописи.

Славянский А. А.: Концептуализация, методология, руководство исследованием, формальный анализ.

Грибкова В. А.: проведение исследования, ресурсы, создание рукописи и ее редактирование, создание черновика рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

- Громковский, А. И., Последова, Ю. И., & Бражников, Н. Н. (2008). Оптимальный режим уваривания утфеля I продукта. *Сахар*, (8), 54–56.
- Зубченко, А. В., Харин, С. Е., & Левин, Ю. Н. (1968). Нестационарный режим образования новой фазы в пересыщенных растворах сахарозы. Известия высших учебных заведений. *Пищевая технология*, (1), 136–139.
- Каганов, И. Н. (1968). *Процесс кристаллизации сахара* [Докторская диссертация, Московский технологический институт пищевой промышленности]. М., Россия.
- Мищук, Р. Ц. (2012). Скрытая теплота на основных процессах сахарного производства. *Сахар*, (1), 51–54.
- Семенов, Е. В., Славянский, А. А., Грибкова, В. А. (2021). Моделирование процесса роста кристаллов сахарозы в сахаросодержащем растворе. *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий*, 83(1), 62–70. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2021-1-62-70>
- Семенов, Е. В., Славянский, А. А., Мойсеяк, М. Б., Штерман, С. В., & Ильина, В. В. (2003). Кристаллизация сахарозы как диффузионный процесс. *Сахар*, (1), 48–51.
- Славянский, А. А., & Сапронов, А. Р. (1988). Пути повышения качества и выхода сахара-песка. *Международный сельскохозяйственный журнал*, (6), 75–80.
- Славянский, А. А., Грибкова, В. А., Николаева, Н. В., & Митрошина, Д. П. (2021). Физико-химические основы промышленной кристаллизации сахарозы. *Сахар*, (4), 28–33. <https://doi.org/10.24412/2413-5518-2021-4-28-33>
- Харин, С. Е., Зубченко, А. В., & Левин, Ю. Н. (1969). Кинетика фазовых переходов в пересыщенных растворах сахарозы. *Коллоидный журнал*, 31(1), 147–152.
- Хворова, Л. С. (2008). Влияние реологических свойств утфелей на кинетику кристаллизации гидратной глюкозы. *Сахар*, (6), 2–5.
- Хворова, Л. С., & Коваленок, В. А. (2008). Математическое моделирование кинетики кристаллизации глюкозы. *Хранение и переработка сельхозсырья*, (5), 45–48.
- Штангеев, К. О., Скорик, К. Д., & Штангеева, Н. И. (2021). Теплотехнические и технологические аспекты совершенствования продуктового отделения свекло-сахарного завода. *Сахар*, (12), 20–25. <https://doi.org/10.24412/2413-5518-2021-12-20-25>
- Bogdanova, E., & Kocherbitov, V. (2022). Assessment of activation energy of enthalpy relaxation in sucrose-water system: effects of DSC cycle type and sample thermal history. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(1), 9695–9709. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11250-6>
- Frenzel, S. (2020). Crystallization schemes in the sugar industry. *ChemBioEng*, 7(5), 159–166. <https://doi.org/10.1002/cben.202000010>
- Grimsey, I. M., & Herrington, T. M. (1994). The formation of inclusions in sucrose crystals. *International Sugar Journal*, 96(1152), 504–514.
- Li, L., Guo, S., & Li, B. (1996). Study on the hydrodynamic problems in the crystal growth from solution. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 6, 25–29.
- Lu Y., Yin, L., Gray, D. L., & Thomas, L. (2017). Impact of sucrose crystal composition and chemistry on its thermal behavior. *Journal of Food Engineering*, 214, 193–208. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.06.016>
- Lu Y., Yin, L., Gray, D. L., & Thomas, L. (2018). Unraveling the wide variation in the thermal behavior of crystalline sucrose using an enhanced laboratory recrystallization method. *Crystal Growth & Design*, 18(2), 1070–1081. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01526>
- Mantovani, G. (1991). Growth and morphology of sucrose crystal. *International Sugar Journal*, 93(1106), 23–32.
- Mikhailik, V. A., Dmitrenko, N. V., & Snezhkin, Y. F. (2019). Investigation of the influence of hydration on the heat of evaporation of water from sucrose solutions. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 92(4), 916–922. <https://doi.org/10.1007/s10891-019-02003-8>
- Ouiazane, S., Messnaoui, B., Abderafi, S., Wouters, J., & Bounahmidi, T. (2008). Modeling of sucrose crystallization kinetics: The influence of glucose and fructose. *Journal of Crystal Growth*, 310(15), 3498–3503. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2008.04.042>
- Verma, P., Iyer, S. R., Shah, N., & Mahajani, S. (2021). Insights into the crystallization phenomenon in the production of non-centrifugal sugar. *Journal of Food Engineering*, 290, Article 110259. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110259>
- Wang, Y., Zheng, Y., Zhou, R., & Ma, M. (2022). Kinetic studies on soluble sugar profile in rice during storage: Derivation using the Laplace transform. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 76, Article 102915. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2021.102915>

REFERENCES

- Gromkovskii, A. I., Posledova, Yu. I., & Brazhnikov, N. N. (2008). Optimal'nyi rezhim uvarivaniya utfelya I produkta [The optimal mode of boiling the wafer I of the product]. *Sakhar [Sugar]*, (8), 54–56.
- Kaganov, I. N. (1968). *Protsess kristallizatsii sakhara [Sugar crystallization process]* [Doctoral Dissertation, Moskovskii tekhnologicheskii institut pishchevoi promyshlennosti]. Moscow, Russia.
- Kharin, S. E., Zubchenko, A. V., & Levin, Yu. N. (1969). Kinetika fazovykh perekhodov v peresyshchennykh rastvorakh sakharozy [Kinetics of phase transitions in supersaturated sucrose solutions]. *Kolloidnyi zhurnal [Colloidal Journal]*, 31(1), 147–152.
- Khvorova, L. S. (2008). Vliyanie reologicheskikh svoystv utfelei na kinetiku kristallizatsii gidratnoi glyukozy [Influence of rheological properties of wafers on the kinetics of hydrated glucose crystallization]. *Sakhar [Sugar]*, (6), 2–5.
- Khvorova, L. S., & Kovalenok, V. A. (2008). Matematicheskoe modelirovanie kinetiki kristallizatsii glyukozy [Mathematical modeling of glucose crystallization kinetics]. *Khranenie i pererabotka sel'khozsyrya [Storage and Processing of Farm Products]*, (5), 45–48.
- Mishchuk, R. Ts. (2012). Skrytaya teplota na osnovnykh protsessakh sakharnogo proizvodstva [Latent heat in the main processes of sugar production]. *Sakhar [Sugar]*, (1), 51–54.
- Semenov, E. V., Slavyanskii, A. A., Gribkova, V. A. (2021). Modelirovanie protsessa rosta kristallov sakharozy v sakharsoderzhashchem rastvore [Modeling of the growth of sucrose crystals in a sugar-containing solution]. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta inzhenernykh tekhnologii [Bulletin of the Voronezh State University of Engineering Technologies]*, 83(1), 62–70. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2021-1-62-70>
- Semenov, E. V., Slavyanskii, A. A., Moiseyak, M. B., Shterman, S. V., & Il'ina, V. V. (2003). Kristallizatsiya sakharozy kak diffuzionnyi protsess [Sucrose crystallization as a diffusion process]. *Sakhar [Sugar]*, (1), 48–51.
- Shtangeev, K. O., Skorik, K. D., & Shtangeeva, N. I. (2021). Teplotekhnicheskie i tekhnologicheskie aspekty sovershenstvovaniya produktovogo otdeleniya sveklosakharnogo zavoda [Heat engineering and technological aspects of improving the product department of the sugar beet plant]. *Sakhar [Sugar]*, (12), 20–25. <https://doi.org/10.24412/2413-5518-2021-12-20-25>
- Slavyanskii, A. A., & Sapronov, A. R. (1988). Puti povysheniya kachestva i vykhoda sakhara-peska [Ways to improve the quality and yield of granulated sugar]. *Mezhdunarodnyi sel'skokhozyaistvennyi zhurnal [International Agricultural Journal]*, (6), 75–80.
- Slavyanskii, A. A., Gribkova, V. A., Nikolaeva, N. V., & Mitroshina, D. P. (2021). Fiziko-khimicheskie osnovy promyshlennoi kristallizatsii sakharozy [Physico-chemical bases of industrial crystallization of sucrose]. *Sakhar [Sugar]*, (4), 28–33. <https://doi.org/10.24412/2413-5518-2021-4-28-33>
- Zubchenko, A. V., Kharin, S. E., & Levin, Yu. N. (1968). Nestatsionarnyi rezhim obrazovaniya novoi fazy v peresyshchennykh rastvorakh sakharozy [Non-stationary mode of formation of a new phase in supersaturated sucrose solutions]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Pishchevaya tekhnologiya [News of Higher Educational Institutions. Food Technology]*, (1), 136–139.
- Bogdanova, E., & Kocherbitov, V. (2022). Assessment of activation energy of enthalpy relaxation in sucrose-water system: effects of DSC cycle type and sample thermal history. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(1), 9695–9709. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11250-6>
- Frenzel, S. (2020). Crystallization schemes in the sugar industry. *ChemBioEng*, 7(5), 159–166. <https://doi.org/10.1002/cben.202000010>
- Grimsey, I. M., & Herrington, T. M. (1994). The formation of inclusions in sucrose crystals. *International Sugar Journal*, 96(1152), 504–514.
- Li, L., Guo, S., & Li, B. (1996). Study on the hydrodynamic problems in the crystal growth from solution. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 6, 25–29.
- Lu Y., Yin, L., Gray, D. L., & Thomas, L. (2017). Impact of sucrose crystal composition and chemistry on its thermal behavior. *Journal of Food Engineering*, 214, 193–208. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.06.016>
- Lu Y., Yin, L., Gray, D. L., & Thomas, L. (2018). Unraveling the wide variation in the thermal behavior of crystalline sucrose using an enhanced laboratory recrystallization method. *Crystal Growth & Design*, 18(2), 1070–1081. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01526>
- Mantovani, G. (1991). Growth and morphology of sucrose crystal. *International Sugar Journal*, 93(1106), 23–32.
- Mikhailik, V. A., Dmitrenko, N. V., & Snezhkin, Y. F. (2019). Investigation of the influence of hydration on the heat of evaporation of water from sucrose solutions. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 92(4), 916–922. <https://doi.org/10.1007/s10891-019-02003-8>
- Ouiazzane, S., Messnaoui, B., Abderafi, S., Wouters, J., & Bounahmidi, T. (2008). Modeling of sucrose crystallization kinetics: The influence of glucose and fructose. *Journal of Crystal Growth*, 310(15), 3498–3503. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.04.042>
- Verma, P., Iyer, S. R., Shah, N., & Mahajani, S. (2021). Insights into the crystallization phenomenon in the production of non-centrifugal sugar. *Journal of Food Engineering*, 290, Article 110259. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110259>
- Wang, Y., Zheng, Y., Zhou, R., & Ma, M. (2022). Kinetic studies on soluble sugar profile in rice during storage: Derivation using the Laplace transform. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 76, Article 102915. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2021.102915>