

61:02-5 | 2779-4
ВОРОНЕЖСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ
АКАДЕМИЯ

На правах рукописи
УДК 66.065.5:541.127

Федотов Андрей Анатольевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАССОВОЙ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ α -ЛАКТОЗЫ

специальность 05.18.12 – процессы и аппараты
пищевых производств

ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук, проф.
Полянский К.К.

Воронеж – 2001 г.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

Глава 1 Физико- химические свойства растворов лактозы	9
1.1 Плотность растворов α -лактозы	9
1.2 Вязкость водных растворов α - лактозы	10
1.3 Растворимость лактозы	11
1.4 Показатели преломления α - лактозы	12
1.5 Коэффициенты молекулярной диффузии α -лактозы	13
Глава 2 Кинетика роста и растворения кристаллов α- лактозы	15
2.1 Обзор некоторых теоретических исследований в области кристаллизации и растворения	15
2.2 Кинетика роста кристаллов α - лактозы	20
2.2.1 Изомерные формы лактозы. Кинетика мутаротации	20
2.3 Исследование кинетики роста кристаллов α -лактозы	29
2.3.1 Описание экспериментальной установки и методики проведения эксперимента	30
2.3.2 Кинетика роста кристаллов α - лактозы в кинетической области	40
2.4 Исследование кинетики растворения кристаллов α - лактозы методом вращающегося диска	45
2.5 Массоотдача от вращающегося при ламинарном режиме движения диска	46
2.5.1 Методика проведения и результаты эксперимента	51
2.5.2 Определение коэффициентов диффузии растворов α - лактозы	58
Глава 3 Кинетика массовой кристаллизации α- лактозы в аппаратах непрерывного действия с перемешиванием сусpenзии и отбором смешанного продукта типа CMSMPR	62
3.1 Некоторые закономерности образования кристаллов	62

3.2 Кинетика кристаллизации α - лактозы из водных растворов. Кинетика массовой кристаллизации	66
3.3 Описание экспериментальной установки и методики проведения эксперимента	71
3.4 Обоснование метода расчета скорости нуклеации кристаллов α - лактозы	81
3.5 Обработка опытных данных по кинетике зародышевого образования кристаллов моногидрата лимонной кислоты	87
Глава 4 Математическое моделирование кристаллизации α - лактозы	93
4.1 Математическая модель процесса массовой кристаллизации в аппарате периодического действия типа MSMPR	93
4.2 Расчет рационального режима кристаллизации α -лактозы	102
Выводы	107
Список использованных источников	109
Приложения	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы.

Объемы получаемой молочной сыворотки достигают 90 % и более от перерабатываемого на белково- жировые концентраты молока. По данным Международной молочной федерации из 120 млн т сыворотки, получаемой в мире, до 50% сливается со сточными водами в канализацию, что приводит к безвозвратной потере 2000 тыс. т лактозы, а также устойчивому загрязнению биосферы.

Например, в 1996-1997 гг. в Воронежской области было получено 114 тыс. т молочной сыворотки, из которых использовано всего лишь 59 тыс. т, т.е. около 52%.

Молочный сахар относится к высокорентабельным продуктам, но его производство отличается энергоемкостью. Поэтому совершенствованием технологии и техники процесса массовой кристаллизации лактозы, снижением ее потерь можно повысить экономическую эффективность производства.

Так же необходимость в комплексной и безотходной переработке молочного сырья возникает в связи с сокращением сырьевой базы молочной промышленности.

Благодаря своим уникальным свойствам лактоза находит применение в самых разнообразных отраслях промышленности, начиная традиционными и кончая довольно экзотичными. Львиная доля всего молочного сахара применяется в молочноконсервной промышленности в качестве затравки для кристаллизации лактозы при производстве молочных консервов с сахаром. Считается, что особенно гидролизованная лактоза хорошо усваивается детским организмом, поэтому молочный сахар- незаменимый компонент молочных смесей для детского питания. Способность лактозы образовывать крупные пространственные пористые структуры используется в производстве быстрорастворимого сухого молока, где молочный сахар выступает в роли агломерирующего компонента. Низкая, по сравнению со свекловичным сахаром, сладость (5- 6 раз) обуславливает применение молочного сахара при по-

лучении многих пищевых продуктов, при этом улучшается их вкус, аромат и консистенция. В кондитерских изделиях лактоза так же улучшает консистенцию, а так же продлевает срок хранения продуктов, благодаря своим антиоксидантным свойствам. Высокоочищенная (фармакопейная) лактоза применяется в фармацевтической промышленности, опять же благодаря уникальной реакционной инертности и гидрофобным свойствам. Наконец, молочный сахар применяют в кинопромышленности для имитации снега в декорациях.

Процесс кристаллизации лактозы используется не только при производстве молочного сахара, но и в ряде других технологических схем производства молочных продуктов. При производстве молочного сахара, сывороточные сиропы упаривают, а затем кристаллизуют охлаждением для выделения твердой фазы. В случае необходимости (производство рафинированной лактозы) проводят перекристаллизацию сиропов. В том или ином виде процесс кристаллизации присутствует и при производстве молочного сахара нетрадиционными способами. Одним из определяющих факторов качества молочных консервов является размер кристаллов лактозы, которые, естественно появляются в процессе кристаллизации. То же самое можно сказать о качестве мороженого. При производстве сухого молока и сухой молочной сыворотки так же используется процесс кристаллизации.

Неправильно рассчитанные параметры кристаллизации при производстве перечисленных продуктов приводят к характерным порокам качества и увеличению себестоимости продукта. Так, например, при нерациональных режимах охлаждения в кристаллизаторах- охладителях (получение молочного сахара- сырца, пищевого молочного сахара, рафинированной лактозы) размер кристаллов лактозы становится неоптимальным (либо слишком крупные, либо слишком мелкие кристаллы), что приводит, в конечном счете, к потерям сырья из- за низкого выхода продукта в первом случае или из- за потерь при промывке кристаллов- во тором. При получении молочного сахара распылительной сушкой неполная предварительная кристаллизация приводит к такому пороку качества продукта как слеживаемость при хранении. То

же можно сказать и обо всех сухих молочных продуктах где применяется предварительная кристаллизация молочного сахара. Молочные консервы с сахаром, мороженое могут приобретать песчанистую консистенцию из-за слишком крупных кристаллов лактозы. Крупные кристаллы образуются либо из-за внесения слишком крупной затравки в продукт, либо из-за слишком медленных темпов охлаждения.

Лактоза (молочный сахар) составляет почти 50 % сухих веществ молока. Поэтому очевидна необходимость в усовершенствовании и рационализации технологических процессов ее производства. Из-за неоднородности кристаллов и их небольшого размера потери молочного сахара при промывке и центрифугировании составляют до 20-30 %.

До настоящего времени количественные закономерности процесса кристаллизации из растворов изучены недостаточно полно.

Молочный сахар получают в охладительных кристаллизаторах периодического действия. Режимы охлаждения α - лактозы зачастую подбираются опытным путем и не учитывают колебаний концентраций поступающих на кристаллизацию упаренных растворов. В связи с этим корректировка режима кристаллизации α - лактозы имеет существенный практический интерес.

В литературе имеется ограниченное число работ по кинетике роста и растворения кристаллов α - лактозы, а именно фундаментальные труды Ван Кревелда и Михаэлса [170, 171, 221, 222], Хадсона [143- 145], Херрингтона [139- 141], Розанова [56], Зайковского [21], Коваленко [19]. В указанных работах рост кристаллов изучался в недостаточно определенных гидродинамических условиях либо в ограниченном интервале температур. Вопросам нуклеации лактозы посвящено лишь два исследования [51, 131]. Результаты экспериментальных исследований по кинетике роста и растворения кристаллов α - лактозы противоречивы и не охватывают полностью интервалы температур и концентраций, встречающихся в промышленных кристаллизаторах.

Из современных исследователей описываемой проблемы необходимо выделить А.Г Храмцова [79, 80], А.Г Шестова и К.К. Полянского [51], кото-

ные внесли значительный вклад в развитие представлений о росте и нуклеации кристаллов лактозы.

Целью работы является определение рациональных режимов промышленной периодической кристаллизации α -лактозы. В связи с этим задачи исследования были сформулированы следующим образом:

- 1) получить математическое описание процесса массовой кристаллизации α -лактозы в аппаратах периодического действия
- 2) экспериментально определить параметры, характеризующие скорость роста и нуклеации кристаллов α -лактозы

Научная новизна выполненного исследования изложена в следующих положениях:

- 1) Уточнены зависимости для расчета коэффициента диффузии α -лактозы в ее водных растворах в широком интервале температур и концентраций на основании проведенного экспериментального исследования
- 2) Получено соотношение для расчета скорости роста кристаллов моногидрата α -лактозы в кинетической области, по результатам экспериментального исследования кинетики роста кристаллов α -лактозы методом вращающегося при ламинарном режиме движения диска.
- 3) Выявлены области влияния внешнедиффузионного сопротивления на общую скорость процесса при кристаллизации моногидрата α -лактозы в аппаратах периодического действия.
- 4) Показано влияние массового потока, переменных физических свойств раствора и наличия нормальной составляющей скорости на стенке на плотность диффузионного потока. Экспериментально исследована кинетика растворения кристаллов α -лактозы в достаточно большом интервале движущих сил процесса.
- 5) Выявлено соотношение для расчета коэффициента молекулярной диффузии насыщенных водных растворов моногидрата α -лактозы, используя экспериментальные данные по растворению кристаллов, полученные ме-

тодом вращающегося при ламинарном режиме движения диска.

6) Получено соотношение для расчета скорости вторичного зародышебразования кристаллов α -лактозы в зависимости от основных параметров процесса на основании экспериментальных исследований кинетики нуклеации моногидрата α -лактозы.

7) Предложена математическая модель процесса массовой кристаллизации моногидрата α -лактозы из растворов, на основе которой определены рациональные режимы периодической кристаллизации моногидрата α -лактозы.

Апробация работы

Основные положения работы докладывались на научно-практических конференциях: “Отчетная научная конференция” (Воронеж, 2000 г., 2001 г.); “Научные и практические аспекты совершенствования традиционных и разработки новых технологий молочных продуктов” (Вологда, 2001 г.); “Техника и технология пищевых производств” (Могилев, 2001 г.).

Публикация результатов исследования. По материалам диссертационной работы опубликовано 9 работ.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ α-ЛАКТОЗЫ

1.1 Плотность растворов α-лактозы

Плотность водных растворов α-лактозы была исследована [170] при 20 °C для ненасыщенных растворов и при 20 и 25 °C для пересыщенных в диапазоне концентраций 0-40%.

Предложенные эмпирические уравнения зависимости плотности водных растворов от концентрации α-лактозы имеют вид:

1) для ненасыщенных растворов

$$\rho_4^{20} = 998,23 + 3,739 \cdot X + 0,01281 \cdot X^2 \quad (1.1)$$

где ρ_4' относительная плотность раствора к ρ при 4 °C.

2) для пересыщенных растворов

$$\rho_4^{20} = 998,2 + 3,70 \cdot X + 0,0150 \cdot X^2; \quad (1.2)$$

$$\rho_4^{25} = 997,07 + 3,717 \cdot X + 0,01263 \cdot X^2, \quad (1.3)$$

где X - концентрация моногидрата α-лактозы, %, мас.

В [49] исследована плотность водных растворов α-лактозы (по безводному веществу) в диапазоне концентраций $X=0\text{--}40\%$ мас. и температур $t=20\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Авторами предложена зависимость:

$$\rho' = \frac{10^5}{v_1 \left(100 - X + \frac{v_2}{v_1} X \right)}, \quad (1.4)$$

где v_1 и v_2 - парциальные удельные объемы лактозы и воды, соответственно:

$$\nu_1 = 1,017 - \frac{0,15}{\frac{2000}{X} - 19} + 2,2 \cdot 10^{-4} \cdot t, \quad (1.5)$$

$$\nu_2 = 0,6058 + \frac{0,2}{\frac{2000}{X} - 19} + 5 \cdot 10^{-4} \cdot t, \quad (1.6)$$

здесь t - температура, °С.

Шестовым (1998 г.) предложено уравнение:

$$\rho = 1094,9 + 350,1 \cdot C_{hyd} = 276,8 \cdot C_{hyd}^2 + 154,4 \cdot C_{hyd}^3 - 0,305 \cdot T, \quad (1.7)$$

где C_{hyd} - концентрация раствора гидрата α - лактозы, $\frac{\text{кг}_n}{\text{кг}_{H_2O}}$, T - температура, °К.

Уравнение (1.7) выбрано в качестве расчетного в настоящей работе.

1.2 Вязкость водных растворов α - лактозы

В [196] вязкость водных растворов α - лактозы исследована при 20 и 25 °С в интервале концентраций, выраженных в массовых долях от 0-0,35 (в пересчете на безводную α - лактозу).

В [50] приведены опытные данные для 0,0-38,0 % ангидрида α - лактозы при 20-70 °С.

Предложено уравнение:

$$\nu = \frac{1}{\nu_{H_2O}^{-1} - Ax} \quad (1.9)$$

где $A=2,29 \cdot 10^4 + 0,0465 \cdot 10^4 \cdot (t-20)$; ν и ν_{H_2O} - кинематическая вязкость, $\text{м}^2/\text{с}$, соответственно раствора и воды при данной t ; x - концентрация безводной α -лактозы, %.

По имеющимся экспериментальным данным Шестовым (1998 г.) было предложено следующее уравнение:

$$\nu = \frac{4,674 \cdot 10^{-5} \exp \left[237,9 \cdot \frac{C_{hyd}}{(T - 198,25)} \right]}{T - 244,76}. \quad (1.10)$$

1.3 Растворимость лактозы.

При изучении образования новой фазы из пересыщенных растворов и других физико-химических процессов важное значение имеет растворимость изучаемого вещества в функции температуры и концентрации примесей.

Известно [201], что β -лактоза растворяется значительно быстрее α -лактозы. Поэтому, вероятно, при низких температурах скорость мутаротации может определять общую скорость растворения лактозы.

Хадсоном (1908 г.) была исследована растворимость α -лактозы от -30 до 100 °С. Экспериментальные данные приведены также в [51, 80]. Установлен [170] температурный коэффициент растворимости, равный 1,3 (при изменении температуры на 10 °С).

Д. Тэрбли и О. Ситнаем [215] представлен следующий полином для расчета растворимости α -лактозы в воде:

$$C_s = 0,1058 + 0,221 \cdot 10^{-2} t + 0,184 \cdot 10^{-4} t^2 + 0,34 \cdot 10^{-6} t^3. \quad (1.11)$$

Значительное влияние на растворимость лактозы оказывают добавки [9]. Прежде всего растворимость зависит от pH раствора, имея максимальное значение при pH= 4-5, что, по-видимому, связано со скоростью мутаротации.

1.4 Показатели преломления α - лактозы.

В [233] проанализированы существующие опытные данные по показателям преломления n_D^{20} водных растворов α -лактозы и предложены уравнения на их основе:

1) для ненасыщенных растворов:

$$n_D^{20} = 1,33299 + 1,409 \cdot 10^{-3} X + 4,98 \cdot 10^{-6} X^{-2} \quad (1.13)$$

3) для пересыщенных растворов:

$$n_D^{25} = 1,3325 + 1,384 \cdot 10^{-3} X + 6,24 \cdot 10^{-6} X^2. \quad (1.14)$$

Полянским и Шестовым определен показатель преломления в широкой области концентраций лактозы. Предложено эмпирическое уравнение для пересыщенных растворов:

$$C_{hyd} = \frac{1,04201 \cdot n_D^{20} - 1,33299}{1,49986 - n_D^{20}}, \quad (1.15)$$

откуда

$$n_D^{20} = \frac{1,49986 \cdot C_{hyd} + 1,33299}{1,04201 + C_{hyd}} \quad (1.16)$$

В настоящей работе проверена сходимость экспериментальных данных по показателям преломления водных растворов лактозы в интервале концентраций 0,351- 0,579 кг_л/кг_{H2O} с уравнением (1.16).

Концентрацию растворов α -лактозы определяли весовым методом. Затем измеренный показатель преломления сравнивали с рассчитанным по формуле (1.16).

Установлено практически полное совпадение измеренных показателей преломления с рассчитанными по формуле (1.16) с постоянной ошибкой 0,14%, что можно объяснить погрешностью прибора.

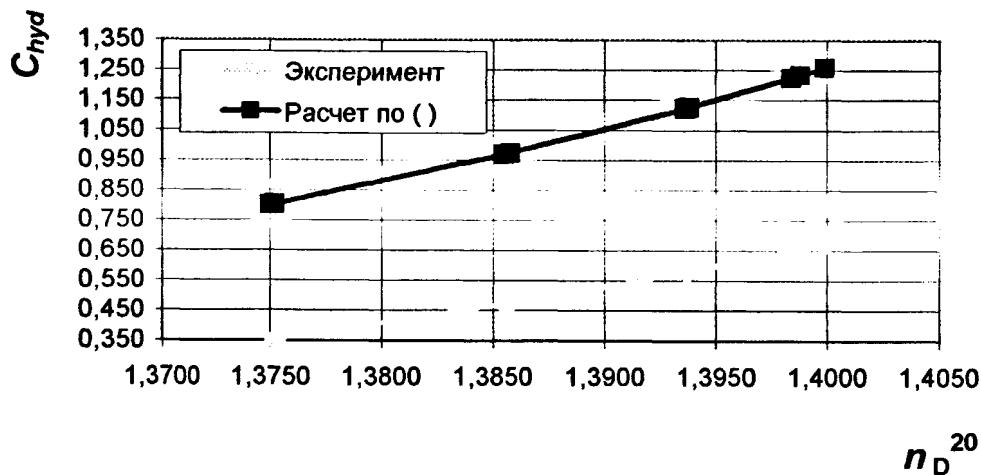


Рис. 1.

1.5 Коэффициенты молекулярной диффузии α -лактозы.

В [189, 6, 148] определены коэффициенты молекулярной диффузии D , $\text{м}^2/\text{с}$ при t 10, 20 и 25 °C и концентрациях x 0- 0,2 моль/дм³. Все данные хорошо согласуются между собой, недостатком является их малочисленность (5 значений D для 3-х температур).

В [15] представлено более полное исследование коэффициентов молекулярной диффузии α -лактозы в широком интервале концентраций x (0-30 %) и температур t (25-70 °C). Измерялись D оптическим дифракционным методом.

Данные [189, 6, 148] хорошо согласуются с [15] в области малых концентраций.

Обобщение экспериментальных данных [189, 6, 148, 15] и распространение их на область высоких концентраций лактозы (до $x= 70\%$) [51] с использованием правила линейности физико- химических функций К.Ф. Павлова [47] позволило предложить для расчета D формулу вида уравнения Эйнштейна:

$$D = \frac{10^{-15} T}{\eta_w} (1,544 - 0,02058x) \quad (1.17)$$

где η_w – значение динамической вязкости воды, Па·с, при температуре Т, К.

В настоящем исследовании были определены коэффициенты молекулярной диффузии в насыщенных водных растворах. Подробно методика определения описана в 2.4.3. Полученные значения хорошо согласуются с [15].

Выводы к главе 1:

1. Дан аналитический обзор литературных данных по физико-химическим свойствам водных растворов α -лактозы. Сделан вывод о необходимости уточнения коэффициентов молекулярной диффузии α -лактозы и показателя преломления водных растворов.
2. Отработана методика определения показателей преломления водных растворов α -лактозы на рефрактометре УРЛ-2. Отбираемую пробу необходимо прогреть для растворения твердой фазы, а затем резко охладить до температуры измерения.
3. На основе проведенного экспериментального исследования показателей преломления водных растворов α -лактозы получено расчетное соотношение, связывающее концентрацию гидрата α -лактозы и показатель преломления.

ГЛАВА 2. КИНЕТИКА РОСТА И РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ α -ЛАКТОЗЫ

2.1 Обзор некоторых теоретических исследований в области кристаллизации и растворения

Скорость роста и растворения кристаллов в общем случае определяется величиной массового потока к поверхности кристалла или от него и скоростью кристаллохимической реакции.

Существует несколько теорий роста кристаллов, наиболее общеизвестными из которых являются: термодинамическая [109, 11, 226, 225], молекулярно-кинетическая [162, 163, 66, 67], дислокационная [3, 117, 81, 129] и диффузионная [59, 71, 55, 54].

Термодинамическая теория роста кристаллов Гиббса заключается в двух основных утверждениях: 1) форма кристалла определяется наименьшим значением поверхностной энергии; 2) рост кристалла происходит в связи с образованием новых плоскостей кристаллизации вследствие образования двумерных зародышей.

Идеи Гиббса и [71, 75] нашли продолжение в работах Фольмера [55, 54]. Экспериментально исследуя рост кристаллов ртути, Фольмер пришел к выводу, что молекулы адсорбируются на поверхности кристалла и в таком состоянии могут либо перейти в раствор, либо присоединиться к кристаллической решетке. Уравнения скорости роста кристаллов, полученные Фольмером, согласуются с экспериментом лишь при малых движущих силах раствора.

Представления о росте кристаллов благодаря двумерным зародышам были использованы Тодесом [103] и Рогинским [35, 1].

Молекулярно-кинетическая теория, получившая дальнейшее развитие в работах Косселя [162, 163], Странского [66] и Каишева [67], была основана на предположении Фольмера и Брандеса [103] о послойном росте кри-

сталлов. Молекулярно-кинетическая теория основана на принципе минимума свободной энергии с учетом энергии присоединения (или отрыва) единичных элементарных масс, локализованных в различных положениях на поверхности кристалла. Недостатком теории Косселя-Странского является то, что не учитывается влияние среды и предполагается, что рост кристаллов происходит при очень небольшом пересыщении. Молекулярно-кинетическая теория, механизмом которой является образование мономолекулярных слоев, не может дать объяснение результатам работ, в которых толщина слоев достигает несколько сотых долей миллиметра, т.е. превышает в несколько тысяч раз толщину одного слоя [1, 78].

Работы Бартона, Кабреры и Франка [3, 117] послужили развитием дислокационной теории, включающей так же представления Гиббса, Фольмера, Косселя, Странского и Каишева. Рост кристалла Бартон, Кабрера и Франк объясняют наличием дислокаций-пространственных искажений кристаллической решетки на поверхности кристалла и осаждением вещества из раствора в трещинах, при этом предполагается, что диффузионная подвижность на поверхности и вдоль ребра ступени очень мала.

Алbon и Даннинг [85] отметили существование спиралей роста, со средоточенных на винтовых дислокациях на поверхности кристаллов сахара-зы при их росте в чистых растворах, а так же в растворах с добавками глюко-зы и фруктозы. Ими же отмечено, что скорость движения ступеней- постоянная величина, зависящая от движущей силы.

В работе Чернова [81] при анализе концентрационного поля связывается коэффициент диффузии в растворе со скоростью обмена частиц между раствором и ступенями излома кристалла.

В работах Гилмера, Геца и Кабреры [129] изложена теория, одновременно учитывающая объемную и поверхностную диффузию. предполагают, что на скорость роста, вместе с диффузией молекул, влияют также следующие факторы:

- 1) диффузия молекул из объема, прилегающего к поверхности раздела фаз, к трещинам, где молекулы адсорбируются;
- 2) перенос адсорбированных молекул между ступенями роста;
- 3) присоединение адсорбированных молекул в узловых местах.

Основанная Щукаревым [83] Нейесом и Уитни [179] классическая диффузионная теория, для растворения и распространенная Нернстом [178] на все гетерогенные процессы, основывается на предположении, что скорость гетерогенных процессов лимитируется только диффузией. Согласно диффузионной теории скорость роста кристаллов выражается

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{D}{\delta_*} A (W_\infty - W_s) \quad (2.1)$$

где dM - количество вещества, перешедшего из раствора на поверхность кристалла за время $d\tau$,

A - поверхность растущего кристалла;

D - коэффициент диффузии;

δ_* - толщина неподвижной пленки жидкости, покрывающей поверхность кристалла;

W_∞ - концентрация в объеме раствора;

W_s - концентрация насыщения (растворимость).

Диффузионная теория Нернста не объясняет влияние примесей и относительного движения раствора и твердой фазы на скорость роста и растворения кристаллов [209, 52, 58, 24, 22, 70].

Исходили из допущения о том, что скорость кристаллохимической реакции на поверхности кристалла соизмерима со скоростью диффузии молекул растворенного вещества к поверхности Бертауд [98] и Валентон [221]. Исходя из того, что порядок поверхностной реакции равен 1, скорость роста кристаллов ими определена следующим соотношением:

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{1}{\frac{\delta_*}{D} + \frac{1}{k}} \cdot A(W_\infty - W_s), \quad (2.2)$$

где k - коэффициент скорости поверхностной реакции.

Однако как показано в [38, 168] для гидрагиллита и ряда неорганических веществ, между скоростью роста кристалла и существует не линейная зависимость, а квадратичная.

Предположение Франка [117] заключалось в том, что при малых движущих силах раствора скорость роста пропорциональна квадрату пересыщения, а при больших - первой степени

Была предпринята попытка [59] учета как переноса вещества к поверхности кристалла на основе пленочной схемы

$$\frac{dM}{d\tau} = \frac{D}{\delta_*} A(W_\infty - W_i) \quad (2.3)$$

(W_i - концентрация вещества у поверхности кристалла), так кристаллохимической реакции (включение молекул в кристаллическую решетку)

$$\frac{dM}{d\tau} = kA(W_i - W_s)^m \quad (2.4)$$

где m - порядок поверхностной реакции.

Значение порядка реакции $m=2$ взято из работы Марка [168], в которой выяснено, что скорость роста зависит от второй степени движущей силы. Исключая неизвестную концентрацию W_i , представлено выражение для скорости роста кристаллов [59].

Рассмотренные модели роста и растворения называют δ_* , как «толщина неподвижного слоя раствора прилипшего к кристаллу». Согласно современным представлениям о диффузионной кинетике в системах твердое тело- жидкость [35, 82] раствор в пределах диффузионного пограничного слоя δ , в котором сосредоточено основное сопротивление переносу вещества, не является неподвижным. Толщина диффузионного пограничного слоя за-

висит от природы диффундирующего вещества и гидродинамических условий. Для некоторых обтекаемых объектов диффузионные задачи решены [35].

Например, при обтекании пластины толщина диффузионного пограничного слоя равна

$$\delta = 4,64 D^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \sqrt{\frac{x}{U}} \quad (2.5)$$

где U - скорость набегающего потока;

x - расстояние от точки набегания;

D и ν - соответственно, коэффициенты молекулярной диффузии и кинематической вязкости.

Формула (2.5) учитывает влияние начального диффузионного участка на толщину δ , что весьма важно для роста кристаллов α - лактозы, так как на практике кристаллы обычно небольших размеров.

В случае переноса вещества к сферической твердой частице радиусом r или от нее при очень малых числах $Re=2ur/\nu \leq 1$ толщина диффузионного слоя равна [35]

$$\delta = \frac{1,15 [\Theta - \frac{1}{2} (\sin 2\Theta)]}{\sin \Theta} \cdot \sqrt[3]{\frac{4Dr^2}{3U}} \quad (2.6)$$

(U - скорость обтекания, Θ - угол с вершиной в центре шара, отсчитываемый от точки набегания). Из (2.6) видно, что δ растет с углом Θ , т.е. поверхность сферы неравнодоступна в диффузионном отношении.

В работе [35] также получено выражение величины диффузионного пограничного слоя на врачающемся при ламинарном режиме движения диске

$$\delta = 1,61 D^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

(ω - угловая скорость вращения диска).

Воспользовавшись выражением для толщины диффузионного слоя, можно сделать количественную оценку потока к граням кристаллов в процессе их роста.

2.2 Кинетика роста кристаллов α - лактозы

2.2.1 Изомерные формы лактозы. Кинетика мутаротации.

Лактоза (молочный сахар) имеет строение 4-(β -D-галактопиранозил)-D-глюкопиранозы и может существовать в виде α - и β - аномеров, которые в водном растворе легко превращаются друг в друга через таутомерную форму с карбонильной группой [201].

При этом оптическое вращение раствора изменяется до установления динамического равновесия между α - и β - формами. Это явление взаимного превращения аномеров называется мутаротацией. Мутаротация происходит даже в стекловидных, содержащих менее 8% воды, растворах лактозы [204]. Положение мутаротационного равновесия зависит от температуры и не зависит от pH раствора [203].

При температурах выше 93,5 °C из пересыщенных растворов кристаллизуется безводная β - форма лактозы, ниже 93,5 °C- моногидрат α - формы [201]. Обычный товарный молочный сахар является α - гидратом [147]. Хорошо образованные кристаллы α - гидратов имеют характерную форму «томагавка» [140, 172], их кристаллографические данные приводятся в [91, 118].

Кристаллизация α - формы приводит к изменению соотношения концентраций двух форм в растворе, но мутаротация стремится восстановить равновесие. Если скорость мутаротации значительно ниже предельной скорости фазового перехода, то мутаротация лимитирует скорость кристаллизации [144].

Скорость превращения α - формы в β -форму определяется выражением:

$$-\frac{d[\alpha]}{d\tau} = K_1[\alpha] - K_2[\beta],$$

где $[\alpha]$, $[\beta]$ - концентрации α - и β - форм, K_1 , K_2 - константы скорости прямой и обратной реакций, τ - время. Аналогично скорость изомеризации β - формы в α -форму:

$$-\frac{d[\beta]}{d\tau} = K_2[\beta] - K_1[\alpha].$$

Для определения концентраций α - и β - изомеров в растворе обычно применяется поляриметрический метод [219, 135, 174], при этом в случае многокомпонентных систем следует учитывать изменение оптического вращения аномеров лактозы при образовании их ассоциатов, например с солями [224]. Перспективным методом определения содержания аномеров лактозы в сложных смесях является газо- жидкостная хроматография [128, 137, 189].

Найденные различными исследователями [140, 21, 217, 135, 174, 46, 175, 184] константы скорости мутаротации сильно отличаются друг от друга. Энергия активации мутаротации (по Аррениусу) составляет 12- 17 ккал/моль.

Мутаротация подвержена общему кислотно- основному катализу. Она ускоряется веществами, способными отдавать ион водорода в сочетании с соединениями, способными присоединять его. В водном растворе в отсутствие примесей мутаротация катализируется самой лактозой, являющейся слабой кислотой [37].

Под действием кислот и особенно щелочей скорость мутаротации резко возрастает [217, 192, 216]. Приводится [216] графическая зависимость константы K_2 от pH (она имеет минимум при pH 4-5). Известны также эмпирические уравнения для расчета K_1 и K_2 при различных pH [192, 141].

На катализическую активность были исследованы и другие вещества, среди которых составные части молока. Так, скорость мутаротации лактозы в присутствии гидролизующихся солей, а так же в сыворотке, значительно больше, чем в чистой воде [134, 192, 194]. Азотсодержащие органические основания также ускоряют мутаротацию [222, 216]. С другой стороны, мутаротация замедляется нейтральными солями и тяжелой водой [194, 187, 186, 185]. Сахароза, употребляющаяся как составная часть при выработке ряда молочных продуктов, например сгущенного молока с сахаром, в концентрациях до 40 % практически не влияет на скорость α - β - изомеризации, а в более высоких концентрациях снижает ее [217, 194].

Рост кристаллов из может быть описан следующей упрощенной моделью [188]. У поверхности кристалла существует пограничный слой раствора, находящийся в динамическом равновесии с поверхностью кристалла, с одной стороны, и с основной фазой пересыщенного раствора, с другой. Процесс протекает в несколько стадий:

- 1) перенос вещества к поверхности пограничного слоя;
- 2) диффузия через этот слой к поверхности кристалла;
- 3) движение частиц вдоль поверхности кристалла и их включение в поверхностную решетку (поверхностная реакция);
- 4) отвод тепла кристаллизации и освободившейся гидратированной воды от поверхности кристалла.

В случае лактозы стадии 3 будет предшествовать еще стадия мутаротации. Скорость роста кристаллов лактозы будет определяться одной или несколькими наиболее медленными стадиями, к которым можно отнести диффузию, мутаротацию и поверхностную реакцию.

Скорость роста кристаллов обычно выражается:

- 1) линейной скоростью

$$L = \frac{dl}{d\tau}$$

где l - характеристический размер кристаллов;

2) удельной скоростью

$$j = \frac{1}{F} \frac{dM}{d\tau}$$

где M , F - общая масса и поверхность кристаллов в единице объема системы или на единицу массы растворителя;

3) массовой скоростью

$$\frac{dM}{d\tau}$$

Взаимосвязь между ними выражается соотношением:

$$\frac{dM}{d\tau} = jF = \frac{3\alpha\rho_c}{\beta} LF \quad (2.8)$$

где α , β - объемный и поверхностный коэффициент формы; ρ_c - плотность кристаллов.

Кинетика роста кристаллов α - лактозы из водных растворов изучалась следующими методами:

- 1) по падению пересыщения раствора [219], или по приросту массы кристаллизата [215];
- 2) способом Кухаренко- измерением массы больших кристаллов, выражаемых при постоянном пересыщении [151, 153, 152, 180];
- 3) микроскопическим методом [173, 172, 222].

Первый способ, наиболее простой, имеет два существенных недостатка: во-первых, он пригоден только при большой объемной концентрации кристаллов, что затрудняет оценку гидродинамических условий, во-вторых, в результаты вносит ошибку рост вторичных зародышей. Способ Кухаренко

обладает тем недостатком, что очень крупные кристаллы могут расти с иной скоростью, чем кристаллы обычных размеров [188, 153].

Рассмотрим отдельно факторы, которые могут влиять на скорость роста кристаллов α - лактозы.

Кристаллическая поверхность

Поскольку рост кристаллов является гетерогенным процессом, его массовая скорость пропорциональна доступной поверхности кристаллов [201]. Однако, отмечается [219], что при двукратном увеличении поверхности скорость роста кристаллов лактозы (измерявшаяся по падению пересыщения) возрастает менее, чем в два раза, тем не менее это отклонение, по-видимому, связано со вторичным зародышеобразованием, которое относительно больше увеличивает меньшую кристаллическую поверхность. Перемешивание суспензии увеличивает доступную поверхность, поднимая кристаллы со дна сосуда, и тем самым может ускорить их рост.

Диффузия

Перенос молекул растворенного вещества через пограничный слой осуществляется путем молекулярно-конвективной диффузии, скорость которой выражается уравнением внешней массоотдачи:

$$i_d = \beta(C_\infty - C_s) \quad (2.9)$$

где β - коэффициент массоотдачи $\left(\beta = \frac{D}{\delta}\right)$; D - коэффициент молекулярной диффузии; δ - толщина диффузионного слоя; i_d - плотность потока переносимого вещества. Перемешивание увеличивает скорость диффузии вследствие уменьшения толщины пограничного слоя.

Предполагается [69, 181, 214, 220, 223], что в чистом растворе скорость диффузии лактозы выше скорости поверхностной реакции.

Поверхностная реакция

Теоретические зависимости, описывающие кинетику упаковки частиц в кристаллическую решетку [36, 81, 82, 93, 85], весьма сложны, но могут быть представлены [188] приближенным соотношением:

$$j = k(C_{\infty} - C_s)^n \quad (2.10)$$

здесь k - константа скорости поверхностной реакции, а экспонент n равен в разных случаях 1 или 2. Учитывая, что при стационарном процессе $\beta=i_d$, и исключая из уравнений (2.9) и (2.10) неизвестную концентрацию C_{∞} , получим:

$$j \frac{1}{k} = \left(\Delta C - j \frac{1}{\beta} \right)^n \quad (2.11)$$

Для двух теоретически возможных значений получим выражения:

$$j = \left(\frac{1}{k} + \frac{1}{\beta} \right)^{-1} \Delta C \quad (r=1), \quad (2.12)$$

$$\frac{k}{\beta^2} j^2 - \left(1 + 2\Delta C \frac{k}{\beta} \right) j + k(\Delta C)^2 = 0 \quad (r=2) \quad (2.13)$$

Применительно к росту кристаллов α -лактозы интересен второй случай, когда показатель степени ΔC больше единицы. Решение уравнения (2.13) имеет вид:

$$j = \frac{1}{2k\beta^{-2}} \left(1 + 2\Delta C \frac{k}{\beta} - \sqrt{1 + 4\Delta C \frac{k}{\beta}} \right), \quad (2.14)$$

где отрицательный знак квадратного корня вытекает из граничного условия: $j=0$ при $\Delta C=0$.

Зависимость j от ΔC в ограниченной области пересыщений можно представлять эмпирической функцией [44, 77] вида:

$$j = k_g (\Delta C)^p. \quad (2.15)$$

Из эквивалентности (2.14) и (2.15) следует:

$$\frac{k_g}{k} (\overline{\Delta C})^{p-2} = y = \frac{1}{2} (1 + 2z - \sqrt{1 + 4z}) z^{-2}, \quad (2.16)$$

где

$$z = \frac{k}{\beta} \overline{\Delta C}; \quad (2.17)$$

$\overline{\Delta C}$ - логарифмическое среднее в интервале $(\Delta C)_{\min} - (\Delta C)_{\max}$, охватываемом опытами. При условии $k/\beta = const$ из уравнения (2.16) следует соотношение между z и p :

$$\frac{d \lg y}{d \lg \overline{\Delta C}} = \frac{d \lg y}{d \lg z} = p - 2. \quad (2.18)$$

Имеется таблица [188], связывающая переменные z , y и p между собой. С помощью таблицы и уравнений (2.16), (2.17) можно по экспериментальным значениям k_g и p приближенно рассчитать k и β .

Аналогичный анализ был проведен [210] с использованием модели объемной диффузии БКФ [105] и дислокационной теории [92], вместо упрощенных зависимостей (2.9), (2.10).

При кристаллизации α -лактозы эмпирический экспонент p превышает единицу [220, 172, 222], хотя точное его значение не было установлено из-за низкой точности эксперимента. Джилен и Коултер [219, 215] получили следующие кинетические уравнения:

$$j = 0,148(C_\infty - C_s)^{2,52} \quad (t = 30^\circ C)$$

$$j = 0,914(C_\infty - C_s)^{2,13} \quad (50^\circ C \leq t \leq 70^\circ C)$$

здесь $[j] = \frac{m^2}{(m^2 \cdot \text{мин})}$, $[C] = \frac{\rho}{100 \rho_{H_2O}}$.

До сих пор рассматривалась массовая скорость роста кристаллов лактозы. Что касается скорости роста отдельных граней, то она по-разному меняется с пересыщением [172]. Это объясняет давно известное явление зависимости формы кристаллов α -лактозы от пересыщения [139, 146], хотя все разновидности кристаллов α -лактозы кристаллографически эквивалентны форме «томагавка» [172]. Собственно, ростом кристалла лактозы является движение грани (010) в сторону от вершины «томагавка», т.е. в положительном направлении наибольшей оси «b» кристалла [172].

Мутаротация

Известно, что нарушение мутаротационного равновесия невелико даже при больших поверхностях кристаллической фазы, т.е. мутаротация мало или совсем не влияет на скорость роста кристаллов [215, 220]. Ввиду сохранения α , β -равновесия при кристаллизации, концентрация α -формы при данной температуре пропорциональна общей концентрации лактозы, что позволяет использовать в кинетических уравнениях значения C_∞ и C_s , выраженные общим содержанием лактозы.

По не лишенному основания мнению Никкерсона [182], мутаротация может играть существенную роль при низких температурах. Ранее предполагалось [140], что при низких температурах больше всего замедляются скорости диффузии и поверхностной реакции.

Температура

Температура T может влиять на k_g и p в кинетическом уравнении (2.15), поскольку рост T в неодинаковой степени ускоряет диффузию, поверхностную реакцию и мутаротацию [201]. При этом константа k_g возрастает с температурой, вследствие чего при постоянном пересыщении ΔC скорость роста кристаллов лактозы увеличивается с повышением T , с другой

стороны при постоянной концентрации C раствора пересыщение $\Delta C = C_\infty - C_s$ уменьшается с ростом температуры, а благодаря противоположному влиянию последней на k_g и ΔC , скорость роста проходит через максимум в зависимости от T [140, 220]. По литературным данным можно сделать вывод, что максимум скорости роста примерно соответствует сверхрастворимости лактозы [201].

Добавки

Под влиянием добавок скорость роста отдельных граней кристаллов α -лактозы часто изменяется неодинаково [173, 146, 183] в результате избирательной адсорбции, что приводит к изменениям формы кристаллов.

Дополнительные компоненты могут влиять на скорость роста кристаллов лактозы различными путями [201]:

- 1) изменением скорости поверхностной реакции в результате адсорбции примеси поверхностью кристаллов;
- 2) изменением степени пересыщения, если добавка влияет на растворимость лактозы;
- 3) изменением вязкости раствора;
- 4) изменением скорости мутаротации.

Соляная (0,015 М), уксусная (0,1 М), молочная (2,5- 5 %) кислоты, углеводы, рибофлавин, желатин (и другие ПАВ) ингибируют рост кристаллов α -лактозы, напротив, кислоты в больших концентрациях, щелочи, минеральные соли, спирты ускоряют рост [152, 173, 222, 69, 20]. Скорость роста в сгущенной молочной сыворотке (чистотой 90 %) практически такая же, как в чистом растворе лактозы [152].

Особый интерес вызывает влияние такой «добавки», как β -форма лактозы. Сообщалось [139] о неубедительных экспериментах, в которых β -лактозы якобы тормозила кристаллизацию α -формы. Ван-Кревелд [222] пришел к выводу, что β -лактоза ингибирует рост игольчатых (призматиче-

ских) [139] кристаллов α - гидрата, которые образуются при кристаллизации из растворов, содержащих только α - форму лактозы. Неверно проанализировав экспериментальные результаты, он распространил этот вывод и на обычные кристаллы α - гидрата, которые образуются при кристаллизации из растворов, содержащих обе формы лактозы.

Никкерсон и Моор [62] нашли, что β - лактоза действительно ингибирует рост игольчатых кристаллов, однако не влияет на процесс роста обычных кристаллов, более того, спустя некоторое время после прибавления β - лактозы скорость роста α - кристаллов увеличивается, поскольку мутаротация приводит к повышению концентрации α - формы в растворе [181, 180]. Различное влияние β - лактозы на игольчатые и обычные кристаллы α - гидрата ведет к заключению, что она изменяет форму кристаллов (торможение роста игольчатой модификации позволяет развиться кристаллам обычного типа).

2.3 Исследование кинетики роста кристаллов α -лактозы

Скорость роста кристаллов лимитируется либо кинетикой поверхностной кристаллохимической реакции либо внешнедиффузионным сопротивлением пограничного слоя, которое в некоторых практически важных случаях может быть рассчитано [50, 201]. Константу скорости роста и порядок кристаллохимической реакции определяют на основе экспериментальных данных о скорости роста кристаллов, причем достоверность результатов существенно повышается, если достигаются предельные скорости роста кристаллов. В связи с вышеизложенным в настоящей работе использован метод вращающегося при ламинарном режиме движения диска, широко используемый для исследования кинетики гетерогенных процессов [50, 201, 51, 80].

Метод вращающегося диска позволяет плавно уменьшать сопротивление пограничного слоя, достигая, таким образом, предельных скоростей роста кристаллов. Так как решение гидродинамической и диффузионной за-

дачи для вращающегося при ламинарном движении диска известно- его использовали для исследования кинетики роста кристаллов α -лактозы, кроме того, поверхность вращающегося при ламинарном движении диска равнодоступна в диффузионном отношении, что существенно облегчает расчет скорости роста кристаллов α -лактозы.

В настоящем разделе, не пытаясь рассчитать скорость роста кристаллов α -лактозы на вращающемся при ламинарном режиме движения диске в смешанной диффузионно- кинетической области, проведен анализ полученных экспериментально значений скорости роста кристаллов α -лактозы с целью получения величин основных параметров процесса.

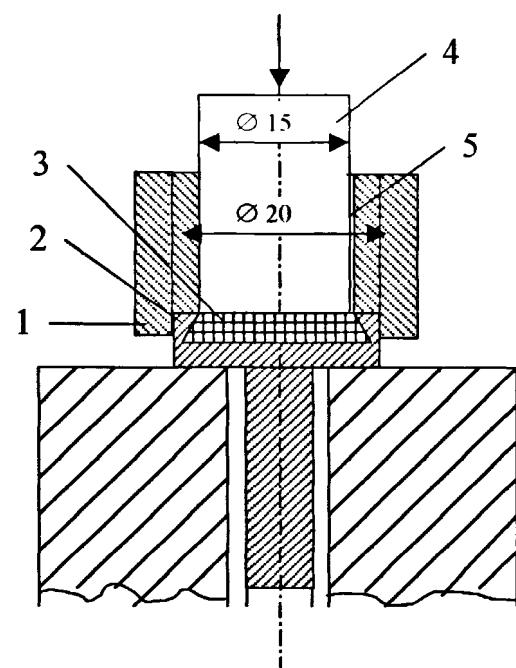
2.3.1 Описание экспериментальной установки и методики проведения эксперимента

В опытах применяли очищенные ультрафильтрацией на мембранах типа УПМ-П растворы, приготовленные из перекристаллизованной рафинированной α -лактозы. Очистку ультрафильтрацией применяли с целью удаления белковой взвеси, оставшейся после перекристаллизации. Содержание лактозы в растворе определяли рефрактометрически с точностью 0,05 % мас. Измерение концентрации проводили следующим образом. Из кристаллизатора отбирали в коническую колбу 30- 40 мл рабочего раствора α - лактозы, закрывали пришлифованной пробкой и нагревали до 50 – 60 °C, с целью избавления от возможно образовавшихся зародышей. Затем колбу быстро (в течение 1- 2 минут) охлаждали до температуры 20 °C. Полученный таким образом раствор сохранял прозрачность более 30 мин, чего вполне достаточно для проведения измерений.

Скорость вращения диска изменяли в диапазоне от 0 до 1300 об/мин, что позволяло достигать предельных скоростей роста кристаллов α - лактозы. Колебания температуры во время опыта не превышали $\pm 0,1$ °C. Интервал тем-

ператур составлял $15\div50^{\circ}\text{C}$, пересыщений - $0,141\div0,791$ кмоль/м³ в пересчете на безводную α -лактозу.

Диски из закаленной стали диаметром 20 мм имели коническую выточку с диаметром рабочего участка 15 мм, куда при давлении 30 запрессовывали порошкообразную α -лактозу. Навеску для прессования подбирали таким образом, чтобы поверхность α -лактозы после прессования составляла с обоймой диска одну плоскость. Удаление воздуха при прессовании осуществлялось через продольный канал 5 в корпусе 1 пресс-формы (рис.1). Для предотвращения растрескивания поверхности от возникающих напряжений прессование проводили трехступенчато до давления 30 Мпа. Сброс давления после каждой ступени производили постепенно, так, что продолжительность прессования составляла около 40 минут. Шероховатость рабочей поверхности пуансона 4 соответствовала $R_a = 0,050$ мкм. Диаметр рабочего участка диска составлял 15 мм, диаметр металлической обоймы диска 20 мм [62, 63].



1- корпус пресс-формы; 2- диск; 3- коническая выточка; 4- пuhanсон;
5- канал для удаления воздуха.

Рис. 2. Схема пресс-формы

После прессования диск тщательно зачищали от облоя, взвешивали с точностью $\pm 0,0001$ г на аналитических весах и помещали в воздушный термостат. Приведенный к температуре опыта диск вносили в пересыщенный водный раствор α -лактозы и приводили во вращение с заданной скоростью.

Опыты проводили в цилиндрическом кристаллизаторе (рис. 2) емкостью около одного литра, состоящем из двух терmostатируемых секций 1, 3 из нержавеющей стали, между которыми находилась кольцевая вставка из органического стекла 2, что позволяло вести визуальное наблюдение за процессом кристаллизации. Диск 5 с впрессованной в коническую выточку 4 α -лактозой вводили и выводили из кристаллизатора по направляющей стойке 8, которая служила так же для закрепления электродвигателя постоянного тока 7. Скорость вращения диска регулировали и поддерживали постоянной с помощью электропривода ЭПЛ-Е-10. Измерения скорости вращения вала электродвигателя проводили механическим тахометром СК- 751 или строботахометром СТ- 5. Температуру в кристаллизаторе контролировали термометром 11.

Продолжительность опыта засекали по секундомеру от момента включения электродвигателя до его остановки.

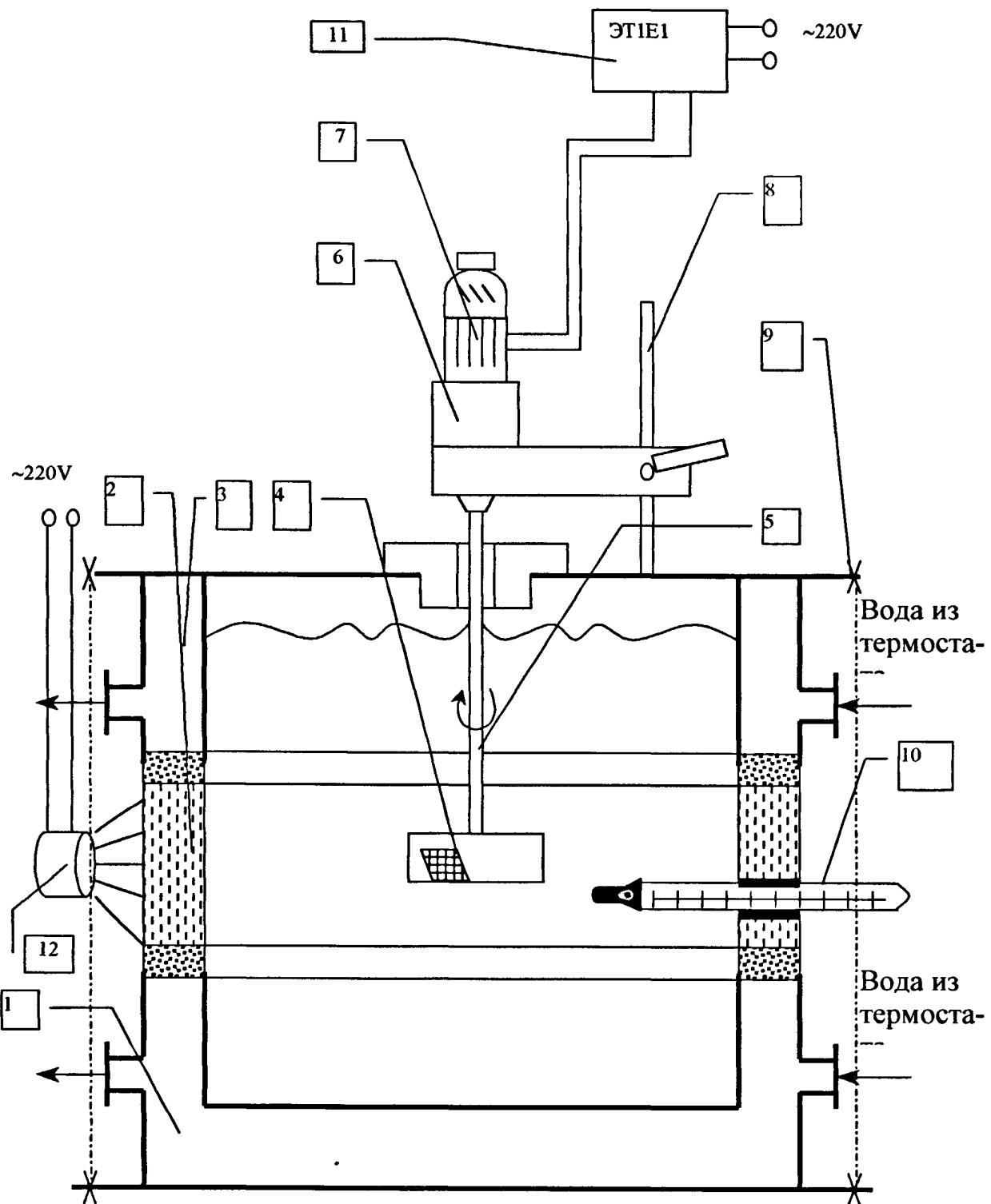
При появлении первых признаков начала массовой кристаллизации диск вынимали из раствора и удаляли маточный раствор использованием насыщенного α -лактозой ацетона и центробежной сушки при вращении диска со скоростью 10000-12000 об/мин в течение 15- 30 минут.

Скорость роста кристаллов α -лактозы определяли по приращению за время эксперимента массы подложки диска на аналитических весах и рассчитывали по формуле (2.197), при этом учитывали массу α - лактозы, оседавшей на диске с момента погружения его в пересыщенный раствор до включения электродвигателя и после остановки диска при его извлечении из раствора. С этой целью были поставлены специальные опыты при соответствующих температурах и пересыщении.

Необходимо отметить, что после первых опытов наблюдался эффект поглощения порами подложки влаги из раствора, которая затем в течение некоторого времени испарялась. Для ликвидации такого эффекта было проведено от 5 до 8 наращиваний кристаллов на поверхности, в результате которых создавался экран (из кристаллов), который препятствовал попаданию влаги в подложку. После того, как кристаллическая поверхность «заросла» кристаллами масса диска после опыта не изменялась: замеры массы проводились через 1 минуту после сушки и через 1 неделю.

При расчете константы скорости роста и порядка реакции использовались значения приращений масс, полученные на «заросших» подложках, во избежание ошибки.

Так же были поставлены эксперименты для выявления концевого эффекта, т.е. прироста массы диска за время погружения, изъятия его из раствора и установки на вал высокооборотистого электродвигателя. Эксперименты показали отсутствие какого-либо ощутимого прироста массы диска на самых высоких пересыщениях, использовавшихся в опытах, все они (изменения массы) лежали в пределах погрешности взвешивания аналитических весов.



1,3 – секция теплообменная; 2 – кольцо из оргстекла; 4 – коническая выточка; 5 – диск; 6 – редуктор; 7 – электродвигатель ПЛ-062; 8 – стойка направляющая; 9 – шпильки; 10 – термометр; 11 – электропривод марки ЭТ1Е1; 12 – осветительная

Рис. 3. Схема- установки

$$G = \frac{\Delta m}{M\pi r^2 \tau}, \text{ кмоль/(м}^2\text{с}) \quad (2.19)$$

где Δm - прирост массы α -лактозы, $кг$; r - радиус рабочего участка диска, $м$;
 τ - продолжительность опыта, $с$; M - молекулярная масса моногидрата
 α -лактозы.

Опытные данные по кинетике роста кристаллов α - лактозы на врачающемся при ламинарном режиме движения диске представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Опытные значения по кинетике роста кристаллов α - лактозы
на вращающемся при ламинарном режиме движения диске

№ п/п	$T, К$	ΔC моль/ $м^3$	$\omega,$ рад/с	$j_{\text{эксп}} \cdot 10^8,$ $кг/м^2 \cdot с$
1	2	3	4	5
1	288,2	0,792	4,2	1,324
2	288,1	0,793	55,5	1,562
3	288,4	0,788	117,2	1,678
4	288,3	0,791	141,3	1,756
5	288,3	0,789	146,5	1,924
6	288,3	0,791	160,1	1,970
7	288,0	0,669	189,4	1,450
8	288,2	0,665	184,2	1,421
9	288,1	0,479	234,5	0,720
10	288,1	0,477	308,8	0,665
11	288,3	0,217	316,1	0,124

12	288,1	0,217	325,5	0,111
13	293,0	0,761	3,1	0,352
14	292,9	0,762	12,6	0,705
15	293,1	0,758	68,0	1,596
16	293,0	0,761	103,6	1,995
17	293,0	0,752	125,6	2,808
18	292,9	0,756	163,3	2,831
19	293,1	0,753	198,9	2,821
20	293,0	0,761	213,5	2,886
21	293,1	0,758	257,5	2,629
22	292,8	0,617	265,9	1,909
23	292,9	0,614	283,6	1,680
24	293,1	0,425	284,7	0,753
25	293,2	0,424	303,5	0,808
26	293,0	0,211	298,3	0,151
27	293,1	0,212	300,4	0,182
28	299,0	0,728	3,1	1,820
29	298,9	0,729	9,4	2,908
30	299,1	0,726	44,0	3,141
31	299,0	0,725	105,7	3,311
32	298,9	0,729	118,3	3,873
33	299,1	0,724	122,5	3,877
34	299,1	0,726	140,3	3,830

35	299,0	0,682	180,0	3,343
36	298,8	0,683	235,5	3,300
37	298,8	0,553	246,0	2,134
38	299,3	0,546	258,5	2,050
39	299,1	0,423	276,3	1,183
40	299,2	0,420	295,2	1,231
41	299,0	0,203	300,4	0,229
42	298,9	0,202	300,4	0,225
43	303,0	0,702	4,2	0,803
44	302,9	0,703	15,7	1,642
45	303,1	0,701	63,8	1,964
46	303,1	0,677	99,4	3,194
47	303,2	0,675	132,9	3,763
48	302,9	0,671	143,4	4,314
49	302,8	0,672	148,6	4,340
50	303	0,670	149,7	4,744
51	303,1	0,668	186,3	4,375
52	303,2	0,675	205,1	4,849
53	302,8	0,681	232,4	4,763
54	303,1	0,701	240,7	4,749
55	303,1	0,701	258,5	4,987
56	303,2	0,567	261,7	3,145
57	303,0	0,568	279,5	3,234
58	302,8	0,575	271,1	3,139
59	303,0	0,570	339,1	2,921

60	302,7	0,407	367,4	1,378
61	302,9	0,406	366,3	1,432
62	302,9	0,404	384,1	1,422
63	303,1	0,407	399,8	1,483
64	303,0	0,404	404,0	1,478
65	303,2	0,194	339,1	0,347
66	303,0	0,199	362,1	0,349
67	303,1	0,195	389,4	0,361
68	303,1	0,199	411,3	0,343
69	313,1	0,640	5,2	1,937
70	313,0	0,642	35,6	2,376
71	312,9	0,644	96,3	3,951
72	312,8	0,645	135,0	4,566
73	312,5	0,651	143,4	8,692
74	312,4	0,653	151,8	8,209
75	312,6	0,647	161,2	7,781
76	313,1	0,638	185,3	8,094
77	312,4	0,596	182,1	6,618
78	312,7	0,593	190,5	6,529
79	313,2	0,583	189,4	6,753
80	313,0	0,517	149,7	4,856
81	312,5	0,524	206,2	4,946
82	313,0	0,538	230,3	5,483
83	312,7	0,543	261,7	5,581

84	312,9	0,340	305,6	1,995
85	312,7	0,345	324,5	2,005
86	313,0	0,171	298,3	0,475
87	313,1	0,171	309,8	0,459
88	323,0	0,435	4,2	1,820
89	322,9	0,437	55,5	2,908
90	323,1	0,430	117,2	3,141
91	323,2	0,430	141,3	3,311
92	322,7	0,439	146,5	6,761
93	322,9	0,437	160,1	7,251
94	323,0	0,435	189,4	6,707
95	323,1	0,384	184,2	5,266
96	323,1	0,381	234,5	5,192
97	322,8	0,243	308,8	2,183
98	323,0	0,148	316,1	0,720
99	323,3	0,141	325,5	0,649

2.3.2 Кинетика роста кристаллов α - лактозы в кинетической области

Исходя из представлений о толщине пограничного слоя скорость роста кристаллов должна достигать предельных для данной температуры и для данных пересыщений значений при достаточно большой частоте вращения диска и определяться кинетикой поверхностной кристаллохимической реак-

ции. На рис. 3 показаны кривые зависимости скорости роста кристаллов α -лактозы от частоты вращения диска при различных температурах раствора.

В табл. 1 представлены предельные скорости роста кристаллов α -лактозы для различных условий. Методом наименьших квадратов был определен порядок кристаллохимической реакции $n=2,16\pm0,08$.

Формально предельную скорость роста кристаллов описывают уравнением

$$G_{gh} = K \cdot (C_\infty - C_0)^n \quad (2.21)$$

где G_{np} - предельная скорость роста, кмоль/($m^2 \cdot c$); K - константа скорости реакции; n - порядок реакции; C_∞ - концентрация α - лактозы в объеме раствора, кмоль/ m^3 ; C_0 - концентрация насыщения, кмоль/ m^3 .

Исходя из уравнения (2.21) с учетом $n=2,16$ и опытных данных по предельным скоростям роста из табл. 1, рис. 4 были рассчитаны константа скорости кристаллохимической реакции K .

Как видно из графика $\lg K - 1/T$ (рис. 5), энергия активации составляет 56,2 кДж/моль, что так же соответствует (2.22).

Методом наименьших квадратов была определена также температурная зависимость константы скорости реакции.

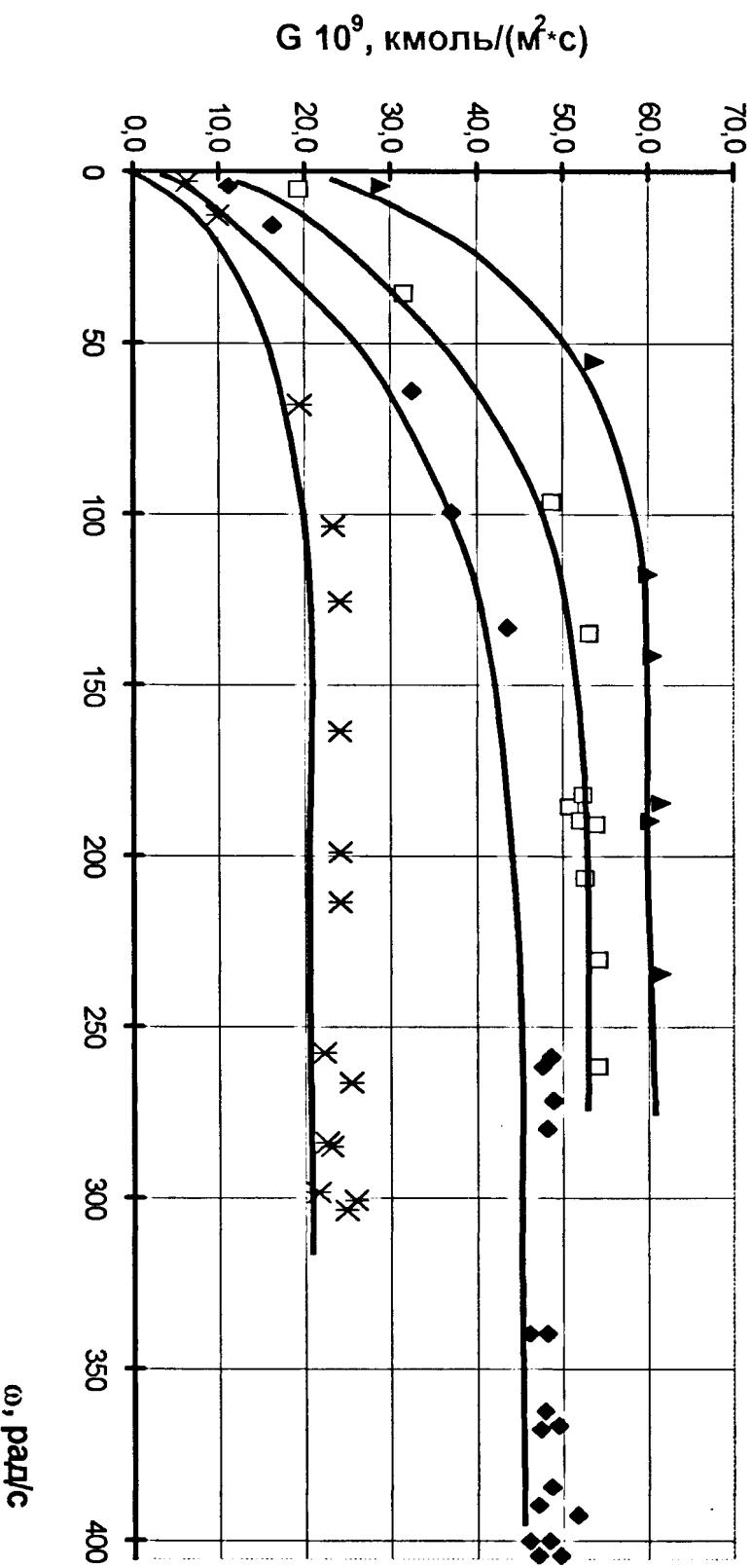


Рис. 4. Влияние скорости вращения диска на скорость роста кристаллов α -лактозы

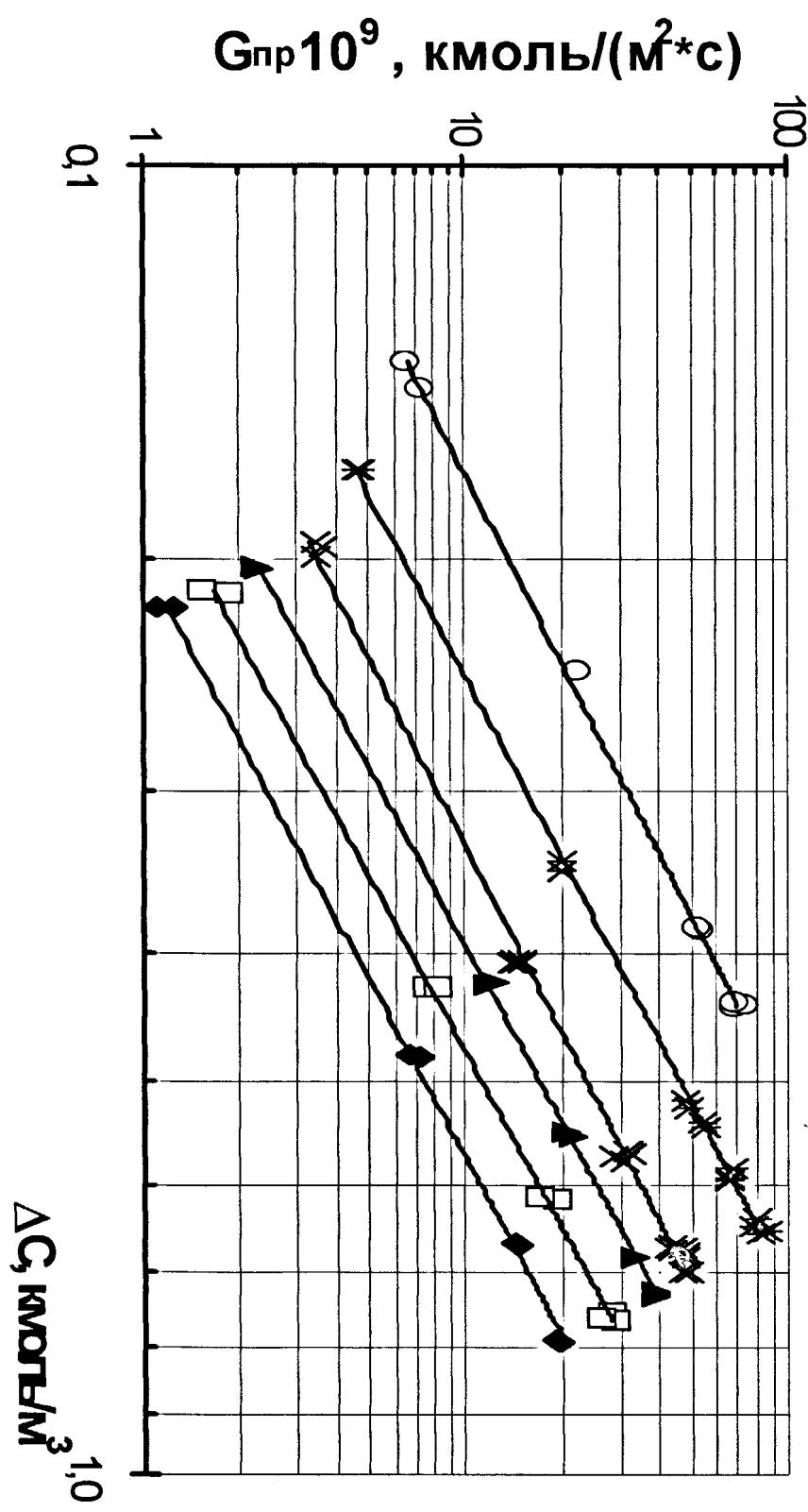


Рис. 5. Зависимость скорости роста кристаллов α -лактозы от пересыщения и температуры

◆ - 15 °C; □ - 20 °C; ▲ - 26 °C; ✕ - 30 °C; ✳ - 40 °C; ○ - 50 °C

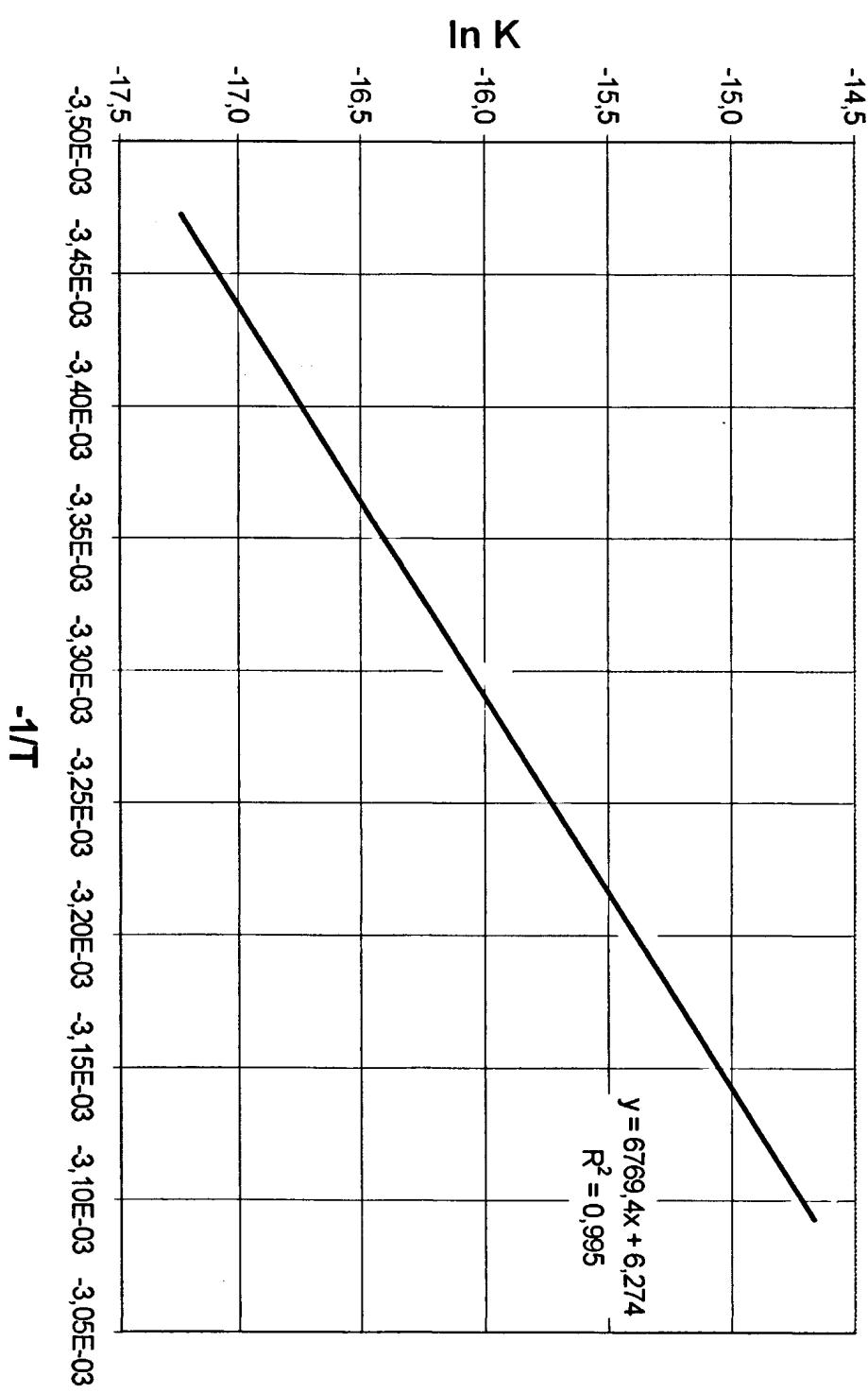


Рис. 6. Зависимость константы скорости реакции от температуры

$$K = 530,6 \cdot \exp(-56,2 \cdot 10^3 / RT) \quad (2.22)$$

где $R=8,31 \cdot 10^{-3}$ кДж/моль, T - температура, $^{\circ}\text{К}$.

Таким образом, на основании экспериментальных данных по кинетике роста кристаллов α - лактозы на вращающемся при ламинарном режиме движения диске получена следующая зависимость скорости роста кристаллов α - лактозы от температуры и пересыщения [62]:

$$G_{\text{пп}} = 530,6 \cdot \exp(-56,2 \cdot 10^3 / RT) \cdot \Delta C^{2,16} \quad (2.23)$$

2.4 Исследование кинетики растворения кристаллов

α - лактозы методом вращающегося диска

Для расчета процессов роста и растворения кристаллов α -лактозы необходимы сведения о ее коэффициентах диффузии в водных растворах. Имеющиеся в литературе данные [101-103] весьма немногочисленны и нуждаются в уточнении. В связи с этим проведено исследование кинетики растворения кристаллов α -лактозы в ее водных растворах методом вращающегося при ламинарном режиме движения диска, широко применяющимся для определения физико-химических констант [33, 98, 104, 105].

Расчет коэффициентов массоотдачи при больших плотностях диффузионных потоков осложнен наличием отличной от нуля нормальной составляющей скорости на межфазной границе, изменением физических свойств раствора в пределах диффузионного пограничного слоя и возникновением массового потока.

2.5. Массоотдача от вращающегося при ламинарном режиме движения диска

Уравнение конвективной диффузии по [4] выглядит следующим образом

$$\rho \mathbf{V} \cdot \nabla C = \nabla \cdot (\rho D \nabla W), \quad (2.24)$$

где ρ - плотность раствора, \mathbf{V} - вектор среднемассовой скорости жидкости, D - коэффициент молекулярной диффузии, W - концентрация раствора.

При условии неизменности физических свойств раствора (например, постоянства концентрации) уравнение (2.24) преобразуется в следующее соотношение

$$\mathbf{V} \cdot \nabla C = D \cdot \Delta C. \quad (2.25)$$

Используя профили скоростей около вращающегося диска при ламинарном режиме движения [159, 108] Левичем [35] было получено решение (2.25) для граничных условий

$$\left. \begin{array}{ll} W=W_\infty & \text{при } y \rightarrow \infty \\ W=W_s & \text{при } y \rightarrow 0 \end{array} \right\} \quad (2.26)$$

И чисел Шмидта $Sc \gg 1$

$$n = 0,62 \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot \nu^{-\frac{1}{6}} \cdot \omega \cdot \Delta W, \quad (2.27)$$

где n - плотность диффузационного потока (локальная, равная средней по площади диска), ν - коэффициент кинематической вязкости, ω - угловая скорость вращения диска, $\Delta W=W_s - W_\infty$, индекс "s" означает условия на межфазной границе.

При числах Шмидта $Sc < 100$ для расчета массоотдачи рекомендуется [45] более точная зависимость

$$n = \frac{0,621 \cdot D^{\frac{2}{3}} \cdot v^{-\frac{1}{6}} \cdot \omega \cdot \Delta W}{1 + 0,298 \cdot Sc^{-\frac{1}{3}} + 0,145 \cdot Sc^{-\frac{2}{3}}} \quad (2.28)$$

Из соотношений (2.27) и (2.28) вытекает, что локальная плотность массового потока к поверхности диска не зависит от расстояния до оси вращения, что обуславливает одно из важнейших свойств метода вращающегося диска- равнодоступность (в диффузионном отношении) его поверхности.

Экспериментальные подтверждения соотношений (2.27) и (2.28) приводятся в [35, 48].

Для веществ, обладающих высокой растворимостью, задача конвективной диффузии решенная так, как в [35] (см. уравнение (2.25)) не выполняется, так как при наличии большого градиента концентраций изменение физические свойства раствора в диффузионном пограничном слое непостоянны. Так же, в этом случае, необходимо учитывать массовый поток, независимо от величины градиента [4, 57].

Для бинарной системы локальные потоки компонентов представлены следующим соотношением [4]

$$n_1 = W_1(n_1 + n_2) - \rho D_{12} \nabla W_1 \quad (2.29)$$

где n_1 и n_2 - локальные потоки компонентов 1 и 2 относительно неподвижной системы координат, $W_1 = \rho_1 / \rho$ - массовая доля 1 в растворе, ρ_1 - объемная массовая концентрация 1 в растворе, ρ - плотность раствора, D_{12} - коэффициент диффузии 1 в растворе.

У непроницаемой межфазной границы поток растворителя отсутствует, то есть $n_2=0$, следовательно, согласно [4, 30]

$$n_{1s} = -\frac{(\rho D \nabla W_1)_s}{1 - W_{1s}}, \quad (2.30)$$

где индекс “s”- обозначает условия на стенке.

В случае растворения кристаллогидратов вблизи межфазной границы поток кристаллизационной воды необходимо учитывать. Если S - отношение

массы воды к массе безводного вещества в молекуле кристаллогидрата, то при локальном потоке n_1 растворяющегося компонента возникает дополнительный поток кристаллизационной воды, равный $n_1 S$. После чего для межфазной границы можно записать

$$n_{ls} = W_{ls} \cdot n_{ls} (1 + S) - (\rho D \nabla W_1)_s \quad (2.31)$$

откуда

$$n_{ls} = -\frac{(\rho D \nabla W_1)_s}{1 - W_{ls} (1 + S)} \quad (2.32)$$

Используя (2.32) и, учитывая, что диффузия протекает в нормальном к поверхности диска направлении, из уравнения (2.27) коэффициент массоотдачи при ламинарном режиме движения определяется выражением

$$\beta^* = -\frac{(\rho D dW_1 / dy)_s}{\rho_s (W_{ls} - W_{l\infty}) (1 - W_{ls} (1 + S))} = \frac{0,62 \cdot D^{2/3} \cdot v^{-1/6} \cdot \omega \cdot \Delta C}{1 - W_{ls} (1 + S)}, \quad (2.33)$$

Выражение (2.33) получено при допущении отсутствия нормальной составляющей скорости на поверхности вращающегося диска.

Анализируя уравнение (2.33) можно заключить, что игнорирование массового потока при расчетах роста и растворения кристаллов хорошо растворимых веществ может привести к существенным ошибкам. Кроме того, в общем случае следует учитывать нормальную составляющую гидродинамической скорости.

В [34] рассмотрен процесс интенсивного растворения поверхности диска в ламинарном потоке раствора при больших числах Шмидта. Предполагая, что физические свойства раствора остаются не меняющимися по толщине пограничного слоя и что поверхность диска в течение всего процесса растворения поддерживается в фиксированном положении, задачи гидродинамики и конвективной диффузии были решены совместно использованием метода сращиваемых асимптотических разложений с учетом нормальной состав-

ляющей скорости на стенке в граничном условии. Из полученного выражения для диффузионного потока на поверхности вращающегося диска следует, что в условиях интенсивного массообмена скорость массопередачи не является линейной функцией движущей силы.

В [14] решены системы дифференциальных уравнений гидродинамики и конвективной диффузии для вращающегося при ламинарном режиме движения диска. При решении учтено изменение физических свойств раствора в диффузионном пограничном слое при $Sc \gg 1$. Совместное решение систем уравнений проведено для малых движущих силах процесса. В [14] принято, что плотность ρ , коэффициент диффузии D и кинематическая вязкость ν зависят от концентрации по экспоненциальному закону:

$$\rho/\rho_s = \exp[K_\rho(C - C_s)], D/D_s = \exp[K_D(C - C_s)], \nu/\nu_s = \exp[K_\nu(C - C_s)], \quad (2.34)$$

где C_s - концентрация вблизи поверхности диска; K_ρ , K_D , K_ν - постоянные. В работе приводится полученное соотношение для коэффициента массоотдачи на межфазной границе

$$\beta = \beta^* \left[1 - \left(\frac{0,57}{\frac{1}{1+S} - W_{1s}} + 0,26K_D + 0,075K_\nu + 0,68K_\rho \right) \Delta C \right], \quad (2.35)$$

в котором β^* - определяется как и в (2.33).

Влияние естественной конвекции привело к значительному превышению опытных данных [14] по исследованию кинетики растворения пластины, вырезанных из монокристалла однозамещенного фосфата аммония (ADP), над расчетом по (2.35).

В [190] с помощью метода возмущений было проведено исследование эффекта изменения физических свойств раствора в диффузионном пограничном слое и нормальной составляющей гидродинамической скорости на стенке на интенсивность массоотдачи для вращающегося диска при $Sc > 100$.

Влияние естественной конвекции не учитывалось. Авторы предполагали, что плотность ρ и коэффициент диффузии D зависят от концентрации, выраженной в масс. долях, следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_{\rho} &= -\left(W_s - W_{\infty}\right) \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dW} = \ln\left(\rho_{\infty}/\rho_s\right) \\ \varepsilon_D &= -\left(W_s - W_{\infty}\right) \frac{1}{D} \frac{dD}{dW} = \ln\left(D_{\infty}/D_s\right) \end{aligned} \right\} \quad (2.36)$$

где ε_{ρ} и ε_D - не зависящие от концентрации постоянные (относитель незначимые величины).

В [190] получили следующее выражение для расчета коэффициента массоотдачи от вращающегося диска, причем приняты следующие допущения: изменением плотности в уравнении неразрывности не учитывается и принято во внимание изменение вязкости в диффузионном пограничном слое по Шуху [206]

$$\beta = \beta^* \left(1 + \frac{1}{2} \varepsilon_{\rho} + 0,262 \cdot \varepsilon_D - 0,566 \cdot \varepsilon_{\nu} + \frac{1}{6} \varepsilon_{\rho}^2 + 0,046 \cdot \varepsilon_D^2 + \right. \\ \left. + 0,407 \cdot \varepsilon_{\nu}^2 + 0,215 \cdot \varepsilon_{\rho} \varepsilon_D - 0,566 \cdot \varepsilon_{\rho} \varepsilon_{\nu} - 0,232 \cdot \varepsilon_D \varepsilon_{\nu} \right) \times \left(\frac{\rho_{\infty} \cdot \mu_{\infty}}{\rho_0 \cdot \mu_0} \right)^{1/6} \quad (2.37)$$

где β^* определяется, как и в (2.33), $\varepsilon_{\nu} = \frac{W_s - W_{\infty}}{1/(1+S) - W_s}$ - малый параметр, учитывающий наличие нормальной составляющей скорости на межфазной границе.

Выражение (2.37) применимо при $|\varepsilon_{\nu}| \leq 0,4$, $|\varepsilon_{\rho}| \leq 0,6$, $|\varepsilon_D| \leq 1,2$.

Используя дифференциальное уравнение конвективной диффузии, полученного в [190] в [113] с учетом изменения физических свойств раствора и наличия нормальной составляющей скорости на стенке, задача решена интегральным методом

$$\beta = \beta^* \frac{(1 - 0,222\xi - 0,167\beta')^2 \left(\frac{\rho_{\infty} \mu_{\infty}}{\rho_s \mu_s} \right)^{1/6}}{1 - 0,027\gamma + \varepsilon_{\nu}(0,544 + 0,012\gamma) - \varepsilon_{\rho}(0,0656 - 0,545\gamma - 0,388\beta')}, \quad (2.38)$$

где коэффициенты β' и ξ находятся из эмпирической зависимости коэффициента диффузии от безразмерной концентрации $X=(W-W_\infty)/(W_s-W_\infty)$ в виде [113]

$$D/D_s = 1 - \beta'(1 - X) - \gamma(1 - X)^2 \quad (2.39)$$

Выражение (2.38) справедливо при $-0,7 \leq \varepsilon_v \leq 3,0$, $-0,4 \leq \varepsilon_\rho \leq 0,3$, $0,33 \leq D_\infty/D_s \leq 3,0$. Поправка Шуха $(\rho_\infty \mu_\infty / \rho_s \mu_s)^{1/6}$ учитывающая изменение в диффузионном пограничном слое вязкости раствора получена для восьмикратного изменения вязкости [206]. В [113], проведенное экспериментальное исследование кинетики растворения KBr и сахарозы подтвердило правомерность использования (2.37) во всем изученном интервале движущих сил процесса. Однако, при растворении сахарозы, для которой изменение вязкости диффузионном погранслое превышало десятикратное значение уравнение (2.37) справедливо для небольших движущих сил.

В [190] отмечено, что при расчете коэффициента массоотдачи игнорирование изменения физических свойств раствора в поперечном к поверхности диска направлении может вызвать ошибку до 30 %.

2.5.1 Методика проведения и результаты эксперимента

При растворении α -лактозы методом вращающегося диска необходимо, во-первых, добиться соответствия опытных данных по кинетике растворения плохо растворимого вещества уравнению Левича [35] и определить условия, позволяющие пренебречь влиянием краевого эффекта. Необходимо, во-вторых, проверить отсутствие кинетического сопротивления или других эффектов при растворении кристаллов α -лактозы в выбранном интервале параметров процесса.

В [61] для проверки первого требования было проведено исследование кинетики растворения бензойной кислоты в водно- глицериновом растворе при $25 \pm 0,1$ °C и различных скоростях вращения диска.

Установлено, что при $\omega^{1/2} < 2,5$, что соответствует числу $Re \approx 15$, опытные значения коэффициента массоотдачи β_{on} начинают существенно отличаться от расчета по формуле (2.27), так как толщина гидродинамического пограничного слоя $\delta_0 = 3,6 \sqrt{\frac{v}{\omega}}$ [35] становится соизмеримой с радиусом диска. Мож-

но заключить, что при $\frac{\Delta r}{\delta_0} > 1/2$, где Δr протяженность в радиальном направлении металлической обоймы, зависимость (2.27) выполняется и можно пренебречь краевым эффектом.

Поскольку геометрические размеры диска использовавшегося в настоящем исследовании совпадают с размерами диска в [61], нами была проведена серия опытов (для проверки влияния краевого эффекта) по исследованию кинетики растворения α - лактозы в ее водных растворах. Температура t была равна 35 °C, скорости вращения ω диска менялись от 1,5 до $7,9 \text{ c}^{-1}$.

Опыты проводили по методике описанной в 2.3.1 с той лишь разницей, что в этом случае происходило растворение наращенной ранее кристаллической подложки.

После извлечения диска из раствора «подложку» сушили вращением на воздухе в течение 15-40 мин при скорости вращения ~ 10000 - 12000 об/мин, очищали диск от остатков растворов и взвешивали на аналитических весах.

Скорость растворения определяли по убыли массы диска Δm с учетом концевого эффекта, а коэффициенты массоотдачи рассчитывали по формуле [113]

$$\beta = \frac{\Delta m}{\rho_s (W_s - W_\infty) F \cdot \tau} \quad (2.40)$$

в которой ρ_s , W_s - плотность и концентрация насыщенного раствора, W_∞ - концентрация в объеме раствора, масс. доля, F - площадь поверхности диска, τ - продолжительность опыта.

На рис.6 сравниваются результаты эксперимента с формулой Левича (2.27), которая, как известно, была получена в допущении, что радиус диска намного больше толщины гидродинамического пограничного слоя.

Как видно из рисунка, при опытные значения коэффициентов массоотдачи начинают существенно отличаться от рассчитанных по формуле (2.27) при $\omega^{1/2} < 2,5$ ($Re \approx 62$). Таким образом для условий данной системы (α -лактоза- вода) краевым эффектом можно пренебречь при $\frac{\Delta r}{\delta_0} > 0,79$, где Δr - протяженность в радиальном направлении металлической обоймы.

Для проверки отсутствия кинетического сопротивления и других эффектов при растворении была исследована скорость растворения α -лактозы при температуре 35 °C, частоте вращения 14-597 об/мин и движущей силе раствора $\alpha = \frac{W_{A0}}{W_{A\infty}} = 1,017$.

Использованием экспериментальных данных, представленных на рис. 7, рассчитан показатель степени в зависимости $\beta_{жкн} = f(\omega^n)$, который близок к $n \approx 0,5$, что согласуется с теоретическим анализом согласно уравнению (2.33) и указывает на диффузионный характер процесса растворения кристаллов α - лактозы.

На рис. 8 показана графическая зависимость $\lg \beta$ от $1/T$ при угловой скорости вращения диска $\omega = 9,11$ рад/с, которая дает возможность представить температурную зависимость коэффициента массоотдачи в виде уравнения, аналогичного уравнению Аррениуса

$$\beta = const \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

где R - универсальная газовая постоянная.

Рассчитанное значение энергии активации $E=18,7$ кДж/моль процесса растворения кристаллов α -лактозы существенно ниже энергии активации $E=56,2$ кДж/моль для роста кристаллов [4], что также подтверждает диффузионный характер протекания процесса растворения α -лактозы.

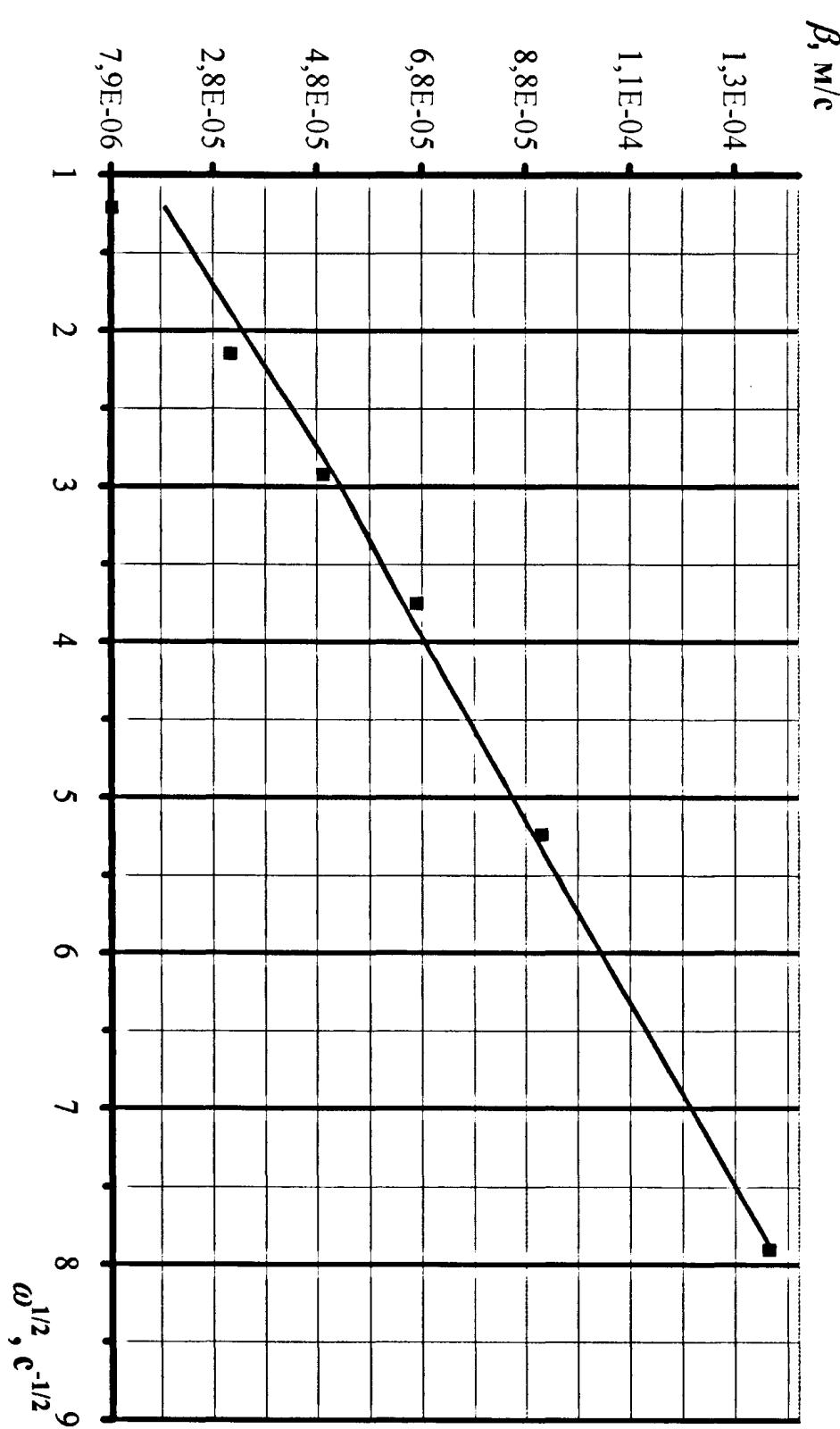


Рис. 7. Массоотдача от вращающегося диска при растворении кристаллов α -лактозы

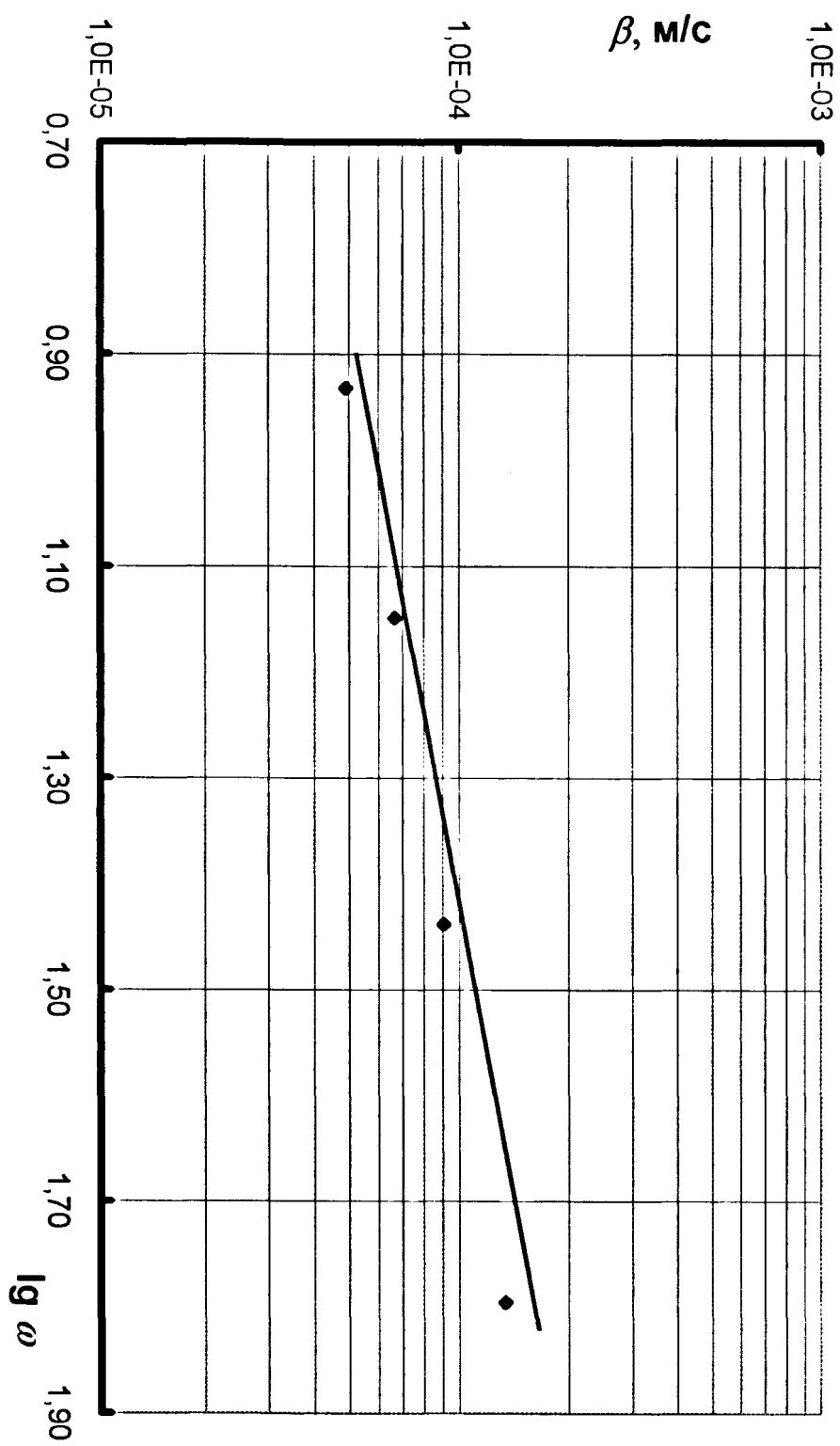


Рис. 8. Зависимость коэффициента массоотдачи от угловой скорости вращения диска

Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

№ опыта	Отношение W_s/W_∞	Движущая сила, $\rho_s(W_s - W_\infty)$, кг/м ³	Коэффициент массоотдачи, $\beta_{\text{эксп}} \cdot 10^5$, м/с
1	2	3	4
$t=20^\circ\text{C}$, $\omega=8,58 \text{ c}^{-1}$			
1	1,013	215,0	0,901
2	1,016	262,5	0,886
3	1,021	357,0	0,885
4	1,021	353,5	0,919
5	1,040	657,5	0,845
6	1,040	648,1	0,905
7	1,052	832,7	0,870
8	1,055	891,4	0,893
$t=30^\circ\text{C}$, $\omega=8,72 \text{ c}^{-1}$			
9	1,010	211,1	1,140
10	1,011	223,2	1,084
11	1,024	506,6	1,035
12	1,025	519,6	1,052
13	1,033	687,7	1,056
14	1,049	990,5	1,056
15	1,049	999,2	1,062
$t=40^\circ\text{C}$, $\omega=9,52 \text{ c}^{-1}$			
16	1,0081	210,4	1,448
17	1,013	325,7	1,367
18	1,026	661,7	1,409
19	1,030	760,9	1,268
20	1,047	1183,6	1,290
21	1,049	1234,3	1,282
22	1,051	1281,0	1,266

$$t = 50^{\circ}\text{C}, \omega = 9,83 \text{ c}^{-1}$$

23	1,010	315,5	1,744
24	1,023	736,6	1,780
25	1,042	1310,8	1,809
26	1,049	1526,0	1,801

2.5.2 Определение коэффициентов диффузии растворов α - лактозы

Уравнение (2.33) можно использовать для определения коэффициентов молекулярной диффузии различных веществ из опытных данных по скорости растворения вращающихся дисков.

Опытные данные по кинетике растворения кристаллов α - лактозы при постоянной скорости вращения диска и различных температурах и движущих силах представлены на рис. 9. Экстраполяцией полученных зависимостей $\lg\beta$ от $\lg W_{A0}/W_{A\infty}$ к нулевой движущей силе были определены значения β_0 при $W_{A0} \rightarrow W_{A\infty}$, на основе которых по формуле (2.33) рассчитывали коэффициенты молекулярной диффузии α - лактозы в её насыщенных водных растворах, значения которых представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Коэффициенты молекулярной диффузии α - лактозы в её насыщенных водных растворах при различных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	ω, c^{-1}	$v_0 \cdot 10^6, \text{м}^2/\text{с}$	W_{A0} , масс. доля	$\beta_0 \cdot 10^5, \text{м}/\text{с}$	$D_0 \cdot 10^{10}, \text{м}^2/\text{с}$
20	8,57	1,563	0,160	0,877	2,84
30	9,02	1,405	0,198	1,11	3,52
40	9,05	1,344	0,246	1,35	4,23
50	10,15	1,379	0,305	1,73	5,08

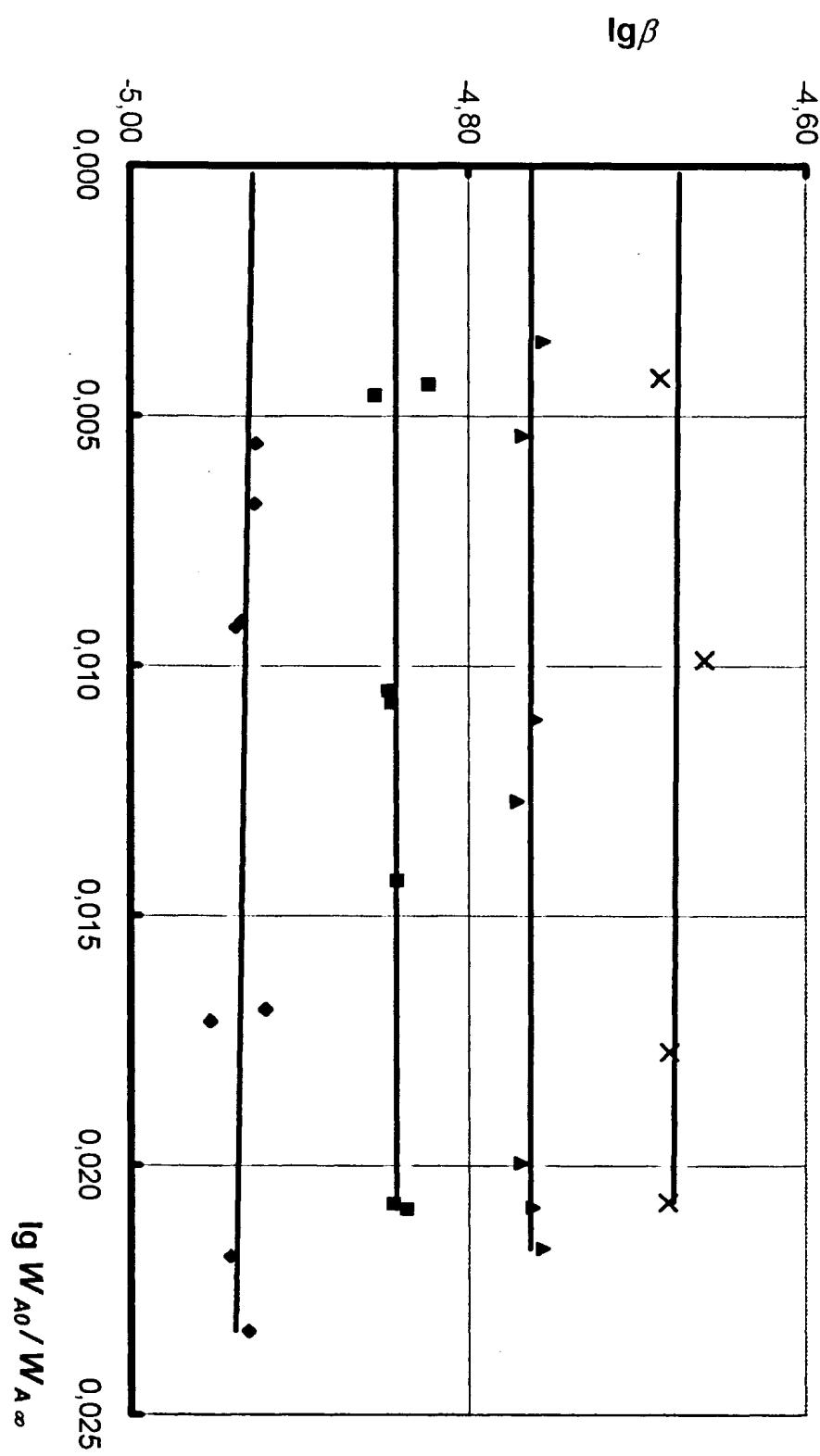


Рис. 9. Зависимость коэффициента массоотдачи от движущей силы:

Использованием известного соотношения [6], $F = T / D \cdot \mu = const$, где T - абсолютная температура, D , μ - коэффициент молекулярной диффузии растворенного вещества и динамическая вязкость растворителя соответственно, нами получено уравнение для определения коэффициентов молекулярной диффузии α - лактозы D_t при различных температурах в ее водных растворах, аппроксимирующее экспериментальные данные [170, 49, 196] и настоящей работы:

$$D_t = \frac{1,508 \cdot 10^{-15} \exp(1,86 \cdot 10^{-2} W_{A\infty})}{\mu_t} \cdot (273 + t). \quad (2.41)$$

Здесь μ_t - динамическая вязкость воды, Па·с, при температуре t °C.

Среднее и стандартное отклонения результатов расчета (2.41) от опытных данных определяли по формулам из [136]:

среднее отклонение-
$$\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{D_{эксп} - D_{он}}{D_{он}} \right|$$

стандартное отклонение-
$$\left[\frac{1}{N-3} \sum_{i=1}^N \left(\frac{D_{эксп} - D_{он}}{D_{он}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

Среднее отклонение результатов расчета по (2.41) от опытных данных составило 0,30%, максимальное отклонение 0,33%, что указывает на возможность использования зависимости (2.41) для расчета коэффициентов диффузии насыщенных водных растворов α - лактозы при различных температурах.

Соотношение (2.41) охватывает достаточно широкий интервал температур и концентраций и представляет практический интерес для описания процессов роста и растворения кристаллов α - лактозы при ее промышленном производстве.

Выводы к главе 2:

1. Отработана методика очистки водных растворов α -лактозы от белковых примесей с помощью перекристаллизации и дальнейшей ультрафильтрации на мембранах типа УПМ-П.
2. На основе проведенных экспериментов по определению скорости роста кристаллов α -лактозы методом вращающегося при ламинарном режиме движения диска при температурах 15-50 °C, пересыщениях $0,141 \div 0,791$ кмоль/м³ и различных скоростях вращения диска установлено влияние пограничного слоя на массовый поток к поверхности кристалла и достижение предельных скоростей роста при минимальном диффузационном сопротивлении.
3. Определены порядок кристаллохимической реакции $n=2,16 \pm 0,08$ и температурная зависимость константы скорости кристаллохимической реакции:

$$K = 530,6 \cdot \exp(-56,2 \cdot 10^3 / RT).$$

3. Установлен диффузионный характер процесса растворения кристаллов α -лактозы при температуре 20, 30, 40 и 50 °C на основе результатов экспериментов с использованием методом вращающегося диска.
4. Впервые приведены значения коэффициентов молекулярной диффузии α -лактозы для насыщенных водных растворов, полученные методом вращающегося диска при 20, 30, 40 и 50 °C. Выведено расчетное соотношение.
5. Показано существенное влияние массового потока и переменных физических свойств раствора в диффузационном пограничном слое на скорость роста и растворения кристаллов α -лактозы.

ГЛАВА 3. КИНЕТИКА МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ α -ЛАКТОЗЫ В АППАРАТАХ НЕПЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ СУСПЕЗИИ И ОТБОРОМ СМЕШАННОГО ПРОДУКТА ТИПА CMSMPR

3.1. Некоторые закономерности образования кристаллов

Массовая кристаллизация, как процесс, включает в себя две стадии-зародышеобразование кристаллов и последующий их рост. Так как от скорость зародышеобразования зависят многие качественные параметры кристаллов (такие как размер, чистота), исследованию нуклеации уделяется большое внимание.

Различают гомогенное возникновение центров кристаллизации, первичную гетерогенную нуклеацию и вторичное зародышеобразование.

Гомогенная нуклеация происходит в чистых растворах (без посторонних частиц) и объясняется достижением агломератов молекул, всегда находящимися в пересыщенных растворах, критического размера за счет флюктуаций концентраций и энергии.

Теория гомогенной нуклеации изложена в работе Гиббса [13], где размер критического зародыша определяется термодинамическими параметрами; Фольмера [227, 228], по кинетической теории нуклеации, получившей дальнейшее развитие в трудах Беккера и Деринга [90], Френкеля [76, 75], Зельдовича [23], Фаркаша [116]. В работах Дерягина [18, 17] и Кидярова [29] приводятся основные статистические закономерности возникновения центров кристаллизации.

Первичная гетерогенная нуклеация происходит на посторонних поверхностях раздела фаз (стенки сосуда, посторонние частицы и т.д.) в кристаллизующемся растворе. Наличие посторонних поверхностей снижает по сравнению с гомогенной нуклеацией энергию активации зародышеобразования [17, 71, 27].

Вторичное зародышеобразование обусловлено наличием уже готовых кристаллов осаждающегося вещества и осуществляется при пересыщении, посредством которых первичная нуклеация обычно не происходит.

Вследствие многообразия факторов, влияющих на скорость вторичного зародышеобразования, теоретических выражений для расчета скорости образования новых центров кристаллизации в настоящее время не существует. Обзор работ по выяснению возможных механизмов размножения кристаллов имеется в [71, 68, 39, 99, 110, 123, 121].

Возможные механизмы образования вторичных зародышей рассмотрены в [99]. Сложность этого вопроса обусловлена тем, что обычно зародыши образуются более чем по одному механизму одновременно [111, 114]. Возможные источники вторичных центров кристаллизации могут быть объединены условно в три группы: источники на кристаллической поверхности, источники, принадлежащие «промежуточной» фазе, и источники из пересыщенного раствора.

Первая группа источников вторичного зародышеобразования обусловлена нерегулярностями и выступающими частями поверхности кристаллов, например, игольчатое и поликристаллическое размножение, которое существует при относительно высоких пересыщении [171, 167]. В [167, 195] высказано предположение, что около поверхности кристалла имеется полуупорядоченный слой с кластерами (вторая группа источников), которые могут или встраиваться в решетку кристалла, или переходить в раствор, способствуя вторичной нуклеации. Это предположение не получило еще достаточного теоретического и экспериментального обоснования. И, наконец, существующие в пересыщенном растворе зародыши докритического размера (третья группа) в определенных условиях способны стать устойчивыми центрами кристаллизации за счет «активации» или снижения критического размера зародыша по разным причинам [111, 53, 100, 177].

Различают шесть основных механизмов переноса «потенциальных» зародышей от источников [99]:

- 1) самопроизвольный перенос. В [32] показано, что дендриты кристаллов могут отделяться от основного кристалла даже в отсутствие движения жидкости.
- 2) Перенос за счет касательных напряжений в движущейся жидкости [53, 211, 158].
- 3) Перенос при соударениях кристалла с внешней поверхностью. В [167, 120, 119, 157] отмечается, что при соударениях поверхность родительских кристаллов не получает видимых дефектов, что в корне отличает этот процесс от механического истирания кристаллов при соударениях.

В [114, 200, 207] изучали влияние материала покрытия контактирующих поверхностей на скорость зародышеобразования. В [157] была сделана попытка скоррелировать скорость нуклеации с твердостью материала покрытия, что важно с точки зрения уменьшения зародышеобразования в кристаллизаторах.

- 4) Перенос при соударениях кристаллов между собой. В [167] отмечается, что таких соударениях число образовавшихся зародышей в 2-5 раз больше, чем при взаимодействии кристаллов с металлической поверхностью.
- 5) Перенос зародышей за счет увеличения эффективного пересыщения за счет кристалла. В [53] это явление объясняется тем, что слой жидкости около кристалла обладает большей регулярностью строения, за счет чего происходит уменьшение растворимости осаждаемого вещества, что и ведет к увеличению пересыщения сверх критического, при котором «потенциальные» зародыши превращаются в растущие кристаллы. Второе объяснение [100] связано с предложением о присутствии в объеме раствора примеси, тормозящей образование зародышей. При наличии растущих кристаллов, способных поглощать примесь, концентрация ее вблизи этих кристал-

лов уменьшается до уровня, не препятствующего образованию зародышей.

6) Перенос зародышей за счет активации эмбрионов кристаллов растворе. В [177] высказывается предположение о том, что эмбрионы способны слабо присоединяться к кристаллам затравки и расти при этом. При наличии движения жидкости выросшие эмбрионы могут смыться обратно в раствор, образуя кристаллы. В [232] указывается. Что возникающие по всевозможным причинам зародыши докритического размера сдвигают равновесное распределение кластеров в растворе, способствуя гомогенной или гетерогенной нуклеации.

При исследовании кинетики нуклеации надо иметь в виду, что в определенных условиях скорость зародышеобразования может лимитироваться стадией регенерации поверхности после соударения кристалла с другими частицами, с поверхностью мешалки и т.п. [200, 164, 87]. В этом случае природа поверхности кристаллизатора, мешалки, скорость вращения перемещивающего устройства влияют на скорость зародышеобразования.

Попытки теоретического обоснования расчета скорости зародышеобразования предприняты в [88-122] в основном для механизма контактной нуклеации (при соударениях кристалл- кристалл, кристалл- мешалка и т.д.). применение полученных зависимостей ограничено тем, что на практике невозможно выделить случай зародышеобразования по какому- либо преобладающему механизму, а вклад каждого из действующих источников оценить не представляется возможным. Таким образом, можно сказать, что теоретических зависимостей для расчета скорости нуклеации в настоящее время не существует.

В литературе [39, 123, 94, 125, 122, 27, 127, 199, 132] эмпирические зависимости для скорости нуклеации имеют вид степенных выражений , в которые входят интересующие исследователя параметры. Наиболее употребительно выражение

$$B^0 = K \cdot \Delta C^{n_1} \cdot m_i^{n_2} \quad (3.1)$$

где B^0 - скорость зародышеобразования, ΔC - пересыщение, m_i - i -ый момент плотности распределения кристаллов по размеру, K , n_1 и n_2 - константы. Коэффициент K учитывает гидродинамическую обстановку в аппарате, температуру, физико-химические свойства системы и т.д. гидродинамические условия в кристаллизаторе обычно характеризуют скоростью вращения мешалки N , числом Рейнольдса для мешалки Re_m или для кристалла Re_{kp} , скоростью движения лопастей перемешивающего устройства, удельной мощностью размешивания ε . В работах [123, 122, 132] сделан вывод, что для удобства масштабирования целесообразнее всего в уравнении (3.1) использовать удельную мощность размешивания ε . Учитывая влияние температуры T по экспоненциальному закону на кинетику зародышеобразования, выражение (3.1) можно представить в виде:

$$B^0 = K_1 \cdot \exp(K_2/T) \cdot \Delta C^{n_1} \cdot m_i^{n_2} \cdot \varepsilon^{n_3}. \quad (3.2)$$

Обработка данных по скорости нуклеации α -лактозы, описанная ниже, была проведена нами с использованием уравнения (3.2).

3.2 Кинетика кристаллизации α -лактозы из водных растворов. Кинетика массовой кристаллизации

Под массовой кристаллизацией понимают процесс одновременного получения большого числа кристаллов [25]. В течение этого процесса в различных точках системы могут происходить:

- 1) зародышеобразование (нуклеация), т.е. образование в растворе частиц твердой фазы, достаточно крупных для того, чтобы не раствориться, а расти дальше;
- 2) рост кристаллов;

- 3) дробление кристаллов;
- 4) агломерация кристаллов;
- 5) рекристаллизация кристаллической фазы, т.е. рост крупных кристаллов за счет растворения более мелких.

В большинстве случаев, однако, в процессе массовой кристаллизации выделяют только образование зародышей и рост кристаллов [44, 39] по следующим соображениям:

- 1) дробление кристаллов приводит к возникновению новых центров кристаллизации, т.е. по существу является типом вторичной нуклеации;
- 2) агломерация кристаллов может рассматриваться как один из механизмов их роста [86];
- 3) рекристаллизация происходит тем интенсивнее, чем ближе концентрация насыщенного раствора к концентрации насыщения, а поскольку на практике кристаллизацию заканчивают задолго до достижения равновесного состояния, рекристаллизация обычно не играет существенной роли (за исключением принудительной рекристаллизации [2, 142]).

Массовая кристаллизация может проводиться двумя способами: изогидрическим, при котором для создания пересыщения раствор охлаждают, и изотермический, при котором для пересыщения достигается выпариванием части растворителя. При производстве лактозы-сырца из сыворотки [80, 79] эти методы обычно комбинируют: сначала очищенную сыворотку сгущают в вакуум-аппаратах, затем проводят кристаллизацию в кристаллизаторах охладителях. Перекристаллизация при рафинировании лактозы осуществляется изогидрическим способом.

Скорость массовой кристаллизации измеряется массой вещества, выделяющегося в единицу времени из единицы объема раствора или из единицы массы растворителя.

Исследование кинетики массовой кристаллизации моногидрата α -лактозы давно привлекало внимание ученых ввиду большой практической важности этого процесса. Еще в прошлом веке отмечено, что лактоза склонна к образованию метастабильных пересыщенных растворов, которые кристаллизуются лишь по истечении длительных индукционных периодов [112]. За границу метастабильности принималась степень пересыщения (переохлаждения), при которой при данной температуре наступает быстрая кристаллизация [143], или при которой один кристалл инициирует быструю кристаллизацию при встряхивании раствора [166], а соответствующая концентрация пересыщенного раствора была названа сверхрасторимостью. Руководствуясь представлениями Жаффе и Янга [149, 231], показавших, что граница метастабильности не является характеристикой состояния системы, Херрингтон [140] установил, что определенной «границы» метастабильности растворов лактозы не существует, т.к. она изменяется в зависимости от метода исследования и выбранной в качестве критерия длительности индукционного периода. Кроме того, он нашел, что метастабильная область сужается с ростом температуры.

К ранним работам, в которых изучалась кинетика кристаллизации лактозы, относятся [21, 154, 217, 230]. Измерение скорости кристаллизации осуществлялось по падению концентрации раствора. Обнаружено, что перемешивание раствора значительно ускоряет кристаллизацию, но еще больший эффект достигается при внесении затравки, выводящей систему из метастабильного состояния. Качественно сделаны выводы, что скорости слагающих кристаллизацию процессов зародышебразования и роста кристаллов очень малы. Отмечено [21], что число зародышей имеет огромное значение: несмотря на их медленный рост, при внесении затравки кристаллизация проходит быстро, т.к. лактоза выделяется одновременно на многих кристаллах. Обнаружено [7], что при пропускании переменного тока промышленной частоты через пересыщенные растворы лактозы скорость кристаллизации возрас-

тает вдвое, вероятно вследствие увеличения числа зародышей под действием электрического поля.

Хадсон [145] впервые высказал предположение, что скорость кристаллизации лактозы лимитируется скоростью мутаротации. Позднее было обнаружено [154, 217] что скорость кристаллизации зависит от pH раствора, имея минимальное значение при pH 3-6. этот факт рассматривался [217] как доказательство определяющей роли мутаротации, поскольку последняя также ускоряется в кислой и щелочной областях. Между тем в этой же статье приводятся данные, свидетельствующие об уменьшении растворимости лактозы при высоком и низком pH, что равносильно увеличению эффективного пересыщения и служит простым объяснением зависимости скорости кристаллизации от pH. Большинство исследователей пришли к выводу, что мутаротация не лимитирует скорость кристаллизации, т.к. скорость первой значительно выше второй [21, 12, 56, 134]. Однако до сих пор в литературе можно встретить обратное утверждение [19, 20, 28].

Кинетику массовой кристаллизации без затравки после индукционного периода τ_{ind} можно приблизенно описать зависимостью [134, 8, 74] вида:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k(C - C_s) \quad (\tau > \tau_{ind}), \quad (3.3)$$

где C - концентрация раствора, C_s - растворимость лактозы, k - константа скорости массовой кристаллизации, характеризующая условия проведения кристаллизации. При повышении температуры на 10 °C константа k возрастает в 2,8 раза [8]. Уравнение (3.3) аналогично уравнению гомогенной реакции первого порядка, только вместо концентрации включает пересыщение $C-C_s$. Это сходство является чисто формальным, поскольку кристаллизация- гетерогенный процесс. Для лучшей корреляции с экспериментальными данными вместо первой степени пересыщения нужно взять некоторую степень, большую единицы.

Для анализа кинетики кристаллизации лактозы с затравкой использовалось [12] уравнение А.К. Скрябина [60]:

$$\frac{M_c(\tau)}{(M_c)_f} = 1 - \frac{(M_c)_f - M_0}{(M_c)_f} \exp \left[-a_1 F_t \left(\tau - \ln \frac{a_2 - \tau}{a_2} \right) \right], \quad (3.4)$$

где $M_c(\tau)$ - масса кристаллизата; $(M_c)_f$ - максимальная масса лактозы, которая может выделяться из раствора; M_0 - масса затравки; F_t - предельная величина поверхности охлаждения, а константы a_1 и a_2 характеризуют условия кристаллизации.

В работе [215] для математического моделирования массовой кристаллизации лактозы использовали кинетическое уравнение роста кристаллов совместно с уравнением материального баланса.

Изучалось так же влияние ряда добавок на скорость массовой кристаллизации лактозы из водных растворов. При этом часто не делалось различия между процессами образования зародышей и роста кристаллов, что объясняет противоречивость некоторых данных, т.к. добавки могли оказывать противоположное воздействие на указанные процессы. В обзор не включены публикации по влиянию добавок на кристаллизацию лактозы в мороженом из-за трудности интерпретации результатов, т.к. при замораживании концентрация лактозы уже не зависит от исходной концентрации, а определяется только температурой и соотношением количеств лактозы и добавок.

Тридцать девять красителей практически не влияли на кристаллизацию, при этом они очень слабо или совсем не адсорбировались кристаллами α - лактозы [166]. Также не оказывают влияния 0,7 %-ный гель агар-агара [140], декстрин, камедь, молярные концентрации мочевины, KCl, NH₄Cl, NaCH₃COO [139]. Прибавление спирта ускоряет кристаллизацию вследствие понижения растворимости лактозы. При небольших добавках спирта осаждается только α - форма, при больших так же β - лактоза [139, 140, 204].

Сахароза ингибитирует кристаллизацию, увеличивая вязкость раствора, а возможно, вследствие адсорбции на гранях кристаллов α - лактозы [12] (хотя, по другим данным [140] она не оказывает влияния). По тем же причинам еще сильнее замедляют кристаллизацию белки молока (казеин), обладающие адсорбционными свойствами. Особенно сильно замедляется кристаллизация лактозы в сгущенном молоке с сахаром, содержащей белки и сахарозу в высокой концентрации. При этом, по-видимому, скорость образования зародышей замедляется сильнее, чем скорость роста кристаллов, что приводит к необходимости внесения мелкодисперсной затравки, быстрого охлаждения и интенсивного перемешивания для предотвращения образования крупных кристаллов лактозы.

3.3 Описание экспериментальной установки и методики проведения эксперимента

За основу был взят метод Тодеса- Рэндольфа- Ларсона, использованный в [131] для определения кинетики роста и зародышеобразования кристаллов α - лактозы и в [208] – моногидрата лимонной кислоты, был взят за основу в разделе настоящей работы, посвященном исследованию кристаллизации α - лактозы в аппарате непрерывного действия типа CMSMPR. Сложность организации непрерывного процесса кристаллизации компенсируется относительно простым способом расчета скорости нуклеации и возможностью исследования кинетики процесса в зависимости от различных параметров, не меняющихся во время эксперимента [64].

Отметим более подробно характерные особенности организации эксперимента. Прежде всего необходимо добиться соответствия условий кристаллизации в лабораторном аппарате модельным представлениям кристаллизатора типа MSMPR. Для этого нужно реализовать [101]:

- 1) стационарный режим работы кристаллизатора
- 2) режим полного перемешивания суспензии.

Нестационарность работы кристаллизатора может быть вызвана [27, 199, 101] с одной стороны различной зависимостью скорости нуклеации и роста кристаллов от пересыщения при массовой кристаллизации, а с другой стороны вторичным зародышеобразованием и вымыванием мелочи из кристаллизатора. Нестабильность процесса кристаллизации, обусловленная внесением в систему внешнего возмущения (ввод затравки), затухает за время от $(5\text{-}6)\cdot\tau$ [165, 161, 176] до $(8\text{-}10)\cdot\tau$ [199, 165, 132, 102, 138], где τ - отношение объема кристаллизатора к расходу питания. Режим полного перемешивания суспензии зависит от конструкции аппарата и интенсивности перемешивания [101], причем чрезмерное увеличение скорости вращения мешалки может вызвать усиленное разрушение кристаллов и даже аэрацию раствора (при образовании воронки). В этой связи большое значение придается конструкции кристаллизатора. В [101] показано, что кристаллизатор с плоским днищем действует обычно как классификатор, способствуя вымыванию из аппарата мелочи и накоплению крупных кристаллов, что снижает стабильность его работы. В [101, 156] рассмотрены условия равномерного супенсирования кристаллов в аппаратах различной конструкции. Указано, что для равномерности перемешивания необходимо применять направляющие стаканы и перегородки, а так же использовать кристаллизаторы с конусообразным выступом в центре днища аппарата [125, 101, 102, 156]. Отмечено [132, 102, 156], что для достижения этой же цели необходимо соблюдать примерное равенство поперечных сечений направляющего стакана и зазора ним и корпусом кристаллизатора.

При постановке эксперимента, кроме обеспечения равномерного перемешивания суспензии в кристаллизаторе, необходимо достичь в отбираемом продукте такого же распределения кристаллов по размерам, как и в аппарате. Для этого трубку удаления суспензии из кристаллизатора нужно располагать параллель потоку циркулирующего раствора [199], причем его направление должно совпадать с движением суспензии в трубке, а скорость суспензии должна быть выше скорости осаждения кристаллов.

С учетом указанных требований была разработана конструкция кристаллизатора, представленного на рис. 10. Аппарат состоит из цилиндрического корпуса 1 диаметром $D=120$ мм с выступающим конусообразным днищем, четырех перегородок 2 шириной $D/10$, направляющего стакана 3, прикрепленного с помощью двух держателей 6 к крышке. Перемешивание суспензии осуществляли вращением вала 9 с трехлопастной пропеллерной мешалкой 4 диаметром $D/3$. Использованием перегородок 2 и пропеллерной мешалки 4 удалось достичь в аппарате преимущественно осевых потоков с направлением движения вниз внутри направляющего стакана 3 и вверх в кольцевом пространстве между стаканом 3 и корпусом аппарата 1. Крышка кристаллизатора с подшипниковым узлом 8 служила для закрепления вала 9, термометра 5, трубы подачи питающего раствора 7, трубы отбора суспензии 10 диаметром $d=7$ мм, расположенной как в [102] посередине между перегородками 2 и посередине между направляющим стаканом 3 и корпусом кристаллизатора 1. Отметим, что нижний конец трубы 10 находился на уровне верхнего среза направляющей вставки 3. Прерыватель 11 служил для поддержания нижнего уровня раствора в кристаллизаторе. В предварительных опытах на модельных суспензиях отбором проб из разных точек кристаллизатора было показано, что в аппарате достигается равномерное перемешивание суспензии. Основные геометрические размеры кристаллизатора нанесены на рис. 10.

Полная схема экспериментальной установки приведена на рис. 11. Рабочие растворы α -лактозы готовили из рафинированного молочного сахара, с последующей очисткой ультрафильтрацией на мемbrane типа УПМ-П от белковых примесей, которые могли послужить лишними центрами кристаллизации. Подготовку раствора к эксперименту производили в резервуаре 18 из нержавеющей стали с рубашкой для нагревания и перемешивали устройством 20. Температуру раствора в резервуаре 18 поддерживали на 20-25 °C выше температуры насыщения раствора и контролировали термометром 19. Далее раствор α -лактозы через холодильник 23 передавливали в резерву-

ар из нержавеющей стали 5 с рубашкой и перемешивающим устройством 6, в котором поддерживали температуру примерно на 5 °С выше температуры насыщения раствора. Перистальтический насос 4 типа через холодильник 3 подавал питающий раствор при температуре опыта в кристаллизатор 1. После достижения в аппарате заданного объема включали перемешивающее устройство и систему откачки раствора. Учитывая небольшие расходы на подаче питающего раствора для достижения больших скоростей откачки, препятствующих классификации кристаллов в трубке отбора суспензии удаление раствора из кристаллизатора осуществляли периодически включением перистальтического насоса 16 типа на время, соответствующее удалению не более 10 % от рабочей емкости кристаллизатора [125, 199]. Удалению избыточного количества суспензии препятствовал прерыватель, соединенный с трубкой отбора раствора.

Из кристаллизатора суспензия попадала в систему подогревателей 15, где происходило растворение основной массы кристаллов, и далее подавалась в резервуар 18 для окончательного удаления кристаллов при интенсивном перемешивании раствора. Контроль расхода питания осуществляли объемным методом подачей раствора в мерную емкость 17. В это время в резервуаре 18 происходило полное растворение кристаллов, и в случае необходимости часть раствора передавливали в резервуар 6.

Перемешивание суспензии осуществляли вращением мешалки, закрепленной на валу электродвигателя . Регулирование и поддержание на выбранном уровне частоты вращения вала электродвигателя осуществлялось с помощью оригинального электронного привода 14, работающего по принципу обратной связи.

Частоту вращения вала двигателя 9 измеряли с помощью оригинальной системы, состоящей из двух зеркал 11, закрепленных на валу электродвигателя, светодиода 11, преобразователя и усилителя сигнала 12 и частотомера 13. Система позволяла измерять частоту вращения с точностью 0,01 Гц.

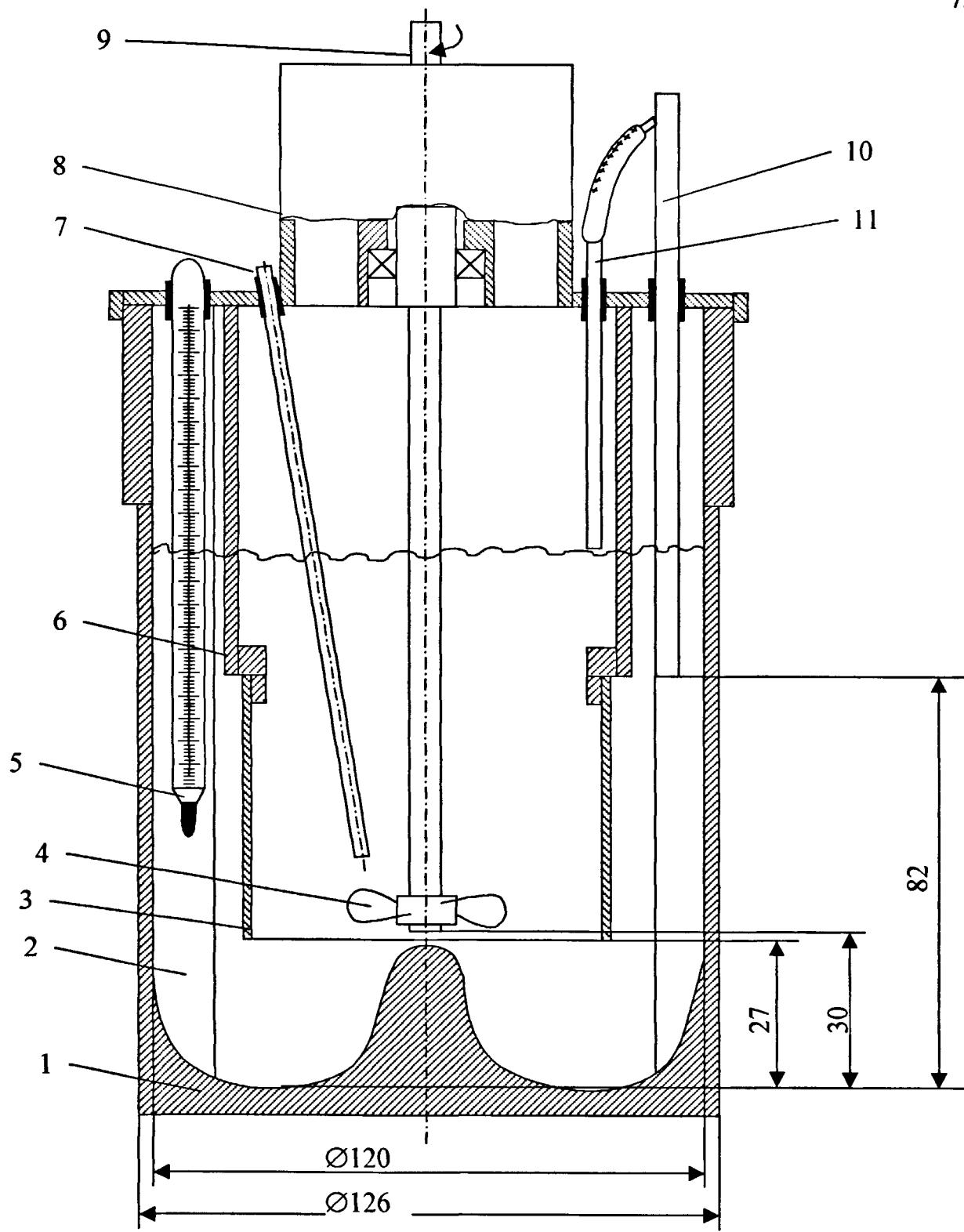


Рис. 10. Схема лабораторного кристаллизатора типа CMSMPR

1- корпус; 2- отбойная перегородка; 3- направляющий стакан; 4- мешалка; 5- термометр; 6-держатель; 7- трубка подачи питающего раствора; 8- крышка с подшипниковым узлом; 9- вал; 10- трубка для удаления суспензии; 11- прерыватель

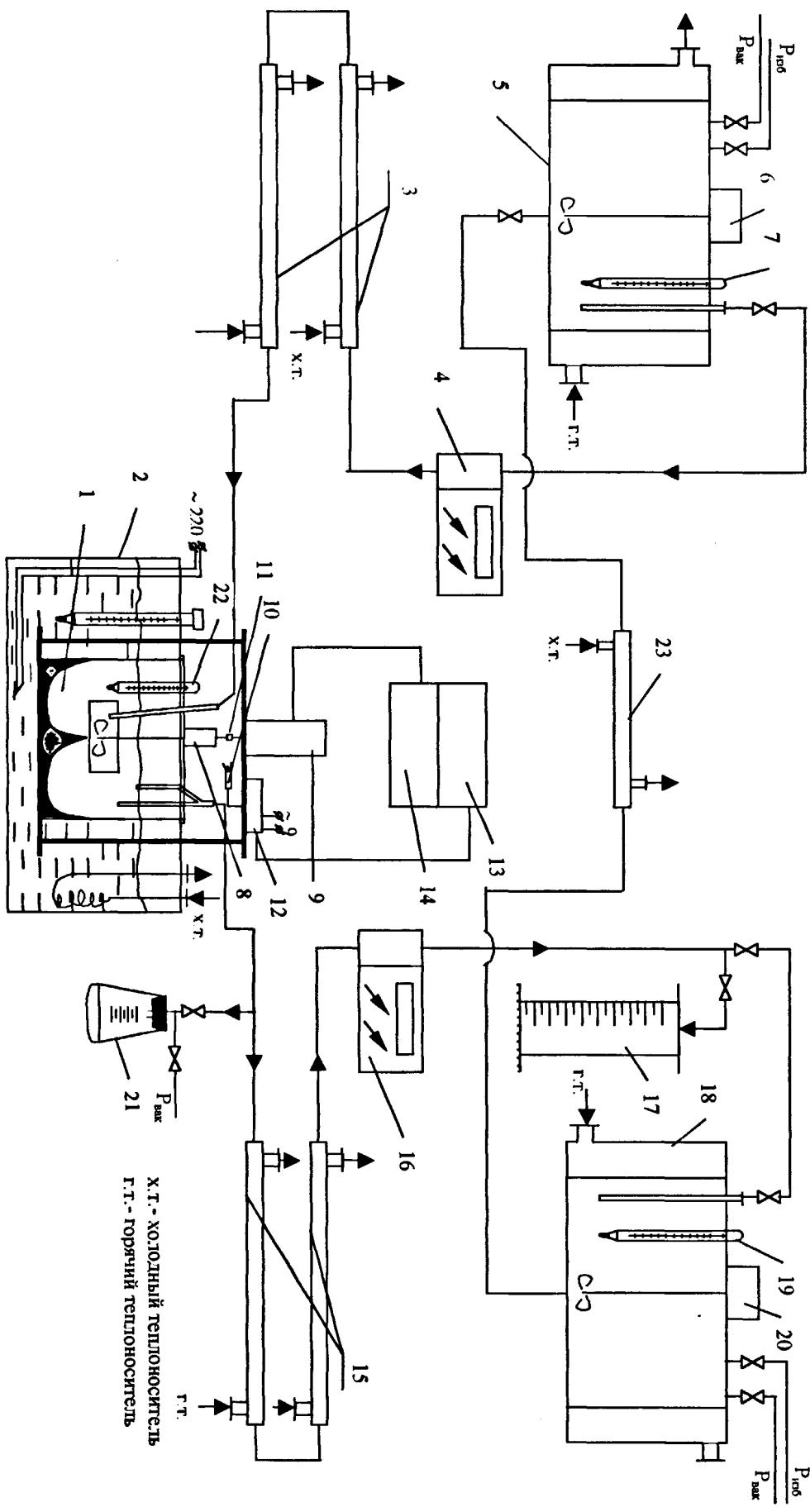


Рис. 11. Схема непрерывнодействующей экспериментальной установки для исследования кинетики зародышеобразования кристаллов α-лактозы

1- кристаллизатор; 2- термостат; 3, 23- холодильник; 4, 16- перистальтический насос; 5- резервуар питающего раствора; 6, 8, 20- перемещающее устройство; 7, 19, 22- термометр; 9- электродвигатель; 10-светодиод; 11- зеркала; 12- преобразователь и усилитель сигнала; 13- частотомер; 14- электропривод; 15- нагреватель; 17- мерная емкость; 18- резервуар

Мощность на валу электродвигателя измеряли амперметром и вольтметром откалиброванными до цены деления $0,02 \pm 0,01$ А и $0,5 \pm 0,25$ В соответственно.

Температуру суспензии в кристаллизаторе измеряли термометром 22 и поддерживали постоянной с точностью $\pm 0,1$ °С помещением аппарата в термостат 2. концентрацию питающего и маточного раствора определяли периодически с точностью $\pm 0,05$ % мас. на рефрактометре УРЛ-2. После достижения раствором температуры опыта через интервал времени не менее $6 \cdot \tau$ производили отбор кристаллической суспензии объемом 50 см^3 для определения гранулометрического состава в калиброванную емкость 21, которую предварительно приводили к температуре опыта. Далее суспензию быстро переносили в воронку Бюхнера для вакуумного отделения маточного раствора. Стадия промывки кристаллов от маточного раствора является определяющей в получении рассыпчатых, не агломерированных кристаллов легко поддающих микроскопическому анализу. Промывная жидкость должна удовлетворять следующим требованиям:

- 1) не растворять кристаллы;
- 2) хорошо смешиваться с маточным раствором;
- 3) иметь низкую температуру кипения.

Для отделения маточного раствора нами был использован насыщенный лактозой ацетон.

Оставшиеся после фильтрования с насыщенным лактозой ацетоном кристаллы α - лактозы количественно отделяли и взвешивали на аналитических весах с точностью $\pm 0,0001$ г. для определения массовой концентрации суспензии M_m , г/см³.

Полученные кристаллы помещали в каплю глицерина, насыщенного α - лактозой [65], находящуюся на предметном стекле и накрывали покровным стеклом для дальнейшего микроскопирования.

Для удобства измерений кристаллы фотографировали на пленку «Микрат-300» с увеличениями 20x и 100x.

В одном поле содержалось порядка двухсот кристаллов, поэтому для получения изображений не менее 2000 [33] кристаллов фотографировали 10 полей пробы. Затем в каждом поле делали еще 5 снимков с увеличением 100x для получения изображения более мелких кристаллов.

Полученные негативы сканировали на сканере с высоким разрешением (1200 dpi) и получали, таким образом, графический файл, который обрабатывали в графическом редакторе «Photoshop», который позволяет измерять изображения мышью непосредственно «на мониторе».

Таким образом получали массив размеров кристаллов, содержащихся в пробе.

Плотность функции распределения кристаллов по размерам рассчитывали по формуле:

$$f = \frac{N}{\Delta L} \cdot 10^{-6} \quad (3.5)$$

где N - число кристаллов в интервале размеров $\Delta L=L_2-L_1$.

В табл. 3.1 приведены условия опытов, включающие пересыщение раствора в кристаллизаторе ΔC , концентрацию суспензии M_T , концентрацию раствора питания C_{num} .

Результаты микроскопического анализа для опытов, проведенных при температурах 20, 30, 40 и 50 °C и скоростях вращения мешалки 130, 360 и 690 об/мин при средней продолжительности пребывания кристаллов в аппарате $t=52$ и 89 об/мин, представлены в табл. 5.

Таблица 4

Условия проведения опытов по кристаллизации α -лактозы
в аппарате типа CMSMPR

№ опыта	Температура t , °C	Скорость враще- ния мешалки N , об/мин	Среднее время пребывания τ , мин	Концентрация раствора питания C_{num} , % мас.	Пересыщение раствора, ΔC , кмоль/М ³	Концентрация сuspензии, $M_f \cdot 10^2$, г/см ³	7
1	30,1	125,0	52,0	24,13	0,141	2,32	
2	30,0	130,0	52,0	23,92	0,138	2,17	
3	30,0	690,0	52,0	23,86	0,135	2,73	
4	29,9	690,0	89,0	24,07	0,132	2,51	
5	29,9	680,0	89,0	24,51	0,146	3,01	
6	40,0	130,0	52,0	29,37	0,156	6,62	
7	39,9	350,0	89,0	28,57	0,141	6,93	
8	39,8	350,0	52,0	29,67	0,150	6,41	
9	40,2	360,0	89,0	28,98	0,136	7,01	
10	40,0	690,0	89,0	28,47	0,132	7,15	
11	40,1	680,0	52,0	29,52	0,150	6,14	

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6	7
12	20,2	125,0	52,0	20,41	0,144	2,03
13	20,0	130,0	89,0	20,21	0,136	2,61
14	19,9	410,0	52,0	21,26	0,143	1,98
15	20,0	680,0	89,0	21,41	0,151	2,48
16	49,8	125,0	52,0	34,73	0,139	3,13
17	50,0	130,0	89,0	34,36	0,135	3,42
18	49,9	380,0	89,0	34,89	0,142	3,85
19	50,0	680,0	52,0	34,51	0,147	4,02

Таблица 5

№	Плотность функции распределения зародышей, $f_0 \cdot 10^{-5}$, шт/(см см ³)	Предельная зароды-рость зарод., B^0 , шт/(см ³ мин)	Скор. нуклеации G ₀ · 10 ⁵ , см/мин
1	4,01	2,660	1066,66
2	2,64	2,550	673,20
3	1,93	2,440	470,92
4	1,89	2,340	442,26
5	0,88	2,840	249,92
6	0,60	5,300	315,88
7	1,29	4,360	562,44
8	1,64	4,880	800,32
9	1,56	4,090	638,04
10	1,71	3,840	656,64
11	1,75	4,920	861,00
12	2,34	1,630	381,42
13	2,43	1,460	354,78
14	2,70	1,610	434,70
15	2,42	1,790	433,18
16	1,60	6,740	1078,40
17	1,70	7,030	1195,10
18	2,11	7,030	1483,33
19	2,30	7,510	1727,30

3.4 Обоснование метода расчета скорости нуклеации кристаллов α - лактозы

Уравнение баланса частиц [71, 27, 199, 10] для кристаллизаторов типа CMSMPR в случае выполнения условий: разрушение и агломерация кристаллов незначительны, система идеально перемешивается, скорость роста кристаллов однозначно определяется их размером, форма кристаллов в процессе роста не изменяется, пересыщенный раствор, поступающий в кристаллизатор, свободен от кристаллов, - имеет вид

$$\frac{d(f \cdot G)}{dL} + \frac{f}{\tau} = 0, \quad (3.6)$$

где $f(L) = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta N}{\Delta L}$ - плотность распределения кристаллов по характерному размеру L , G - скорость роста кристаллов, τ - среднее время пребывания кристалла в жидкой фазе, равное отношению объема кристаллизатора к объемному расходу питающего раствора. Если выполняется закон Мак-Кэйба ($G=\text{const}$), решение уравнения (3.6) имеет вид:

$$f(L) = f_0 \cdot \exp(-L/G \cdot \tau), \quad (3.7)$$

где f_0 - плотность функции распределения кристаллов «нулевого» размера. В координатах $\ln f-L$ зависимость (3.7) изображается прямой линией. Результаты проведенных нами экспериментов по кристаллизации α -лактозы в аппарате типа CMSMPR и имеющиеся в литературе данные [127, 199, 125, 198, 84, 106, 205], показывают, что условие $G=\text{const}$ часто не выполняется. Отклонение (3.7) в полулогарифмических координатах от прямолинейной зависимости в [84, 205, 104] объясняется увеличением скорости роста кристаллов от их размера за счет увеличивающейся при этом скорости осаждения кристалла, т.е. снижением внешнедиффузионного сопротивления росту кристаллов больших размеров. Предложенные формальные модели: Брэнсона [104]

$$G = a \cdot L^b \quad (3.8)$$

Кэннинга-Рэндольфа [106]

$$G = G_0 (1 + aL) \quad (3.9)$$

Аббега, Стивенса, Ларсона [84]

$$G = G_0 (1 + aL)^b \quad (3.10)$$

Ройковского [205]

$$G = (G_0 + aG_t \cdot L) / (1 + aL) \quad (3.11)$$

где G_0 , G_t - скорости роста кристаллов «нулевого» и бесконечно большого размера соответственно, a и b - эмпирические коэффициенты, приводят к более сложным, чем (3.7) распределения кристаллов по размерам.

Использованием моделей [84, 106] были проведены многочисленные исследования кинетики нуклеации различных веществ, обзор которых дан, например, в [127].

Тем не менее, следует отметить, что в настоящее время отклонение зависимости (3.7) от прямолинейной в полулогарифмических координатах $\ln f(L) - L$ объясняется не снижением внешнедиффузионного сопротивления росту кристаллов при увеличении их размера, а наличием дисперсии скорости роста кристаллов [10, 43, 40, 26, 73, 95, 96, 229, 150, 212, 126], когда в одинаковых условиях кристаллы различных веществ растут с различными скоростями.

Это явление дисперсии скорости роста связано с механизмом роста кристаллов и полнее всего проявляется в отсутствии диффузионного ограничения на скорость процесса кристаллизации. Расчет параметров, характеризующих дисперсию скорости роста кристаллов для периодической кристаллизации дан в [41, 5, 42, 213, 197], для аппаратов типа CMSMPR- в [96, 150, 89]. Для анализа полученных нами экспериментальных данных по кристаллизации α - лактозы в непрерывнодействующем аппарате типа MSMPR рассмотрим работы [96, 150].

В [150] в предположении, что скорость роста кристаллов не зависит от их размера и что все зарождающиеся кристаллы имеют один и тот же размер, а их скорости роста подчиняются гамма- распределению, было получено соотношение для расчета плотности распределения кристаллов по размерам в аппарате типа CMSMPR, зависящее от параметров гамма- распределения. Графическое изображение этого соотношения в полулогарифмических координатах $\ln f(L) - L$ дает зависимость плотности функции распределения кристаллов по размерам, схожую с моделями Кэннинга- Рэндольфа [106] и Аббе-

га- Стевенса- Ларсона [205] при положительных значениях коэффициента a в формулах (3.9) и (3.10).

Ниже будет показано, что в условиях диффузионных ограничений на процесс роста кристаллов в интенсивно перемешиваемых суспензиях скорость роста кристаллов уменьшается с увеличением их размера, что соответствует отрицательным значениям коэффициента a в моделях [84, 106].

В общем случае скорость роста кристаллов зависит от диффузионного сопротивления и кинетики кристаллохимической реакции. Рассмотрим рост кристалла вещества A из его раствора в растворителе B . Следуя [68], запишем выражение для плотности диффузионного потока компонента A к поверхности кристалла

$$G = \beta(C_{A\text{об}} - C_{A_n}), \quad (3.12)$$

где $C_{A\text{об}}$, C_{A_n} - концентрация А в объеме раствора и на поверхности кристалла, β - коэффициент массоотдачи. Скорость кристаллохимической реакции запишем в виде

$$G = K(C_{A_n} - C_{A_n})^n, \quad (3.13)$$

где C_{A_n} - концентрация насыщенного раствора A в B , n - порядок кристаллохимической реакции, K - константа скорости. Исключая неизвестную концентрацию C_{A_n} , получим

$$G/\beta + (G/K)^{1/n} = C_{A\text{об}} - C_{A_n} = \Delta C, \quad (3.14)$$

откуда

$$\frac{G}{K} = \Delta C^n \left(1 - \frac{G}{\beta \cdot \Delta C}\right)^n \quad (3.15)$$

Учитывая уравнение (3.12), отметим, что $(G/(\beta \cdot \Delta C)) = (C_{A\infty} - C_{An})/\Delta C < 1$, поэтому разложением (3.15) в ряд по малому параметру будем иметь

$$\frac{G}{K \cdot \Delta C^n} = 1 - \frac{n \cdot G}{\beta \cdot \Delta C}$$

или

$$G = \frac{K \cdot \Delta C^n}{1 + K \cdot n \cdot \Delta C^{n-1}/\beta}. \quad (3.16)$$

При $\beta \gg K$ уравнение (3.16) переходит в известное соотношение для кинетической области $G = K \cdot \Delta C^n$, а при $K \gg \beta$ из (3.16) будем иметь для $n=1$ $G = \beta \cdot \Delta C$, что соответствует диффузионному контролю процесса.

При массовой кристаллизации в интенсивно перемешиваемых суспензиях пересыщения раствора обычно малы, а коэффициенты массоотдачи велики, т.е. $\beta \gg K$, поэтому можно ожидать, что $(K \cdot n \cdot \Delta C^{n-1}/\beta) < 1$.

Разлагая дробь (3.16), получаем уравнение

$$G = K \cdot \Delta C^n \left(1 - \frac{n \cdot K \cdot \Delta C^{n-1}}{\beta} \right) \quad (3.17)$$

которое при $\beta \gg K$ переходит в выражение для кинетической области $G = K \cdot \Delta C^n$.

Согласно [35] коэффициент массоотдачи от взвешенных частиц к турбулентному потоку жидкости

$$\beta = (\varepsilon \cdot D^4 / \nu L^2)^{1/6}, \quad (3.18)$$

где ε - удельная энергия размешивания, D , ν - коэффициенты диффузии и кинематической вязкости, L - размер кристалла. Подставляя (3.18) в уравнение

(3.17) и учитывая на границе раздела поток растворителя, содержащегося в кристаллогидрате, получим

$$G = K \cdot \Delta C^n (1 - A \cdot L^{1/3}), \quad (3.19)$$

где

$$A = \frac{n \cdot K \cdot \Delta C^{n-1} V^{1/6} [1 - W_{AS} (1 + S)]}{\varepsilon^{1/6} \cdot D^{2/3}}.$$

Здесь W_{AS} - растворимость кристаллизующегося в массовых долях, S- отношение массы воды к массе α -лактозы в молекуле кристаллогидрата.

Отметим, что размер производственных кристаллов L_{pr} обычно является величиной порядка $\sim 1\text{мм}$. Отнесением в (3.19) текущего размера кристалла L к величине $L_{np}=10^{-3}$ и разложением $L^{1/3} = (L/L_{np})^{1/3}$ по малому параметру, получим, ограничиваясь линейным членом, следующее выражение для расчета скорости роста кристаллов в интенсивно перемешиваемых суспензиях

$$G = K \cdot \Delta C^n \cdot B \cdot (1 - E \cdot L^*), \quad (3.20)$$

где

$$B = 1 - 2A^*/3, \quad E = A^*/(3 - 2A^*) \quad A^* < 1.5, \quad |L^* - 1| < 1, \quad A^* = A \cdot L_{np}^{1/3}.$$

Условие $A^* > 1.5$ соответствует очень низким удельным энергиям размешивания

В заключение отметим, что из анализа зависимости (3.20) следует, что скорость роста кристаллов при интенсивном перемещении раствора в условиях диффузионного ограничения должна уменьшаться с увеличением их размера, что согласуется с выводами из [51, 178, 209, 114, 142, 79, 21]. Анализ же литературных данных по кристаллизации в аппаратах типа CMSMPR [164, 143, 217] показывает, что в кинетической области отклонение плотно-

сти функции распределения кристаллов по размерам в координатах $\ln f(L) - L$ от прямолинейной зависимости, соответствующей закону Мак-Кейба, то есть $G = \text{const}$, можно объяснить не увеличением скорости роста кристаллов из-за возрастающей с их размером скорости осаждения, то есть за счет снижения внешнедиффузационного сопротивления, а наличием дисперсии скорости роста кристаллов.

3.5. Обработка опытных данных по кинетике зародышеобразования кристаллов моногидрата лимонной кислоты

Расчет скорости зародышеобразования кристаллов моногидрата лимонной кислоты будем производить использованием экспериментальных значений плотности функции распределения кристаллов по размерам, полученных нами в аппарате типа CMSMPR (см. табл. 3.1).

Решение уравнения (3.21) для плотности функции распределения частиц по размерам $f(L)$ в аппаратах типа CMSMPR [51, 233, 189, 32].

$$\frac{d(G \cdot f)}{dL} + \frac{f}{\tau} = 0 \quad (3.21)$$

в случае описания скорости роста кристаллов моделью Кэннинга-Рэндольфа [132] по уравнению (3.22)

$$G = G_0(1 + aL) \quad (3.22)$$

имеет вид [132]

$$f = \frac{f_0}{(1 + aL)^{(\alpha+1)/\alpha}} \quad (3.23)$$

где $a = a \cdot G_0 \cdot \tau$, f_0 - плотность функции распределения частиц «нулевого» размера, то есть зародышей кристаллов.

В [189] указывается, что в диффузионной области скорость роста кристаллов, размеры которых меньше 0,01 см можно оценивать исходя из соотношения $Sh = 2$, справедливого для чисто молекулярной диффузии. Так как при этом с уменьшением размера кристалла коэффициент массоотдачи возрастает, можно предположить, что рост кристаллических зародышей протекает в кинетической области и, следовательно, скорость роста зародышей кристаллов моногидрата лимонной кислоты G_0 может быть рассчитана с помощью зависимости для «предельных» скоростей роста, полученной в главе 2 (формула (2.11)).

Скорость зародышеобразования кристаллов равна [233, 189, 32]

$$B^0 = f_0 \cdot G_0 \quad (3.24)$$

Определение f_0 производится на основе экспериментальных значений плотности распределения кристаллов по размерам (см. табл. 3.1) таким образом, чтобы функционал Φ принимал минимальное значение

$$\Phi = \sum_i (\lg f_{\text{эксп}}(L_i)) - \lg f_{\text{расч}}(L_i)^2 \quad (3.25)$$

где $f_{\text{расч}}(L_i)$ - вычисляется по уравнению (3.23).

Наибольшее влияние на величину f_0 оказывают экспериментальные значения f_i именно в области малых размеров кристаллов. Для снижения ошибки при расчете плотности распределения зародышей кристаллов f_0 использованием функционала Φ целесообразно ввести дополнительное ограничение, заключающееся в требовании равенства экспериментальных $M_{\text{эксп}}$ и расчетных M_p значений концентрации кристаллов в суспензии.

Масса кристаллов в единице объема суспензии в интервале размеров частиц от L до $L+dl$ определяется выражение

$$dM = \rho_s K_v L^3 f dL \quad (3.26)$$

откуда концентрация кристаллов в суспензии равна

$$M_p = \rho_k K_v \int_0^\infty L^3 f dL \quad (3.27)$$

Подставляя в (3.27) значение f из уравнения (3.23) после интегрирования получаем

$$M_p = \frac{6\rho_k K_v f_0 (G_0 \cdot \tau)^4}{(1-3\alpha)(1-2\alpha)(1-\alpha)}, \alpha < 1/3 \quad (3.28)$$

Уравнение (3.28) при $\alpha=0$, то есть при выполнении закона Мак-Кэйба $G=G_0=\text{const}$, переходит в известное соотношение [32] для кристаллизаторов типа CMSMPR:

$$M_p = 6\rho_k K_v f_0 (G_0 \cdot \tau)^4 \quad (3.29)$$

Алгоритм расчета плотности распределения зародышей кристаллов f_0 заключается в следующем:

1. Задаемся начальными значениями f_0^1 и a^1 .
2. При данном значении f_0^1 находим a_{\min}^1 , соответствующее минимуму функционала Φ .
3. Проверяем выполнение соотношения

$$|M_p - M_{\text{эксп}}| < \delta \quad (3.30)$$

где δ -точность расчета концентрации кристаллов в суспензии.

4. Если условие (3.30) не выполняется, задаемся новым значением f_0^2 и повторяем пункты 2 и 3.
5. При выполнении условия (3.30) заканчиваем расчет, получив исходные значения f_0 и a .

Данный алгоритм расчета f_0 и a был реализован с помощью математического процессора Maple 6. Результаты расчета f_0 , a представлены в табл. 3.3 вместе с рассчитанными по уравнениям (2.11) и (3.21) значениям предельных скоростей роста и скорости зародышеобразования кристаллов моногидрата.

Экспериментальные значения плотности распределении кристаллов лимонной кислоты из табл. 3.1 сравниваются на рис. 3.3. с результатами расчета по уравнению (3.23) для положительных значений коэффициента a и значений f_0 из табл. 3.3., а для отрицательных значений коэффициента a - на рис. 3.4, где дополнительно представлен расчет плотности распределения кристаллов по размерам с использованием полученной нами зависимости (3.22).

Соотношение для расчета скорости нуклеации кристаллов моногидрата лимонной кислоты в зависимости от основных параметров процесса искали в виде уравнения (3.31)

$$B^0 = K_1 \cdot \exp(K_2/T) \cdot \Delta C^{n_1} \cdot m_i^{n_2} \cdot \varepsilon^{n_3} \quad (3.31)$$

которое после логарифмирования принимает вид

$$\ln B^0 = \ln K_1 + \frac{K_2}{T} + n_1 \ln \Delta C + n_2 \ln m_i + n_3 \ln \varepsilon \quad (3.32)$$

Неизвестные коэффициенты рассчитывали использованием надстроек Microsoft Excel методом линейной множественной регрессии.

Для расчета удельной мощности размешивания ε были поставлены специальные опыты по определению коэффициента мощности мешалки при числах Рейнольдса, соответствующих экспериментам, в которых изучалась кристаллизация лимонной кислоты. В этом интервале чисел Рейнольдса коэффициент мощности K_N практически не изменялся и составлял $K_N=1,17$. Мощность на размешивание определяли по формуле [49]

$$E = K_N \cdot \rho \cdot N^3 \cdot d_M^3, \quad (3.33)$$

в которой β -плотность перемешиваемого раствора, N , d_M – скорость вращения и диаметр мешалки, а $\varepsilon=\varepsilon/m_p$, где m_p – масса раствора в кристаллизаторе.

В уравнении (3.32) были использованы нулевой, второй и третий моменты плотности распределения кристаллов по размерам, рассчитанные по следующим соотношениям

$$m_0 = f_0 \cdot G_0 \cdot \tau \quad (3.34)$$

$$m_1 = \frac{f_0 \cdot (G_0 \tau)^2}{(1 - \alpha)}, \alpha < 1 \quad (3.35)$$

$$m_2 = \frac{2f_0(G_0\tau)^3}{(1 - 2\alpha)(1 - \alpha)}, \alpha < 1/2 \quad (3.36)$$

$$m_3 = \frac{6f_0(G_0\tau)^4}{(1 - 3\alpha)(1 - 2\alpha)(1 - \alpha)}, \alpha < 1/3 \quad (3.37)$$

Уравнения (3.34)-(3.37) получены интегрированием i -того момента плотности функции распределения кристаллов по размерам [233, 32] с использованием уравнения (3.23).

Вычисления показали, что множественный коэффициент корреляции r имеет наибольшее значение при использовании в уравнении (3.32) нулевого момента плотности функции распределения кристаллов по размерам. Соотношение (3.31) принимает вид [64]

$$B^0 = \exp(5,90) \cdot \exp\left(-\frac{462}{T}\right) \cdot \Delta C^{0,789} \cdot m_0^{0,2617} \cdot \varepsilon^{0,0393} \quad (3.38)$$

Выводы к главе 3:

1. Разработана методика фотографирования, сканирования и определения гранулометрического состава кристаллов с помощью компьютера.
2. Получено выражение (3.20) для расчета скорости роста кристаллов моногидрата α -лактозы для больших Re при наличии пограничного слоя.

Сделан вывод об уменьшении скорости роста кристаллов α -лактозы с увеличением их размера.

3. В ячейке экспериментальной установки опытным путем определен коэффициент мощности пропеллерной мешалки.

4. Экспериментально изучен процесс зародышеобразования моногидрата α -лактозы в аппарате типа CMSMPR при температуре 20, 30, 40, 50 °C, скоростях вращения мешалки 125- 680 об/мин, пересыщениях раствора 0,132-0, 160 кмоль/м³ и временах пребывания кристаллов в жидкой фазе 52 и 89 мин.

5. На основе полученных экспериментальных данных по предельным скоростям роста и скоростям нуклеации α -лактозы (полученных экспериментально в аппарате типа CMSMPR при температуре 20, 30, 40, 50 °C, скоростях вращения мешалки 125- 680 об/мин, пересыщениях раствора 0,132-0, 160 кмоль/м³ и временах пребывания кристаллов в жидкой фазе 52 и 89 мин), а так же с учетом концентрации кристаллов в суспензии уточнен метод расчета скорости зародышеобразования кристаллов моногидрата α -лактозы в аппаратах типа CMSMPR. В результате получено расчетное соотношение для скорости нуклеации моногидрата α -лактозы. Выявлена обратно-пропорциональная зависимость скорости зародышеобразования и температуры

6. Сделан вывод о доминирующем влиянии вторичного зародышеобразования на процесс массовой кристаллизации α -лактозы.

ГЛАВА 4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ α-ЛАКТОЗЫ.

4.1 Математическая модель процесса массовой кристаллизации в аппарате периодического действия типа MSMPR

При производстве рафинированного молочного сахара кристаллизацию ведут из очищенных растворов молочного сахара- сырца, массовая доля сухих веществ в которых составляет 60 – 65 %. Меньшая доля сухих веществ увеличивает потери лактозы с маточным раствором (мелассой), а большая снижает размеров кристаллов продукта, что затрудняет отделение кристаллов на центрифугах.

Чистота сиропа перед кристаллизацией должна быть не ниже 99,5 %.

Для уменьшения начального пересыщения сироп перед кристаллизацией подогревают до 70-75 °C. В начале цикла кристаллизации могут вноситься кристаллы затравки.

Процесс кристаллизации рафинированного молочного сахара осуществляют по следующему режиму:

- равномерное охлаждение со скоростью 5 °C/ч от 70-75 °C до 10-15 °C в течение 12-15 часов.

После окончания кристаллизации кристаллов отделяют от мелассы центрифугированием, промывают и сушат. При кристаллизации чистых растворов молочного сахара применяют высокие скорости охлаждения и получают крупные кристаллы (200-250 мкм) вследствие отсутствия в растворах дополнительных центров кристаллизации.

В главе 3 подробно рассмотрен процесс массовой кристаллизации, показана его сложность и неоднородность.

Во избежание переусложнения математического описания кристаллизации обычно выбирают два основных элементарных процесса- образование зародышей и рост кристаллов.

Необходимо подчеркнуть, что, несмотря на кажущееся упрощение физико-химической модели процесса до недавнего времени существовали еще более упрощенные представления о процессе массовой кристаллизации. Кинетику массовой кристаллизации пытались представить [53, 100] по подобию кинетики кристаллизации из расплавов. При этом применяли уравнение Геплера-Закса, имеющего вид:

$$M(\tau) = \int_0^{\tau} \frac{dN}{dt} m(\tau - t) dt \quad (4.1)$$

где $M(\tau)$ - общая масса кристаллов в момент времени τ , $dN/d\tau$ - скорость зародышеобразования; $m(\tau-t)$ - масса единичного кристалла, возникающего в момент t , к моменту τ .

Применительно к кристаллизации из растворов уравнение (4.1) было модифицировано [177]:

$$M(\tau) = \int_0^{\tau} \frac{dN}{dt} m(\tau, t) dt \quad (4.2)$$

где

$$m(\tau, t) = \left[1/3 k_g \beta (\alpha \rho_c)^{-\frac{2}{3}} \int_t^{\tau} S^g(\tau) dt \right]^3$$

Здесь k_g - коэффициент скорости роста кристаллов; α и β - объемный и поверхностный коэффициенты формы; ρ_c - плотность кристаллов; $S(\tau)$ - пересыщение; g - кинетический порядок роста кристаллов.

В [110], использованием экспериментальных данных, по уравнению (4.2) были рассчитаны скорость зародышеобразования $dN/d\tau$ и константа скорости зародышеобразования k_g .

Но, как отмечено в [51] обратная задача, имеющая первостепенное практическое значение, - расчет $M(\tau)$ по имеющимся кинетическим параметрам, - не была решена из-за сложной математической формы уравнения (4.2)

и невыясненного общего вида зависимости скорости зародышеобразования от пересыщения и времени. Аналогичные затруднения возникают и при использовании расчетного метода [32].

Продолжая краткий обзор существующих попыток описания процесса массовой кристаллизации необходимо отметить работы [211, 158] в которых приводится метод расчета кристаллизаторов с задаваемым темпом охлаждения. Процесс зародышеобразования представлен в них с допущением ряда упрощений. Например скорость падения пересыщения за счет зародышеобразования описывается следующим уравнением

$$-\frac{dS}{d\tau} = k_n S^n \quad (4.3)$$

где k_n и n - константа и порядок зародышеобразования.

Уравнение (4.3) описывает постоянную скорость падения пересыщения на всем протяжении процесса кристаллизации, тогда как в случае кристаллизации без затравки во время образования зародышей изменение пересыщения раствора ничтожно мало. Этот период времени, который нельзя учесть с помощью уравнения (4.3) называют индукционным.

Мац [120] в составленной им математической модели так же не учитывал влияния индукционного периода на процесс в целом.

Возвращаясь к вопросам упрощения и пере усложнения математического описания кристаллизации необходимо подчеркнуть, что пере усложнение может привести к плохой обусловленности математической модели, т.е. к неустойчивости численного решения задачи на ЭВМ.

Для построения математической модели прежде всего нужно определить, в каком аппарате проводится процесс, какие характеристики изменяются в ходе кристаллизации, а какие можно принять постоянными. Как отмечалось выше массовая кристаллизация может проводиться изотермическим способом, при котором пересыщение раствора создается путем выпаривания растворителя, и изогидрическим способом, при котором для создания пере-

сыщения раствор охлаждают, а масса растворителя (воды) сохраняется постоянной.

В молочной промышленности в настоящее время применяют только изогидрическую кристаллизацию охлаждением. Процесс сгущения (уваривания) в технологии как молочного сахара, так и сгущенных молочных консервов не является изотермической кристаллизацией, поскольку его не доводят до такой степени, чтобы в вакуум-аппарате начиналась кристаллизация лактозы.

Изогидрическую кристаллизацию молочного сахара обычно осуществляют в аппаратах периодического действия с охлаждающей рубашкой и перемешивающим устройством. Процесс кристаллизации в таком аппарате протекает нестационарно. На основании вышеизложенного можно сказать, что математическая модель должна быть детерминированной (существование физико-химического описания процесса), динамической (основные переменные изменяются во времени), с сосредоточенными параметрами (основные переменные не изменяются в пространстве).

Для расчета процесса массовой кристаллизации α -лактозы использовали модель, предложенную Шестовым А.Г. и Полянским К.К.

Предложенная модель описывает нестационарную изогидрическую массовую кристаллизацию в аппаратах периодического действия при полном перемешивании и при отсутствии локальных турбулентностей в ближайшем окружении кристаллов, т.е. при ламинарном обтекании кристаллов.

В виде допущения использовано предположение о неизменности коэффициента формы частиц и неподверженности флюктуациям скорости роста кристаллов.

Модель учитывает влияние индукционного периода на рост кристаллов, а также позволяет рассчитать пересыщение раствора ΔC , удельную поверхность кристаллов A , их средний размер L_p при добавлении затравки при различных режимах охлаждения.

Исходя из определения изогидрической кристаллизации, количество растворителя (воды) при образовании твердой фазы (даже в виде кристаллогидрата) остается постоянной величиной. По этой причине для удобства расчетов переменные, входящие в модель (число N (шт), поверхность A (м^2), относительная масса M кристаллов и относительная массовая концентрация гидрата лактозы C) рассчитываются на единицу массы растворителя (воды).

Математическая модель нестационарной кристаллизации представляет собой систему четырех дифференциальных уравнений:

$$\frac{dN}{d\tau} = \Phi_N; \quad (4.4)$$

$$\frac{dA}{d\tau} = \Phi_A; \quad (4.5)$$

$$\frac{dM}{d\tau} = \Phi_M; \quad (4.6)$$

$$\frac{dT}{d\tau} = \Phi_T, \quad (4.7)$$

где Φ_N , Φ_A , Φ_M , Φ_T - функции, связывающие независимое переменное τ (время) и искомые переменные N , A , M , T с производными последних. Также в модели используются соотношения для расчета среднего размера кристаллов L , м:

$$A = bL^2N \text{ откуда } L = \sqrt{\frac{A}{\beta N}}, \quad (4.8)$$

В данной модели нами введены вспомогательные переменные:

$$G = \frac{C_\infty - C_0}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{G^{1-\gamma_1} \cdot K^{\gamma_2}}}, \quad (4.9)$$

$$\gamma_1 = k_1(C - C_s)^{n_1} \quad (4.10)$$

$$B^0 = k_2(C - C_s)^{n_2} \quad (4.11)$$

где K , n , k_1 , n_1 , k_2 , n_2 - коэффициенты скорости и кинетические порядки роста кристаллов, первичного и вторичного зародышебразования, соответственно.

Уравнение для расчета скорости вторичного зародышеобразования (14) учитывает влияние перемешивания раствора. Поэтому при расчете массовой кристаллизации в начальный период, когда перемешивание отсутствует, для расчета вторичного зародышеобразования использовали соотношение

$$\frac{dN}{dt} = k_n z (c - c_s)^n \quad (4.12)$$

(где k_n - коэффициент скорости зародышеобразования c^{-l} ; n - кинетический порядок зародышеобразования; z - численная концентрация активных центров) полученное А.Г. Шестовым (1995 г.)

Таким образом, с учетом вспомогательных переменных, функции Φ_N , Φ_A и Φ_M . (при $N < 1$), т. е. в течение образования первичного зародыша, имеют вид:

$$\Phi_N = \gamma_1 \quad (4.13)$$

$$\Phi_A = \beta l_{cp}^2 \Phi_N \quad (4.14)$$

$$\Phi_M = \alpha \rho_{c_{cp}} l_{cp}^3 \Phi_N \quad (4.15)$$

где l_{cr} - размер зародыша критической величины, м. После появления кристаллов в растворе, т. е. при $N \geq 1$, на процесс роста кристаллов существенное влияние начинает оказывать вторичное зародышеобразование. При этом

$$\Phi_N = \gamma_1 + B^0 N \quad (4.16)$$

Необходимо отметить, что при наличии твердой фазы в растворе ($N \geq 1$) увеличение удельной площади поверхности A кристаллической фазы происходит не только за счет образования новых зародышей, что описывается функцией (4.14), но и за счет роста уже имеющихся кристаллов.

Исходя из вышесказанного в уравнение (4.14) вводится величина, отражающая скорость увеличения A за счет роста кристаллов и функция Φ_A (при $N \geq 1$) принимает вид:

$$\Phi_A = \beta l_{cp}^2 \Phi_N + \frac{2\beta\sqrt{\beta}}{3\alpha\rho_c} G \sqrt{AN} \quad (4.17)$$

Аналогично, (при $N \geq 1$) из соотношения (4.15) и уравнения для скорости падения относительной массовой концентрации раствора получим:

$$\Phi_M = \alpha\rho_c l_{cp}^3 \Phi_N + GA \quad (4.18)$$

Изменение температуры нами взято за постоянную величину, т.о. функция Φ_T , описывающая изменение температуры во времени принимает вид:

$$\Phi_T = -b \quad (4.19)$$

где b - скорость охлаждения, К/с

Для решения математической модели (система уравнений (4.4)- (4.7)) использована программа на основе типовой, в основе которой лежит метод Рунге- Кутта четвертого порядка.

$N(0)=0, A(0)=0, M(0)=0, T(0)=T_o$ - являются начальными условиями при кристаллизации без затравки:. В случае кристаллизации с затравкой начальные условия зависят от относительной массы M_o введенной затравки и среднего размера L_0 ее кристаллов. При этом начальные условия будут иметь вид: $N(0)=N_o, A(0)=A_o, M(0)=M_o, T(0)=T_o$, где значения N_o и A_o вычисляются по формулам:

$$N_o = \frac{M_o}{\alpha\rho_c L_0^3} \quad (4.20)$$

$$A_o = \frac{\beta M_o}{\alpha\rho_c L_0} \quad (4.21)$$

Вычисление растворимости $C_s(T)$, константы предельной скорости роста кристаллов $k_g(T)$, константы первичного зародышеобразования $k_l(T)$, размера зародышей $l_{cr}(C, C_s)$, вспомогательных переменных G, γ_l, B^θ по формулам (20)- (22) производится подпрограммой с учетом шага времени. Там же вычисляются и начальные условия N_o, A_o по (31), (32), функции $\Phi_N, \Phi_A, \Phi_M, \Phi_T$ согласно (4.13)- (4.15) (4.16)- (4.19) и средний размер кристаллов L по формуле (4.8).

На языке Turbo Basic разработана программа численного решения системы уравнений модели методом Рунге-Кутта четвертого порядка. В качестве критерия адекватности модели использована величина дисперсии отклонения результатов моделирования от экспериментальных данных:

$$\sigma^2 = \frac{1}{\tau_f} \int_0^{\tau_f} [C(\tau) - C_{\text{эксп}}(\tau)]^2 d\tau \quad (4.22)$$

где τ_f - время окончания опыта; $C(\tau), C_{\text{эксп}}(\tau)$ - расчетные и экспериментальные значения относительной массовой концентрации раствора.

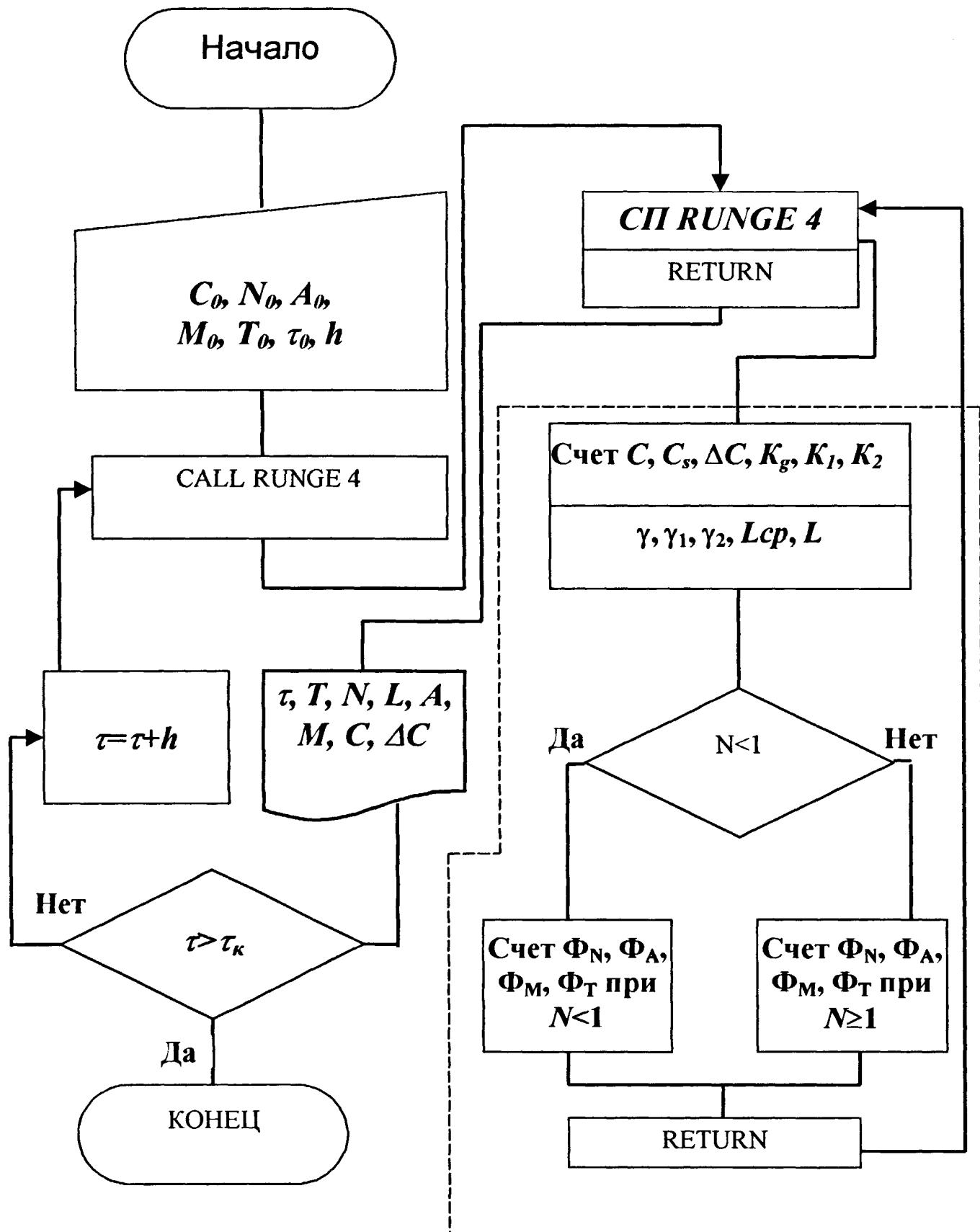


Рис. 12. Блок-схема алгоритма математического моделирования кристаллизации из растворов

4.2 Расчет рационального режима кристаллизации α -лактозы

Для решения системы уравнений, составляющих математическую модель нужно задаться начальными условиями для искомых функций и ввести необходимые для расчета кинетических коэффициентов соотношения. При различных концентрациях исходного раствора, поступающего на кристаллизацию- 60, 63, 65, 67 %, изменением начальной температуры раствора 65, 67, 70, 75 °C получали исходные пересыщения раствора, поступающего на кристаллизацию.

Решая математическую модель методом Рунге – Кутта с помощью программы, написанной на языке Turbo Basic получали расчет режимов кристаллизации α - лактозы для различных начальных условий. Как указано в п. 4.1 вычислялись с выбранным шагом времени текущая концентрация раствора C_s , $\text{кг}_\text{s}/\text{кг}_{H_2O}$; константа скорости роста K ; масса твердой фазы; средний размер кристаллов l_{cp} ; максимальный размер кристаллов l_{cr} ; выход кристаллов, %; стандартное отклонение, мкм; коэффициент неоднородности, %; численность кристаллов, %; массовая доля сухих веществ, %; чистота мелассы, %; текущая температура Т, °К.

Для расчета скорости нуклеации кристаллов при перемешивании и без него в математическую модель введены два соотношения: учитывающее перемешивание раствора и не учитывающее.

Предложен режим кристаллизации α - лактозы на основе существующего [51]. Массовая доля сухих веществ в начале кристаллизации составляет 70 %, начальная температура 65 °C, в течение 6 ч проводится охлаждение со скоростью 5 К/ч, затем со скоростью 2,5 К/ч в течение 14-16 ч.

Учитывая полученные данные о лимитирующей стадии роста данный режим охлаждения скорректирован относительно времени и интенсивности перемешивания. В интервал времени 0-4 часа перемешивание проводить не рекомендуется, с 4 до 7 часов следует увеличивать Re с целью интенсифика-

ции процесса массообмена, после 7 часов с начала кристаллизации перемешивание проводится для поддержания кристаллов во взвешенном состоянии.

На рис. 13 представлены зависимости основных параметров процесса кристаллизации от времени.

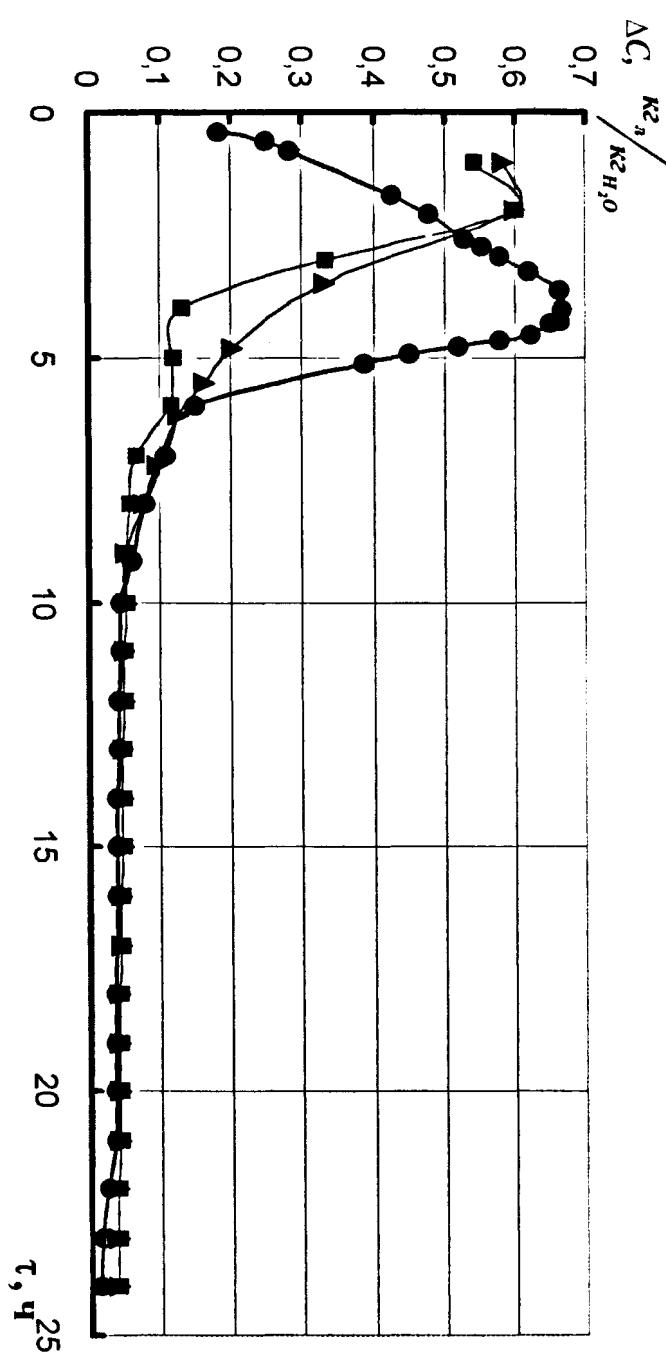
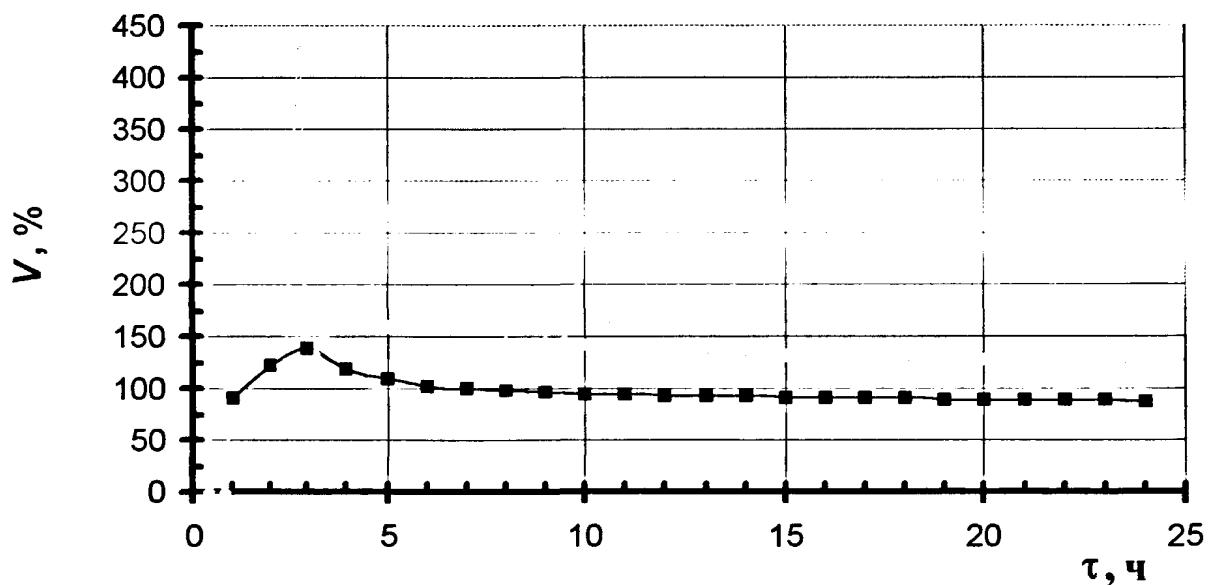


Рис. 13.

Зависимость остаточного пересыщения от времени

При режимах охлаждения:

- a) ΔC - эксперимент; — — расчет; \times - расчет по данным Шестова, Полянского
 б) $T_h = 343$ K, с постоянной скоростью $2,5$ $^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ в течение 24 ч
- - эксперимент; — — расчет



а) Зависимость коэффициента вариации от времени

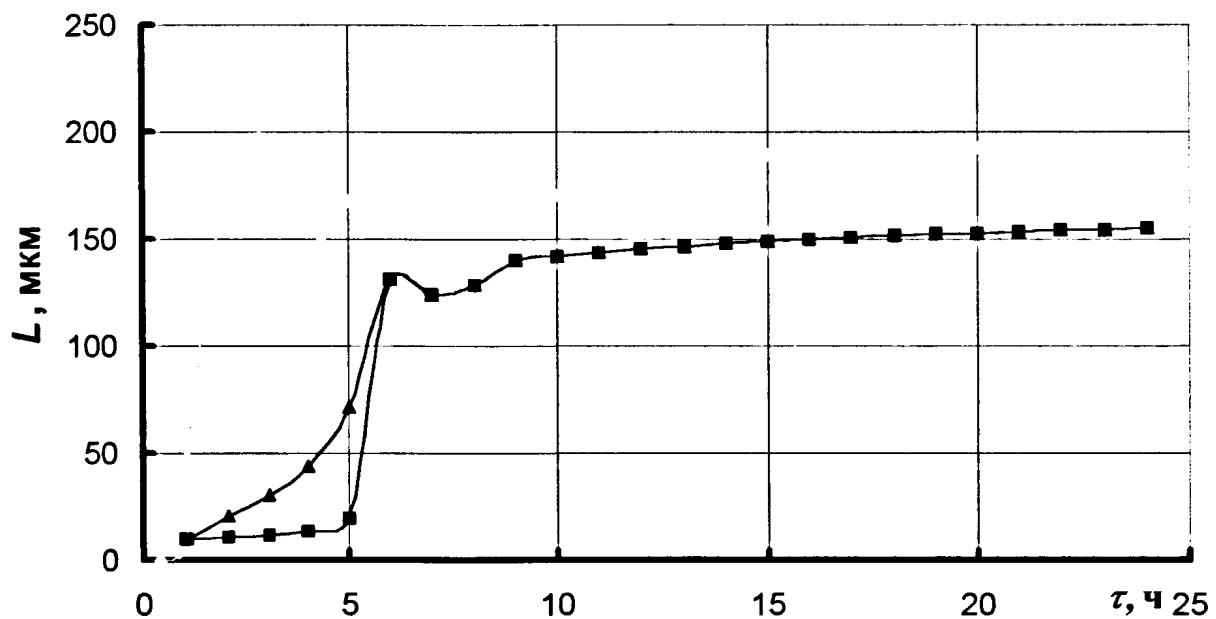


Рис. 14.

Зависимость среднего размера кристаллов от времени

◆ - режим а); ■ - режим б); ▲ - режим б) по данным Шестова, Полянского

Выводы к главе 4:

1. Проведено математическое моделирование процесса массовой кристаллизации α -лактозы из водных растворов. Предложенная математическая модель включает в себя полученные расчетные соотношения для предельных скоростей роста, скорости зародышеобразования кристаллов α -лактозы, коэффициента молекулярной диффузии насыщенных водных растворов α -лактозы, а так же учитывает моменты функции распределения кристаллов по размерам.
2. Расчетом по математической модели получен рациональный ускоренный режим кристаллизации α -лактозы, основой которого является известный в литературе способ получения молочного сахара скорректированный относительно времени и интенсивности перемешивания.
3. Адекватность модели проверена в производственных условиях. Полученный кристаллический продукт удовлетворяет технологическим нормативам, имеет белый цвет, без постороннего вкуса и запаха, средний размер кристаллов 250 мкм.

ВЫВОДЫ

1. На основе приведенного аналитического обзора литературных данных по физико-химическим свойствам водных растворов α -лактозы сделан вывод о необходимости уточнения коэффициентов молекулярной диффузии α -лактозы и показателя преломления водных растворов.
2. Используя результаты экспериментальных данных по показателям преломления водных растворов α -лактозы получено расчетное соотношение, связывающее концентрацию гидрата α -лактозы и показатель преломления.
3. Получено соотношение для расчета скорости роста кристаллов моногидрата α -лактозы в кинетической области по экспериментальным исследованиям кинетики роста кристаллов α -лактозы методом вращающегося при ламинарном режиме движения диска.
4. С помощью метода вращающегося при ламинарном режиме движения диска установлен диффузионный характер процесса растворения кристаллов α -лактозы. Обосновано существенное влияние массового потока и переменных физических свойств раствора на плотность диффузионного потока.
5. Получена зависимость для расчета коэффициентов молекулярной диффузии насыщенных водных растворов моногидрата α -лактозы по экспериментальным данным по растворению кристаллов, полученных методом вращающегося при ламинарном режиме движения диска.
6. Выведено соотношение для расчета скорости роста кристаллов в условиях внешнедиффузионного ограничения при больших относительных скоростях системы раствор-твердая фаза.
7. Сделано предположение о механизме вторичного зародышеобразования кристаллов моногидрата α -лактозы на основе экспериментального исследования кинетики зародышеобразования моногидрата α -лактозы.
8. Усовершенствован метод расчета скорости зародышеобразования кристаллов в аппаратах непрерывного действия с перемешиванием суспензии

и отбором смешанного продукта с учетом предельных скоростей роста и концентрации кристаллов в суспензии. Получено соотношение для расчета скорости нуклеации моногидрата α -лактозы.

9. Проведено математическое моделирование процесса массовой кристаллизации α -лактозы. Используя полученную математическую модель рассчитан рациональный режим кристаллизации моногидрата α -лактозы, адекватность которого апробирована в производственных условиях.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аншелес О.М. Некоторые наблюдения над ростом кристаллов, Ученые записи Ленинградского университета, 1939, 5, № 21, вып. 1.
2. Бажал И.Г., Дзюбенко Е.П., Куриленко О.Д., Черненко В.Ф. Интенсификация изогридрической кристаллизации при помощи принудительной рекристаллизации. – ЖПХ, 1973. – Т.46. – вып.9. – С. 1973-1979.
3. Бартон У.К., Кабрера Н, Франк Ф.К. Элементарные процессы роста кристаллов, М., ИЛ, 1959
4. Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса.- М.: Химия, 1974.- 688 с.
5. Берлинер Л.Б., Мелихов И.В. Метод определения кинетических параметров периодической кристаллизации // Теоретические основы химической технологии. – 1985. – Т.19. - №1. – С.24-34.
6. Бретшнейдер С. Свойства газов и жидкостей.- М.- Л.: Химия, 1966. - 536 с.
7. Быченко И.Б., Таран И.Г., Тадулев Б.А. Исследование кинетики кристаллизации лактозы. – Молочная промышленность., - 1971. - №11. – С.13-16.
8. Быченко И.Б., Таран Н.Г., Тадулев Б.А. Скорость кристаллизации лактозы в зависимости от пересыщения раствора, температуры и перемешивания. – Молочная промышленность. – 1975. – №12. – С. 21-23.
9. Ван-Гук А. – В кн.: Принципы технологии сахара. Под ред. П. Хонига. Пер. с англ. М., Пищепромиздат, 1961. 616 с.
10. Веригин А.Н., Щупляк И.А., Михалев М.Х. Кристаллизация в дисперсных системах: Инженерные методы расчета. – Л., Химия, 1986. – 248 с.
11. Вульф Г.В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии, М., Гостехтериздат, 1952.

12. Гаркавенко Н.И. Исследование и разработка непрерывного процесса кристаллизации лактозы в сгущенном молоке с сахаром. Автореф. канд. дисс. М., МТИММП. – 1965. – 16 с.
13. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы.- М.- Л.: Гостехиздат, 1950.- 492 с.
14. Головин А.М., Рубинина Н.М., Хозрин В.М. Конвективная диффузия с поверхности вращающегося диска „ Теоретические основы химической технологии. 1971. – Т5. - №5. – С. 651-656.
15. Данилейко В.М., Жмыря Л.П., Даденкова М.Н. // Изв. вузов. Пищ. технология, 1977, №2. с. 168-169.
16. Данилейко В.М., Жмыря Л.П., Даденкова М.Н. // Изв. вузов. Пищевая технология, №1, 131, 1972.
17. Дерягин Б.В. Общая теория нуклеации. Теория гомогенной конденсации при умеренном пересыщении // Докл. АН СССР. 1970. – Т.193 - №5. С.1096 – 1099.
18. Дерягин Б.В., Прохоровы А.В., Туницкий Н.Н. Статистическая термодинамика образования новой фазы. II. Теория вскипания летучих жидкостей // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1977. – Т.73 – С. 1831 – 1848.
19. Дьяченко П.Ф., Коваленко М.С., Грищенко А.Д., Чеботарев А.И. Технология молока и молочных продуктов. М., - Пищевая промышленность. – 1974. – 448 с.
20. Жижин В.И. Исследование влияние препаратов крахмала на консистенцию сгущенного молока с сахаром. Дисс. канд. техн. наук. – ЛТИХП. – 1971. – 106 с.
21. Зайковский Я.С. Разложение, растворимость и кристаллизация молочного сахара. Труды Омского СХИ. – 1940. – Т.19. – С.73-105.
22. Здановский А.Б. О роли межфазного раствора в кинетике растворения солей. Журн. физ. химии, 1946, 20, вып. 8, С.869- 876.

23. Зельдович Я. Б. К теории образования новой фазы. Кавитация // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1942. – Т12. №11-12. – С. 525-532.
24. Инюшкин Г.В., Шабалин К.Н. Скорость вращения кристаллов и особенности их роста. Кристаллография, 1964, 9, вып. 2, С.306- 311.
25. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. Изд. 9-е. М., «Химия», 1973. – 752 с.
26. Касаткина А.П. Кинематика роста бромноватистокислого натрия // Кристаллография. – 1965. – Т.10. - №4. – С.550-554.
27. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы.. – М.: Наука, 1983. – 368 с.
28. Кивенко С.Ф., Страхов В.В. Производство сухого и сгущенного молока. М., Пищевая промышленность. – 1965. – 280 с.
29. Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: Наука, 1979. – 135 с.
30. Кишиневский М.Х., Корниенко Т.С., Попович П.В., Парменов В.А.. к экспериментальному изучению закономерностей турбулентного переноса в вязком подслое // Теоретические основы химической технологии. – 1970. – Т.4 - №3. – С.459-460.
31. Кишиневский М.Х., Корниенко Т.С., Степыгин В.И.. // Журн. физ. химии, 1977.- Т60.- №5.-с.1250-1252
32. Клия М.О. Механизм преобразования дендритных кристаллов // Кристаллография. 1956. – Т.1 - №5. С. 577-582.
33. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Изд.2-у. Л., «Химия», 1974. – 280 С.
34. Крылов В.С. Теория процессов переноса в системах с интенсивным массообменом // Тепло- и массообмен в химически реагирующих системах. – Минск, 1979. – С. 66-83.

35. Левич В.Г. Физико- химическая гидродинамика, М., Физматгиз, 1959
36. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. Пер. с англ. М.: «Мир», 1974, 540 с.
37. Лыгин Е.С. Исследование некоторых факторов кинетики распада сахараозы. Автореф. канд. дисс. Воронеж, ВТИ. – 1968. – 26 с.
38. Ляпунов А.Н., Холмогорцева Е.П. Определение скорости роста частиц гидрагилита. Журн. прикладной химии, 1957, 30. С.1535- 1539.
39. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. – 304 с.
40. Мелихов И.В., Белоусова М.Я., Руднев Н.А., Булудов Н.Т. Флуктуация скоростей роста микрокристаллов // Кристаллография. – 1974. – Т.49. - №6. – С.1263- 1267.
41. Мелихов И.В., Берлинер Л.Б. Влияние флуктуаций на кинетику кристаллизации // Докл. АН СССР. – 1979. – Т.245. - №5. – С.1159-1163.
42. Мелихов И.В., Берлинер Л.Б. Кинетики периодической кристаллизации при наличии затравочных кристаллов, растущих с флюктуирующими скоростями // Теоретические основы химической технологии. – 1985. – Т.19. - №2. – С.158-165.
43. Натальина Л.Н., Трейвус Е.Б. Изучение вариаций скоростей роста кристаллов дигидрофосфата калия // Кристаллография. – 1974. – Т.19. - №3. – С.629-633.
44. Нывлт Я. Кристаллизация из растворов. Пер. со словацк. М.: «Химия», 1974, 152 с.
45. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. – М.: Мир, 1977. – 464 с.
46. Отчет ВТИ по теме «Физико- химические основы производства молочного сахара», Воронеж. – 1974ю – 134 с. Деп., рег. №ВНИЦ 72055402. Авт.: С.Е.Харин, К.К. Полянский, Л.А. Короткова, М.В. Милюкин, Б.Г. Перелыгин, А.Г. Шестов.
47. Павлов К.Ф. Условия линейности химико- технических функций //Хим. пр-сть, 1936, т. 13, №6, с.327-331.

48. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. – М.: Наука, 1972. – 344 с.
49. Полянский К.К., А.Г. Шестов // Изв. вузов. Пищ. технология, №2, 1978
50. Полянский К.К., А.Г. Шестов // Изв. вузов. Пищ. технология, №6, 1975
51. Полянский К.К., А.Г. Шестов. Кристаллизация лактозы: физико- химические основы. Воронеж., Изд-во ВГУ, 1995, 186 с.
52. Принципы технологии сахара. Под ред. П. Хонига, М., Пищепромиздат, 1961.
53. Рогачева Э.Д., Белюстин А.В., Вяткина Т.К., Хренова Н.М. О возникновении кристаллов в присутствии затравки. // Кристаллография. – 1972. Т.17. – №2. – С. 432-433.
54. Рогинский С.З. Кинетика роста кристаллов. Журн. физической химии, 1939, 13, вып. 8., с. 1040- 1049.
55. Рогинский С.З. О кинетике топохимических реакций,
56. Розанов А.А. Руководство по производству молочного сахара. М., Пищепромиздат. – 1952. – 67 с.
57. Романков П.Г., Рашковская Н.Б., Фролов В.Ф., Массообменные процессы химической технологии. – Л.: Химия, 1975. – 336 с.
58. Савинов Б.Г. К вопросу о предельных значениях скоростей кристаллизации сахарозы из ее чистых растворов. Научн. записки по сах. Промышленности, 1929, 7, С.416-429.
59. Силин П.М. Технология сахара, М., Пищевая промышленность, 1967, №3
60. Скрябин А.К. Кинетика процесса кристаллизации растворов и расплавов. – ЖФХ. – 1957. – Т.31. – вып.4. – С.780-791
61. Слюсарев М.И. Усовершенствование технологического процесса кристаллизации лимонной кислоты.- Дисс. канд. техн. наук.- Воронеж, ВТИ, 1987.- 191 с.

62. Слюсарев М.И., К.К. Полянский, Федотов А.А. Исследование скорости роста кристаллов α -лактозы в кинетической области // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2001.- Т.44.- вып. 2.- С.155-156.
63. Слюсарев М.И., Кишиневский М.Х. Исследование кинетики роста кристаллов лимонной кислоты методом вращающегося диска / Воронеж. технол. ин-т. – Воронеж, 1979. – 11 с. Деп. В ЦНИИТЭИпищепром 7.06.79, №223.
64. Слюсарев М.И., Кишиневский М.Х. Кинетика зародышеобразования кристаллов моногидрата лимонной кислоты в аппарате непрерывного действия с перемешиванием суспензии и отбором смешанного продукта. / Воронеж. технол. ин-т. – Воронеж, 1986. – 13 с. – Деп. В ОНИИТЭХИМ 23.09.86, №1128-хп-86.
65. Соколова А.Л., Терешин Б.Н. Оценка неоднородности размеров кристалла сахара. – Сахарная промышленность, 1965. - №1. – С.19-22.
66. Странский И.И. Новые данные о процессах роста кристаллов и образовании зародышей. Труды юбилейного Менделеевского съезда, 1937, 2, С. 197-206
67. Странский И.И., Каишев Р. К теории роста кристаллов и образования кристаллических зародышей. Усп. физ. наук, 1939, 21, вып. 4, с. 408-415
68. Стрикленд- Констэбл Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации. – Л.: Недра, 1971. – 412 с.
69. Тищенко Б.А., Поройкова М.А., Полянский К.К. Получение молочного сахара- сырца из творожной сыворотки. – Молочная промышленность, 1974, №9, С. 34-35.
70. Товбин М.К., Берам О. Кинетика растворения монокристаллов хлорида натрия. Журн. физ. химии, 1949, 23, вып. 4, С.406- 411.
71. Тодес О.М. Кинетика кристаллизации и конденсации. Сб. «Проблемы кинетики и катализа», изд-во АН СССР, 1949, с.91-98

72. Тодес О.М., Себалло В.А., Гольцикер А.Д. Массовая кристаллизация из растворов. – Л.: Химия, 1984. – 232 с.
73. Трейвус Е.Б, Новикова Л.Г. Опыт изучения колебаний скорости роста кристаллов с помощью метода случайных процессов // Кристаллография. – 1978. – Т.23. - №4. – С.376-380.
74. Фиалков а.Н., Голубенцева И.К. Математическое описание процесса кристаллизации лактозы в водных растворах. – Труды Вологод. Молоч. Ин-та. – 1972. – вып.64. – с.124-134.
75. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.- Л.: издательство АН СССР, 1945. – 424 с.
76. Френкель Я.И. Общая теория гетерофазных флюктуаций и переходных явлений // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1939. – Т12 - №8. С 952 – 961ю.
77. Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. Л., «Наука», 1967, 150 с.
78. Хонигман Б. Рост и форма кристаллов. М., ИЛ, 1961.
79. Храмцов А.Г. Исследование физико- химических основ и совершенствование технологических процессов производства молочного сахара. Автореферат докт. дисс. М.: МТИММП, 1973. 38 с.
80. Храмцов А.Г.. Молочный сахар. М.: ВО «Агопромиздат», 1987, 223 с.
81. Чернов А.А. Слоисто- спиральный рост кристаллов. – Усп. физ. наук, 1961, Т.73, вып. 2, с.277.
82. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М., «Наука», 1974.
83. Щукарев А.Н. Распределение веществ между двумя несмешивающимися растворителями. Журн. Русского физ.- хим. общества, 1896, 28, вып. 6, с. 604 –619.
84. Abegg C.F., Stevens J.D., Larson M.A. Crustal Size Distributions in Continuous Crystallizers when Growth Rate is Size Dependant // AIChE Journal. – 1968. – V.14. – N1. – P. 118-122.

85. Albon N., Dunning W.T. Growth of Sucrose Crystals. *Nature*, 1957, 180, p. 1348.
86. Baker C.G.J., Bergougnou M.A. Precipitation of sparingly soluble salts: a model of agglomeration controlled growth. – *Canad. J. Chem. Eng.*, 1974, Vol. 52, No.2/ - P.246-250.
87. Bauer L.G., Larson M.A., Dallons V.J. Contact Nucleation og $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in a Continuous MSMPR Crystallizer // *Chem. Eng. Sci.*. – 1974. - V.29 – P. 1253-1261.
88. Bauer L.G., Rousseau R.W, McCabe W.L. Influence of Crystal Size on the Rate og Contact Nucleation in Stirred- Thank Crystallizer // *AIChE Journal*. – 1974. - V.20. - №4. – P. 653- 659.
89. Baumann K.H. Mathematical Model og Particale Size Distribution of Crystals Taking into Account the Growth Dispersion // *Crustal. Res. and technol.*. - 1983. – V.18. – N12. – P.1547-1553.
90. Becker R., Doring W. Kinetische Behandlung dre Keimbildung in ubersattigten Dampfen // *Ann. Der Phys.* – Folge 5. – 1935. – Bd. 24 – N8. – S. 712 – 752.
91. Beevers C.A., Hansen H.N. Structure of α - lactose monohydrate. – *Acta crystalogr.*, Select.B. – 1971. – Vol.27. – Pt.7. – P.1323- 1325.
92. Bennema P. Importance of surfase diffusion for crystal growth from solution. – *J. Cryst. Growth*, 1969, Vol.5, No.1, P. 29-43.
93. Bennema P. Surfase growth from solution – theory and experiment, *J. Cryst. Growth*, 1974, Vol.24, P. 76-83.
94. Bennett R.C., Fiedelman H., Randolph A.D. Crystallizer Influence Nucleation // *Chen. Eng. Progress.* – 1973. – V.69. – №7. – P. 86-93.
95. Berglund K.A., Larson M.A. Growth of Contact Nuclei of Citric Acid Monohydrate // *AIChE Symp. Ser.* –1982. - No.215. – Vol.78. – P.9-13.
96. Berglund K.A., Larson M.A. Mpodeling of Growth Rate Dispersion of Citric Acid Monohydrate in Continuous Cryastallizers // *AIChE Journal*. – 1984. – V.30. – N2. – P. 280-287.

97. Berglund K.A., Larson M.A., Kaufman E.L. Growth of Contact Nuclei of Potassium Nitrate // AIChE Journal. – 1983. – V.29. – N5. – P. 867-868.
98. Berthoud A. Theorie de la Formation des Faces d'in Crystal, J. Chem.Phys, 1912, 10, P.624-636.
99. Botsaris G.D. Secondary Nucleation – A review // Proc. of the 6th Symp. on industrial Crystallisation / Ed. By Mullin J.W., - Usti nad Laben, 1975. – P. 3-23.
100. Botsaris G.D., Denk E.G., Chua J. Nucleation in an Impurity Concentration Gradient – A New Mechanism of Secondary Nucleation // AIChE Symp. Ser.. 1972. – V. 68 - №21/ - P. 21-30.
101. Bourne J.R. Industrial Crystallization – a Review of Some Recent Research // Chem. Rdsch (Schweiz). – 1973. – V.26. – P.49-57.
102. Bourne J.R., Hunderbuehler K. An Experimental Study of the Scale-up of a Well-Stirred Crustallizer // Trans. Inst. Chem. Eng.. – 1980. – V.58 – N1. – P.51-58.
103. Brandes H., Volmer M. Zur Theorie des Kristallwachstum, Zc. Phys. Chem., 1931, 155A, p. 466-473.
104. Bransom S.H. Factors in the Desigh of Continuous Crustallizers // Brit. Chem. Eng.. – 1960. – V.5. – P.838-844.
105. Burton W.K., Cabrera N., Frank E.C. The growth of crystals and equilibrium structure of their surfaces. – Trans. Roy. Soc. (London), 1951, Vol. A 243, P. 299
106. Canning T.F., Randolph A.D. Some Aspect of Crystallisation Theory^ System that Violate McCabe's Delta L Law // AIChE Journal. – 1967. – V.13. – N1. – P. 5-10.
107. Clonz N.A., McCABe W.L. Contact Nucleation of Magnesium Sulfate Hep-tahydrate // Chem. Eng. Progress Symp. Ser.. – 1971. – V.67 – N. 110. – P. 6 – 17.
108. Cochran W.G. The Flow due to a Rotating Disk // Proc. Cambr. Phil. Soc.. – 1930. – V 30 – P. 365-375

109. Curie P. Sur la Formation des Cristaux et sur les Constantes Capillaires de leur Differentes Faces. Bull. Soc. Mineralog. France, 1885, 8, P. 145-148.
110. De Jong E.J. Nucleation – A review // Proc. Of the 7th Symp on industrial Crystallisation / Ed. De Jong E.J., Jancic S.J.. – Warsaw, 1979. – P. 3-18.
111. Denk E.G., Botsaris G.D. Fundamental Studies in Secudairy Nucleation from Solution // J. Cryst. Growt. – 1972. – V. 13/14 – P.493-499.
112. Dubrunfaut A.P. Note sur le sucre de lait. – Compt. Rend., 1856. – Vol.42. – P. 228.
113. Emanuel A. S., Olander D.R. High Flux Solid-Liquid Mass Transfer // Int J. Heat Mass Transfer. – 1964. – V.7 – P.539-548.
114. Evans T.W., Margolis G., Sarofim A.F. Mechanism of Secondary Nucleation in Agitated Crustallizers // AIChE Journal. – 1974. – V.20 - №5. – P. 950-958.
115. Evans T.W., Margolis G., Sarofim A.F. Models of Secondary Nucleation Attributable to Crystal- Crystallizer // AIChE Journal. – 1974. - V.20. - №5. – P. 959- 966.
116. Farkas L. Keimbildungsgeschwindigkeit in ubersattigten Dampfen // Z. physz. Chem. – 1927. – Bd. A125. – N3/4. – S. 236 – 242.
117. Frank F.C. The Influence of Doslocations on Crystal Growth. Disc. Faraday Soc., 1949, 5, P.48-54
118. Fries D.C., Rao S.T., Sundaralingam M. Structural chemistry of carbohydrates. III. Crystal and molecular structure of 4-O- β -D-galactopyranosyl- α -D-glucopyranose monohydrate (α -lactose monohydrate). - Acta crystallogr., - 1971. – Vol.B27. – No.5. – P.994.
119. Garabedian H., Strickland- Constable R.F. Collision Breeding of Ice Crystal // Journal Crystal Growth. – 1974. – V22 – P. 188 – 192.
120. GarabedianH., Strickland- Constable R.F. Collision Breeding of Crystal Nuclei: Sodium Chlorate. 1. // Journal Crystal Growth. – 1972. – V13/14 – P. 506 – 509.

121. Garside J. Industrial Crystallisation from solution // Chem. Eng. Sci.. – 1985.
V.40 - №1. – P. 3 – 26
122. Garside J. Some Hydrodynamic Problems in Industrial Crystallisation // Physicochem. Hydrodyn.. – 1981. – V.2. – P. 343-345.
123. Garside J., Davey R.J., Secondary contact Nucleation Kinetics, Growth and Scaleup // Chem. Eng. Commun., - 1980. – V.4 - №4-5. P. 393-424.
124. Garside J., Davey R.J., Secondary contact Nucleation Kinetics, Growth and Scale-up // Chem. Eng. Commun.. – 1980. – V. 4 - №4-5. – P. 393-424.
125. Garside J., Jancic S.J. Measurement and Scale-up of Secondary Nucleation Kinetics for in the Potash Alum-Water System // AIChE Journal. – 1979. - V.25. - №6. – P. 948- 958.
126. Garside J., Ristic R.I. Growth Rate Dispersion among ADP Crystals Formed by Primary Nucleation // J. Cryst. Growth. – 1983. – V.61. – N2. – P.215-220.
127. Garside J., Shah M.B. Crystallisation Kinetics from MSMPR Crystallizers // Ind. Chen. Eng. Process Des. Dev.. – 1980. – V.19. – N.4. – P. 509-514.
128. Gheorghiu Th., Larson M.A. Temperature effects of growth and nucleation rates in mixed suspension crystallization. – Am.Inst.Chem.Eng.J., Symp.Ser., - 1972. – Vol.68. – No.121. – P.57.
129. Gilmer G.H., Chez R., Cabrera N. An Analysis of Combined Surface and Volume Diffusion Processes in Crystal Growth, J.Cryst.Growth, 1971, 8, N1, P. 79-93
130. Gilmer G.H., Chez R., Cabrera N. An analysis of combined surface and volume diffusion processes in crystal growth. - J. Cryst. Growth, 1971, Vol.8, No. 1, P. 79.
131. Griffits R.C. Et all, preliminary investigation of lactose crystallisation using the population balance technique // AIChE Symp. Ser. –1982. - No.218. – Vol.78. – P.118-128.

132. Groothsholten P.A.M., Brekel L.D.M., De Jonf E.J. Effect of Scale-up on Secondary Nucleation Kinetics for the Sodium Chloride-Water Sysytem // Chem. Eng. Res. And Des.. – 1984. – V.62. – N.3. – P.179-189.
133. Grootscholten P.A.M., Brekel L.D.M., De Jong E.J. Effect of Scale-up on Secondery Nucleation Kinetics for the Sodium Chliride0Water System // Chem. Eng. Res. And Des.. – 1984. – V.62. – N.3.- P.179-189.
134. Haase G., Nickerson T.A. Kinetic reactions of alpha and beta lactose. II. Crystallisation. – J. Dairy. Sci. – 1966. - Vol.49. - No.7. – P. 757.
135. Haase G., Nickerson T.A. Kinetic reactions of alpha and beta lactose. I. Mutarotation. – J. Dairy. Sci. – 1966. - Vol.49. - No.2. – P. 127.
136. Hanna O., Sandall O.C. Developed Turbulent Transport in Dicts for Large Prandtl or Schimidt Numbers // AICHe Journal.- 1972.- V. 18 – P.527- 533.
137. Haverkamp J., Kamerling J.P., Vliegenthart J.F.G. Gas- liquid chromatography of trimethylsilyl disaccharides. – J.Chromatogr. – 1971. – Vol.59. – No.2. – P.281.
138. Helt J.E., Larson M.A. Effect of Temperature on the Crystallization of Potassium Nitrate by Direct Measurement of Supersaturation // AIChE Journal. – 1977. – V.23. – N6. – P.822-830.
139. Herrington B.L. Some physico- chemical properties of lactose. – II. Factors influencing the crystalline habit of lactose. – J. Dairy Sci., 1934, Vol. 17, P. 533-542.
140. Herrington B.L. Some physico- chemical properties of lactose. – I. The spontaneous crystallization of supersaturated solutions of lactose. – J. Dairy Sci., 1934, Vol. 17, P. 501.
141. Herrington B.L. Some physico- chemical properties of lactose. – IV. The influence of salts and acid upon the mutarotation velocity of lactose. – J. Dairy Sci., - 1934. – Vol.17. – P.659.
142. Hohmann H.H., Kahlweit M. Ostwald ripening of crystalline precipitates in aqueous solutions at constant temperature and periodic temperature chnges. – Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, Bd. 76, Nr.9, S. 933.

143. Hudson C.S. Further studies on milk sugar. – J. Am. Chem. Soc., 1908. – Vol.30. – P.1767-1783.
144. Hudson C.S. The forms of milk sugar. – Princeton Univ. Bull., 1901. – Vol.13., No.1. – P.62.
145. Hudson C.S. The hydration of milk sugar in solution. - J. Am. Chem. Soc., 1904. – Vol.26. – No.2. – P.1065-1082.
146. Hunziker O.F., Nissen B.A. lactose solubility and lactose crystal formation. II. Lactose crystal formation. – J. Dairy Sci., 1927, Vol. 10, P.139.
147. Huttenrauch R., Keiner I. Über die Struktur handelsublicher Lactosen. – Pharmazie. – 1975. – Bd.30, - Nr.12. – S.804.
148. International Critical Tables, vol V, 1929, p.63
149. Jaffe G. Studien an ubersattigen Losungen. – Z. phys. Chem., 1903, Bd.43. – S. 565.
150. Janse A.H., De Jong E.J. The Occurrence of Growt Dispersion and its Consequences // Ind. Crystallization / Ed. by Mullin J.W.. – 1976, Plenum Press, N-Y., P.145-154.
151. Jelen P. An investignation of certain factors determining the applicability of high temperatures in industria crystallization of lactose from whey. Ph. D. thesis, University of Minnesota, 1972.
152. Jelen P., Coulter S.T. Effects of certain salts and other whey substances on the growth of lactose crystals. – J. Food Sci., Vol. 38, No. 7, P. 1186-1189
153. Jelen P., Coulter S.T. Effects of supersaturation and temperature on the growth of lactose crystals. – J. Food Sci., 1973, Vol. 38, No. 7, P. 1182-1185
154. Jenkins J.D. The effect of various factors upon the velocity of crystallisation of substances from solution. - J. Am. Chem. Soc., 1925. – Vol.47. – No.2. – P.903.
155. Jones A.G., Mullin J.W. Crystallisation Kinetics of Potassium Sulphate in a Draft0Tube Agitated Vessel //Trans. Instth. Chem. Engrs.. 1973. – V.51. – N4. – P.302-308.

156. Jonson W.T., Rousseau R.W., McCaba W.L. Factors Affecting Contact Nucleation // AIChE Symp. Ser.. 1972. – V. 68 - №121. - P. 31-41.
157. Kane S.G., Evans T.W., Brian P.L.T., Sarofim A.F. Determination of the Kinetics of Secondary Nucleation in Batch Crystallizers // AIChE Journal. – 1974. - V.20. - №5. – P. 855 –862.
158. Karman Th. Über laminare und turbulente reibung // ZAMM. – 1921. – Bd.1 – S. 233-252.
159. Koros W.G., Dalrymple D.A., Kuhlman R.P., Brockmeier N.F. Crystallisation of Sodium Chloride in a Contionuous Mixed- Suspension Crystallizer // AIChE Symp.Ser.. – 1972. – V.68. – N121. – P.67-73.
160. Kossel W. Die Molekularen Vorgange Beim Kristallwachstum, Leipzig, 1928
161. Kossel W. Zur Theorie des Kristallwachstum. Nachz. Ges. Wiss., 1927, P. 135-144
162. Larson M.A., Bending L.L. Nuclei Generation from Repetitive Contacting // AIChE Symp. Ser.. 1976. – V. 72 - №121. - P. 21-28.
163. Larson M.A., Mullin J.W. Crystallization Kinetucs of Ammonium Sulphate // J.Crust. Growth. – 1973. – V.20. - №3. – P.183-191.
164. Leighton A., Peter P.N. Factors influencing the crystallization og lactose. – In: Proceedings World's Dairy Congress, V.I.1. – 1924. – P. 477.
165. Majd F., Nickerson T.A. Effect of alcohols on lactose solubility. – J. Dairy Sci. – 1976. – Vol.59. – No.6. – P.1025.
166. Marc R. Über die Kristallisation aus Wasserigen Losungen, Z. Phys. Chem., 1910, 73, P. 685- 697
167. Mason B.S., Slover H.T. Gas- chromatographic method for the determination of sugars in foods. – J.Agr.Food Chem. – 1971. – Vol.19. – No.3. – P.551.
168. Mc Donald E.J., Turcotte A.L.J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, vol. 31,№3, p. 687, 1948.
169. Melia T.P., Mofitt W.P. Secondary Nycleation From Aqueous Solutions // Ind. Eng. Chem. Fundamentals. – 1964. – V.3 – N4. – P. 313-317.

170. Michaels A.S., Van Creveld A Measurement of crystal growth of α -lactose.
- J. Dairy Sci., 1965, Vol. 48, No. 2, P. 259-265.
171. Michaels A.S., Van Creveld A. Influences of additives on growth rates in lactose crystals. - Ned. Melk-Zuiveltijdschr., 1966, Jrg. 20, nr.3, s. 163.
172. Mitzner R., Behrenwald E. Beitrage zur Kinetik der Mutarotation von Zuckern. - Z phys.Chem. (Leipzig), 1971. - Bd. 246. - Nr.1-2. - S.25.
173. Mitzner R., Behrenwald E. Beitrage zyr Katalyse der Mutarotation von Zuckern durch Ni⁺⁺. - Z.Phys. Chem. (Leipzig). - 1971. - Bd.247. - Nr.1-2. - S.78.
174. Moyers C.G., Randolph A.D. Crustal-Syze Distribution and its Interraction with Crystallizer Desigh // AIChE Journal. - 1973. - V.19. - N6. - P.1089-1104.
175. Mullin J.W., Leci C.L. Desupersaturation of Seeded Citric Acid Solutions in a Stirred Vessel // AIChE Symp. Ser.. 1972. - V. 68 - №121. - P. 8-20.
176. Nernst W. Theorie der Reaktion- Sgeschwindigkeit in Heterogenen Systemen, Z.Phys. Chem., 1904, 47, P.52-69.
177. Neyes A.A., Whitney W.R. Rate of Solution of Solid Substaces in Their Own Solution, J.Am.Chem.Soc., 1897, 19, P.930- 941.
178. Nickerson T.A. Factors influencing lactose crystallization rate. - J. Dairy Sci., 1974, Vol. 57, No. 2, P. 160-164.
179. Nickerson T.A. Factors influencing lactose crystallization rate. - J. Dairy Sci., 1973, Vol. 56, No. 2, P. 636.
180. Nickerson T.A. Lactose. - In: Fundamentals of Dairy Chemistry. Ed. By B.H. Webb, A.H. Johnson. Westport, Avi Publ. Co., 1965, P.224.
181. Nickerson T.A. Lactose. In fundamentals of Dairy Chemistry. Edited by B.H. Webb, A.H. Jonson, J.A. Alford. Westport, Conn., Avi Publ. Co., 1974.
182. Nickerson T.A., More E.E. Alpha lactose and crystallization rate - J. Dairy Sci., 1974, Vol. 57, No. 2, P. 160-164.
183. Nickerson T.A., Patel K.N. Crystallisation in solutions supersaturated with sucrose and lactose. - J. Food Sci., 1972, Vol. 37, No.5, P. 693-697

184. Nicolle J., Weisbuch F. Comparaison des vitesses de mutarotation de certains "oses" dans H₂O et dans D₂O. – Compt. rend., 1955. – T.240. – No.1. – P.84.
185. Nicolle J., Weisbuch F. L'action du chlirure de lithium dans l'eau ordinaire et l'eau lourde sur la vitesse de mytarotation de certains "oses". - Compt. Rend. – 1956. – T.243. – No.12. – P.842.
186. Nicolle J., Weisbuch F. L'action du chlirure de potassium dans l'eau ordinaire et l'eau lourde sur la vitesse de mytarotation de certains "oses". - Compt. Rend. – 1956. – T.242. – No.12. – P.1010.
187. Nicolle J., Weisbuch F. L'action du chlirure de sodium en solution dans l'eau ordinaire et l'eau lourde sur la vitesse de mytarotation de certains "oses". – Compt. Rend. – 1955. – T.240. – No.12. – P.1340.
188. Nyvlt J., Vaclavu V. Rate of growth of citric acid crystals. – Coll. Czech. Chem. Comm., 1972, Vol. 37, No. 11, P.3664-3668.
189. Öholm // Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre, vol. 70, p. 378, 1910.
190. Olander D.R. The Influence of Physcal Property Variations on Liquid-Phase Mass Transfer for Various Laminar Flows // Int. J. heat Mass Transfer. – 1962. – V.5 – P. 765-780
191. Ottens E.P.K., De Jong E.J. A model for Secondary Nucleation in a Stirred Vessel Cooling Crystallizer // Ind. Chen. Eng. Fundam.. – 1973. – V.12. – N.2. – P. 179-184.
192. Parisi P. L'influenza della "reazione" nella tecnica di preparazione del lattosio, del latte condensato e della crema delata. – Giorn.chim.ind.applicata. – 1930. – t.12. - P.225.
193. Patel K.N., Nickerson T.A. Influence of sucrose on the mytarotation velocity of lactose. – J.Dairy Sci., - 1970. – Vol.53. – No.12. – P.1654-1658.
194. Powers H.E.C. Nucleation and Early Crystal Growt // J. Ind. V.4 – N 2-3. – P. 297-305.
195. Pulvelmacher O.Z. Anorgan. Chem., 113, 141, 1920.

196. Ramanarayanan K.A., Berglund K.A., Larson M.A. Growth Kinetics in the presence of Growth Rate Dispersion from Batch Crystallizers // Chem. Eng. Sci.. – 1985. – N8. – P.1604-1608.
197. Randolph A.D., Cise M.D. Nucleation Kinetics of the Potassium Sulphate-Water System // AIChE Journal. – 1972. – N4. – P.798-807.
198. Randolph A.D., Larson M.A. Theory of Particulate Processes. – N-Y.: Academic Press, 1971.
199. Randolph A.D., Sikdar S.K. Effect of Soft Impeller Coating on the Net Formation of Secondary Nuclei // AIChE Journal. – 1974. - V.20. - №2. – P. 410 – 417.
200. Roetman K. Kristallisatie van melksuiker. – Voedingsmiddelen-tecnologie, 1972, Jrg. 3, nr. 43, s. 230-234.
201. Roetman K. Kristallisatie van melksuiker.- Vooedingsmiddelen- techologie, 1972, Irg.3, S.230-234.
202. Roetman K., bume T.J., Temperature dependance of the equilibrium ratio of lactose in aqueous solution. - Ned. Melk-Zuiveltijdschr., 1974. – Jrg.28. – nr.3-4. – S. 155.
203. Roetman K., Van Shaik M. The β/α ratio of lactose in the amorphous state. – Ned. Melk-Zuiveltijdschr., 1975. – Jrg.29. – nr.2-3. – S. 225.
204. Rojkowski Z. Two Parameter Kinetic Equation of Size dependant Crystal Growth // Kristall und Technik. – 1978. – V. 13. – N11. – P.1277-1284.
205. Schuch H. The Solution of the Laminar-Boundary Layer Equation for the Flat Plate for Velocity and Temperature Fields for Variable Physical Properties and for the Diffusion Field at High Concentrations // NACA Tech. Memo. – 1944. 1275.
206. Shach B.C., McCabe W.L., Rousseau R.W. Polyethylene vs stinless Steel Impellers for Crystallization Processes // AIChE Journal. – 1973. - V.19. - №2. – P.194 – 198.

207. Sikdar S.K., Randolph A.D. Secondary Nucleation of Two Fast Growth Systems in a Mixed Suspension Crystallizer: Magnesium Sulfate and Citric Acid Water System // AIChE Journal. – 1976. – V.22. – N1. – P.110-117.
208. Smythe B.M., Sucrose Crystal Growth. Aust. J. Chem., 1967, 20, P.1087-1095
209. Sohnle O., Krata M. Formal crystallization kinetics. – Coll. Czech. Chem. Comm., 1974, Vol. 39, No. 9, P.2520-2531.
210. Sung C.Y., Estrin J., Youngquist G.R. Secondary Nucleation of Magnesium Sulfate by Fluid Shear // AIChE Journal. – 1973. - V.19. - №5. – P.957 –962.
211. Tavare N.S., Garside J. Determination of the pealed Nuber for Crustal Growth // Chem. Eng. Journal. – 1982. – V.25. – N2. – P.229-232.
212. Tavare N.S., Garside J. Estimation of Crystal Growth and Dispersion Parameters Using Pulse Response Techniques in Batch Crustallizers // Trans. IchemE. – 1982. – N6. – P.334-344.
213. Thurlby J.A. Crystallization kinetics of alpha lactose. -- J. Food Sci., 1976, Vol. 41, No. 1, P. 38-42.
214. Thurlby J.A., Sitnai O. Lactose crystallization: investigation of some process alternatives. – J. Food Sci., 1976, Vol. 41, No. 1, P. 43-47
215. Trey H. Beitrag zu den Rotationserscheinungen der Lactose. – Z.phys. Chem. – 1903. – Bd. – 46. – S.620.
216. Troy H.P., Sharp P.F. Alpha and beta lactose in some milk products. - J. Dairy Sci., 1930. – Vol.13. – P. 140.
217. Turlby J.A., Sitna I. Lactose crystallization of some process alternatives. J. Food Science, 1976, v.41, p. 43- 47.
218. Twieg W.C., Nickerson T.A. Kinetics of lactose crystallization. J. Dairy Sci., 1930, Vol. 13, P. 140
219. Twieg W.C., Nickerson T.A. Kinetics of lactose crystallization. J. Dairy Sci., 1968, Vol. 51, No. 11, P. 1720-1724.
220. Valeton I.I.P. Washstum und Auflösung der Kristalle, Z. Kristallogr., 1924, 60, P. 1-9.

221. Van Creveld A. Growth rates in lactose crystals in solutions of stable anhydrous α -lactose. - Ned. Melk-Zuiveltijdscchr., 1969, Jrg. 23, nr. 4, s. 258-263.
222. Van Creveld A. Growth rates in lactose crystals in solutions of stable anhydrous α -lactose. - Ned. Melk-Zuiveltijdscchr., Eng. J., 1974, Vol. 20, No. 2, P. 410.
223. Vavrinecz G. Bildung und Zusammensetzung der Rubenmelasse. XI. Optisches Drehungsvermögen der Salz-Assoziate verschiedener Kohlenhydrate. - Z. Zuckerind., 1970. - Bd.20, - Nr.9. - S.471-474.
224. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung, vol. 4., Dresden, 1939
225. Volmer M. Über Keimhildung und Keimwirkung Spezialfalle der Heterogenen Katalyse, Z Electrochem., 1929, 35, P. 555-567
226. Volmer M., Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden // Z. phyz. Chem.. - 1926. - Bd. 119 - S. 277 – 301.
227. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. - Dresden u. Leipzig: Steinkopff, 1939. - 220 s.
228. White E.T., Write P.G. Magnitude of Size Disperzion Effects in Crystallization // Chem.Eng.Progress Symp.Ser.. - 1971. - V.67. - n110. - P.81-87.
229. Whittier E.O., Gould S.P. Speed of crystallization of lactose, galactose, glucose, and sucrose from pure solutions. - Ind. Eng. Chem., 1931. - Vol.23. - P. - 670.
230. Young S.W. Mechanical stimulus to crystallization in supercooled liquids. 1. - J. Am. Chem. Soc., 1911. - Vol.33. - No.2. - P.148.
231. Youngquist G.R., Randolph A.D. Secondary Nucleationin a class 2 System: Ammonium Sulphate Water // AIChE Journal. - 1972. - V.18. - №2. - P. 421-429.
232. Zerban F.W., Martin J.J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 31, 687, 1948.
233. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы.- М.- Л.: Гостехиздат, 1950.- 492 с.
234. Ohlom // Zeitschrift für physikalische Chemie, Stochiometrie und Verwandtschaftslehre, vol. 70, p. 378, 1910.

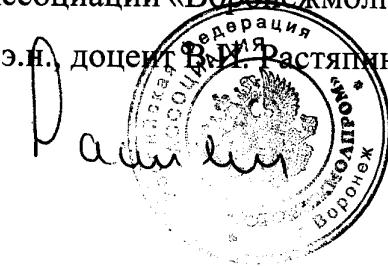
ПРИЛОЖЕНИЯ

Утверждаю

Генеральный директор

Ассоциации «Воронежмилпром»

к.э.н., доцент Федор Растяпин



АКТ

Производственных испытаний рационального режима массовой кристаллизации лактозы.

Произведена производственная выработка рафинированного молочного сахара согласно рекомендаций, разработанных аспирантом Федотовым А.А.

Массовая доля сухих веществ в начале кристаллизации составляет 70 %, начальная температура 65 °C, в течение 6 ч проводится охлаждение со скоростью 5 К/ч, затем со скоростью 2,5 К/ч в течение 14-16 ч.

В интервал времени 0-4 часа перемешивание не проводилось, с 4 до 7 часов скорость вращения мешалки составляла 1,5 об/мин, после 7 часов с начала кристаллизации перемешивание проводится для поддержания кристаллов во взвешенном состоянии.

Кристаллический продукт, выработанный по рекомендуемому режиму имел следующие показатели :

Органолептические:

внешний вид- кристаллический порошок;

размер кристаллов- 100- 250 мкм;

цвет- белый, в массе однородный;

запах и вкус- без постороннего запаха и привкуса;

Физико- химические:

содержание лактозы- 99,7 %

содержание влаги- не менее 0,5 %

Комиссия в составе:

ведущий инженер техн. производственного отдела А.М. Вахтина

начальник областной лаборатории Л.В. Горбатенко

зав. каф. Технологии молока и молочных продуктов, д.т.н., проф..

К.К. Полянский

аспирант А.А. Федотов

отмечает, что предложенный ВГТА ускоренный режим массовой кристаллизации лактозы был апробирован на заводах Ассоциации. Результаты вполне удовлетворительны.

Члены комиссии:

Ведущий инженер техн. производственного отдела А.М. Вахтина *А.Вахти-*

Начальник областной лаборатории Л.В. Горбатенко

Горбатенко

Зав. каф. Технологии молока и молочных продуктов, д.т.н., профессор.

К.К. Полянский

Полянский

Аспирант А.А. Федотов

Федотов