

УДК 519.9

**Математическая модель процесса кристаллизации с элементами анализа надежности основного процесса****Т.А. Афанасьева, А.Н. Ильченко, В.Н. Блиничев**

Ивановский химико-технологический университет

Надежность кристаллизационных установок можно обеспечивать, учитывая, что при ведении основного процесса протекают побочные процессы (агломерация кристаллов, их дробление, инкрустация, вторичное образование зародышей и др.).

Современные методы решения задач интенсификации промышленного производства требуют широкого применения математических моделей с целью оптимизации и повышения надежности проектных решений. Методика расчета и проектирования кристаллизационных установок предполагает постановку и решение определенных инженерных задач: расчет оптимального технологического режима, проработка схемных решений, выбор и расчет технологического оборудования и др. Методика расчета надежности при проектировании кристаллизационных установок определяется степенью изученности не только макрокинетики основного процесса, но и микрокинетики элементарных процессов (первичное и вторичное зародышеобразование, рост кристаллов, их дробление и агрегирование, классификация, промывка, возможность инкрустации и т.д.). Изучение указанных вопросов осложняется стохастичностью их протекания. Поэтому методы подхода к изучению проблемы и математическому описанию процессов должны быть и детерминированными и вероятностными.

Применение нами стохастического системного подхода к анализу химико-технологического процесса и оборудования, в целом как физической системы, позволяет определить все внутренние связи между элементарными процессами, выявить определенные закономерности их протекания или же доказать полное отрицание их детерминированности. Этот метод позволяет дать математическое описание надежной работы процесса и оборудования. Получающаяся система уравнений включает обычно нелинейные интегродифференциальные и дифференциальные уравнения в частных производных.

Решение полученной системы требует задания начальных и граничных условий, а это возможно лишь при изучении элементарных актов процесса. Наличие математической модели с элементами теории надежности в общем случае позволяет с достаточной достоверностью перенести результаты лабораторных исследований вплоть до промышленных условий. Все вышеиз-

ложенное дает возможность своевременно получить исходный материал для расчетов с учетом внутренних связей и определить главные условия в технической реализации процесса.

За основу построения модели нами было взято уравнение скорости выхода годной продукции (производительности). В общем виде эта зависимость описывается следующим уравнением:

$$\frac{dQ}{d\tau} = f\left(J, \frac{dq}{d\tau}, \lambda_{\text{агл}}, \lambda_{\text{дробл}}\right) \quad (1)$$

где J - скорость зародышеобразования;

$\frac{dq}{d\tau}$  - скорость роста кристаллов;

$\lambda_{\text{агл}}$  - скорость роста кристаллов за счет агломерации;

$\lambda_{\text{дробл}}$  - скорость дробления кристаллов.

В понятие надежности процесса кристаллизации и работы кристаллизационного оборудования кроме стабильной производительности необходимо включить также и такие показатели: 1. определенное процентное содержание требуемого грансостава кристаллического продукта, 2. определенная чистота продукта, иначе минимальный процент примесей, 3. оптимальные (и даже min) расходы электроэнергии, тепла, холода, растворителя и т.д.

Скорость зародышеобразования - величина весьма сложная и зависящая более чем от десятка факторов. На нее оказывают влияние физико-химические свойства вещества и растворителя, параметры процесса, режим работы установки и ее конструктивные особенности.

Скорость зародышеобразования можно описать двумя зависимостями аналитической (2) и функциональной (3)

$$J = K(C - C_0)^m \quad (2)$$

где K, m – постоянные, зависящие от физико-химических свойств растворенного вещества и растворителя, например, таких как произведение валентностей ионов вещества, число молекул кристаллогидратной воды, тип кристаллической решетки и т.д.;

$C_0$  - абсолютная растворимость вещества, или концентрация пересыщенного раствора для данных условий;

C - действительная концентрация вещества в пересыщенном растворе.

$$J = f(\Pi_c, \Pi_t, \Pi_{c(\phi)}, t^0 C, \theta_{\text{пр.}}, V_{\text{пер.}}) \quad (3)$$

где  $\Pi_c = C - C_0 = f(C, C_0)$  - величина пересыщения,

$\Pi_t = (t_{нас} - t_d) = f(t_{нас}, t_d)$  - величина переохлаждения,  
 $t_{нас}$  - температура насыщения раствора;  
 $t_d$  - действительная температура при данном пересыщении (температура раствора);

$\Pi_c(\varphi) = f(t_p, C_0, \Pi_{вал.}, M_{квг}, KР)$  - устойчивость пересыщения;

$t_p$  - температурный коэффициент растворимости;

$\Pi_{вал.}$  - произведение валентностей ионов составляющих соль;

$M_{квг}$  - число молекул кристаллогидратной воды;

$KР$  - тип кристаллической решетки;

$t^0C = t_d$  - температура раствора;

$\Theta_{пр}$  - количество и физико-химические свойства примесей, снижающих качество продукта, а, следовательно, влияющих на надежность процесса;

$V_{пер}$  - скорость перемешивания.

Скорость роста кристаллов является функцией устойчивости пересыщения, скорости перемешивания раствора и его температуры, скорости инкрустации, если она имеет место, а также количества и свойств примесей.

Скорость роста кристаллов описывается в общем виде следующей зависимостью:

$$\frac{dq}{dt} = f(\Pi_c, V_{пер}, t^0C, \Theta_{пр}, F_{инкр})$$

(4)

От величины устойчивости пересыщения будет зависеть форма образующихся кристаллов  $F_k$ , которая является одним из показателей качества получаемого продукта.

Скорость перемешивания  $V_{пер}$  раствора как один из параметров процесса кристаллизации, влияет на скорость диффузии вещества из раствора к граням кристалла  $D$ , а это, в свою очередь, влияет как на скорость роста, так и на форму кристаллов.

Л.А. Разумовский использует в своей работе [2] для описания кинетики роста среднего кристалла следующее уравнение:

$$\bar{V} = \bar{V}_0 [1 - \exp(-A\tau^k)] \quad (5)$$

где  $A$  - коэффициент времени, определяемый режимом работы кристаллизатора. Следовательно, можно считать, что коэффициент  $A$  в определенной мере характеризует надежность процесса кристаллизации.

Взаимосвязь  $\bar{V} = f(A)$  определяет основное условие надежности процесса по показателю «размер кристалла».

Согласно выводам Л.А. Разумовского [2] уравнение 5 в координатах

$$\ln \tau - \ln \ln \frac{V_0}{V_0 - \bar{V}}$$

дает прямую линию,  $k = 3$  и не зависит от режима работы кристаллизатора. Итак, один из показателей надежности процесса кристаллизации и работы кристаллизационного оборудования можно всегда поддерживать на должном уровне, зная время роста кристаллов до требуемого размера.

В непосредственной близости от стенки аппарата (кристаллизатора, кристаллорастителя, трубопроводов) основной процесс идет несколько иначе (медленнее), а это позволяет побочным процессам развиваться быстрее. Этим и обуславливается процесс инкрустации, который снижает надежность основного процесса кристаллизации, т.е. замедляет скорость роста кристаллов, изменяет их форму, увеличивает наличие примесей в готовом продукте (товарных кристаллах), вследствие перехода полезной части раствора в инкрустационный слой и т.п.

Уравнение, описывающее процесс инкрустации, запишется в виде функциональной зависимости:

$$F_{\text{инкр}} = f(\Pi_t, V_{\text{пер}}, Q_{\text{пр}}, C_{\text{т.ф}}) \quad (6)$$

где Ст.ф - комплекс величин, которые определяют пристеночный эффект.

$$\text{Ст.ф} = \varphi(\Delta t, x, \xi) \quad (7)$$

Величина Ст.ф должна непосредственно отражать теплопроводность через слой I (пристеночная зона), в котором проходит инкрустация.

$\Delta t$  - градиент температур в пристеночной зоне;

$x$  - координата фронта охлаждения;

$\xi$  - положение границы раздела фаз;

$\delta$  - толщина стенки;

$t_d > t_{\text{воздуха}}$ ;

$t_{0C} = t_{ж} = t_2$ ;

$t_{ст} = t_{т} = t_1$

Класс задач, связанный с фазовыми превращениями с выделением тепла или его поглощением (это характерно для процесса инкрустации), относится к типу задач Стефана. Такая задача формулируется как задача о сопряженности температурных полей двух фаз (1 - твердой, 2 - жидкой) при наличии особого граничного условия на движущейся границе раздела фаз (уравнения 12, 13). Решение приведенной задачи (8 - 13) в данной математической постановке предложено В.Т. Меламедом [1], который учитывал теплоту фазовых превращений в виде непрерывно распределенных на фронте кристаллизации источников тепла. Это особый метод решения, т.к. условие на грани-

це фаз (8, 9) относит задачу Стефана к классу нелинейных и решить её обычный путем не представляется возможным.

Уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial t_1(x, \tau)}{\partial \tau} = a_1^2 \frac{\partial^2 t_1(x, \tau)}{\partial x^2}, \text{ для } 0 < x < \xi(0) \quad (8)$$

$$\frac{\partial t_2(x, \tau)}{\partial \tau} = a_2^2 \frac{\partial^2 t_2(x, \tau)}{\partial x^2}, \text{ для } \xi(0) < x < 1 \quad (9)$$

Дополнительные условия:

I начальные

$$t_1(0, \tau) = \Phi_1(\tau); \quad t_1(x, 0) = \phi_1(x) \quad 0 < x < \xi(0) \quad (10)$$

$$t_2(1, \tau) = \Phi_2(\tau); \quad t_2(x, 0) = \phi_2(x) \quad \xi(0) < x < 1 \quad (11)$$

II граничные

$$t_1[\xi(\tau), \tau] = t_2[\xi(\tau), \tau] = T_{\text{крист}} \quad (12)$$

$$\xi'(\tau) = \frac{\lambda_1}{Q} \frac{\partial t_1(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=\xi(\tau)} - \frac{\lambda_2}{Q} \frac{\partial t_2(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=\xi(\tau)} \quad (13)$$

где  $a_1, a_2$  - температуропроводность соответственно твердого и жидкого слоев;

$\lambda$  - теплопроводность;

$Q$  - количество теплоты кристаллизации в 1 м<sup>3</sup>;

$\tau$  - время кристаллизации.

В функциональной зависимости (1) одним из аргументов роста кристаллов является  $\lambda a g l$ , т.е. параллельно основному процессу - росту кристаллов, увеличение их размеров может происходить еще за счет агломерации кристаллов.

Агрегированию могут подвергаться как зародыши, так и кристаллы любых размеров, разница лишь в том, что скорость агрегирования будет зависеть, в частности, от размеров контактируемых элементов.

В общем виде скорость процесса агломерации можно выразить следующим уравнением:

$$\lambda_{\text{агл}} = f(V_{\text{пер}}, I_{\text{пер}}, \tau, V_t, d_0, V, \sigma, Q_{\text{пр}}, C_{\text{кр}}) \quad (14)$$

где  $I_{\text{пер}}$  - интенсивность перемешивания;

$\tau$  - время кристаллизации (среднее время пребывания кристалла в слое);

$V_t$  - скорость охлаждения раствора;

$d_0, V$  - размер (средний диаметр, объем) соответственно зародыша и кристалла;

$\sigma$  - поверхностные силы натяжения;

$C_{\text{кр}}$  - концентрация кристаллов в слое.

На скорость роста кристаллов будет оказывать нежелательное воздействие дробление кристаллов, которое будет зависеть в общем виде от следующих величин:

$$\lambda_{\text{дробл}} = f(V_{\text{пер}}, V_t, V, C_{\text{кр}}, \tau) \quad (15)$$

Рассматривать дробление по отношению к качеству продукта, как процесс уравнивающий агломерацию, нельзя, вследствие того, что образующиеся осколки, как и образующиеся агломераты, снижают качество готового продукта, увеличивая неоднородность размеров.

Итак, анализируя уравнение скорости выхода годной продукции (1) можно установить следующее:

1. Не все величины, входящие в это уравнение, оказывают положительное воздействие на процесс кристаллообразования и степень их влияния не одинакова.

2. Такие факторы, как наличие примесей  $Q_{\text{пр}}$ , протекание процессов дробления  $\lambda_{\text{др}}$  и инкрустации  $\Gamma_{\text{инкр}}$  оказывают полное отрицательное воздействие на основной процесс, то есть снижают его надежность пропорционально величинам  $Q_{\text{пр}}, \lambda_{\text{др}}, \Gamma_{\text{инкр}}$ .

3. Такие параметры, как  $M_{\text{квд}}, t^{\circ}\text{C}, V_{\text{пер}}, \tau, C_{\text{кр}}$  и процесс агломерации  $\lambda_{\text{агл}}$ , могут оказывать нежелательное воздействие на основной процесс, если не поддерживать их на оптимальном уровне.

Литература.

1. Меламед В.Т. Сведение задачи Стефана к системе обыкновенных дифференциальных уравнений. Известия АН СССР. Серия геофизика, 1958. № 7.

2. Разумовский Л.А. Исследование кинетики процесса кристаллизации солей из растворов во взвешенном слое. 1967. Кандидатская диссертация. г. Иваново. ИХТИ.

**Mathematic model of crystallization process with the elements of the analysis of a main process reliability**

The reliability of Crystallizations of installations it is possible to ensure (supply) taking into account, that at conducting the basic process the collateral processes proceed (agglomeration of crystals, their splitting, secondary to nucleons, secondary formation (education) of germs and others).