



Hűtéses kristályosítás dinamikus folyamatainak vizsgálata tűszerű kristályok esetén

Borsos Á., Lakatos G.B.

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézet, Folyamatmérnöki Intézeti Tanszék
8200 Veszprém, Egyetem út 10.

ÖSSZEFOGLALÁS

A cikk egy kétdimenziós populációs modellt mutat be folyamatos hűtéses kristályosítók dinamikus folyamatainak matematikai leírására. A modell egyenleteinek numerikus megoldása a két méretváltozó vegyes momentumait alkalmazó momentumok módszerével történt Matlab környezetben kidolgozott számítógépi programokkal. A peremeloszlások populációs sűrűség-függvényeit az állandósult állapotokban kapott momentumok felhasználásával a gamma eloszlás alkalmazásával becsültük meg. A numerikus kísérletekben részletesen vizsgáltuk a hűtési profil és a kristályosítási kinetika kölcsönhatásait, valamint a szabályozásban fontos tranziensek viselkedését, a megjelenő oszcillációkat. A vizsgálatokat tűszerű kristályok esetén folytattuk, de a bemutatott és elemzett modell alkalmas a lapka formájú kristályokat produkáló folyamatok modellezésére is.

(Kulcsszavak: Hűtéses kristályosítás, tűszerű kristályok, kétdimenziós populációs modell, momentum egyenletek, szimuláció)

ABSTRACT

Investigation of dynamic processes in cooling crystallizer in case of needle-shape crystal production

Á. Borsos, B.G. Lakatos

University of Pannonia, Department of Process engineering, H-8200, Veszprém, Egyetem út 10.

A mathematical model is presented for investigating the dynamics of continuous cooling crystallizers, developing a bi-dimensional population balance model. The mixed set of ordinary and partial differential equations of the population balance model is solved by applying the moment method and developing computer programs in MATLAB environment. The marginal population density functions are approximated by means of the gamma distribution using the steady state marginal moments. Numerical experiments involve a detailed study of interactions of the cooling profile and the crystallization kinetics, as well as investigation of transients being important in control, and the oscillations arising in those. Application of the bi-dimensional population balance model allows studying crystallization processes producing either needle- or plate-like habit crystalline products.

(Keywords: Cooling crystallization, Needle-like crystals, Bi-dimensional population balance model, Moment method, Simulation)

BEVEZETÉS

Az oldatból történő kristályosítás a folyamatipar egyik fontos művelete, melyet szilárd szemcsék formázására, kémiai komponensek szétválasztására és tisztítására használnak.

A kristályosítási gyakorlat fejlődésével előtérbe került az előre megadott, speciális tulajdonságú kristályhalmazok előállításának az igénye, ami a kristályosítási folyamatok részletesebb és pontosabb leírását, a célként megadott tulajdonságok előállításához szükséges folyamat-vezetési feltételek megfelelő elemzését és tervezését feltételezi. Ennek a gyakorlatnak hatásos eszköze a kristályosítási folyamatok adekvát és prediktív modelljeinek a kidolgozása és alkalmazása.

A kristályosítás matematikai modellezésének központi eleme a kristályhalmazok tulajdonságainak jellemzését és időbeli evolúcióját leíró populációs mérlegegyenlet (Randolph and Larson, 1988; Tavaré, 1995; Ramkrishna, 2000; Blickle et al., 2001; Lakatos et al., 2006), amelyet többnyire egydimenziós alakban, azaz a kristályok egyetlen belső tulajdonságának (jellemző méret, térfogat, hőmérséklet, stb.) leírására használnak. Azonban a szerves komponensek, de a szervetlen anyagok kristályosítása esetén is gyakran találkozunk komplex habitusú kristályokkal, melyek formai jellemzése már nem lehetséges egydimenziós modellekkel. Ezért az utóbbi időben jelentős figyelmet kapott a többdimenziós populációs modellek kidolgozása és alkalmazása (Blickle et al., 2001; Lakatos et al., 2006), amelyek alkalmasak a komplex kristályformák adekvát leírására is (Ma et al., 2002, 2007; Puel et al., 2003a, 2003b; Lakatos, 2007).

Jelen munka célja a kielégítően csak két mérettel jellemezhető tú-alakú kristályok hűtéses kristályosítással történő előállításának modellezési és szimulációs vizsgálata. A kétdimenziós populációs mérlegegyenletet a momentum módszer alkalmazásával oldjuk meg, és a momentum modell alkalmazásával, szimulációval vizsgáljuk a rendszer dinamikus viselkedését és tulajdonságait.

KÉTDIMENZIÓS POPULÁCIÓS MODELL

Egy mind makroszinten, mind mikroszinten tökéletesen kevert kristályosítóban egyes felületek eltérő nevedekési sebessége következtében kialakuló, két jellemző mérettel leírható habitusú kristályok esetén, ahogy ezt az 1. ábra szemlélteti.

1. ábra

Két méretváltozóval jellemezhető kristályformák: a) tűszerű, b) lapka

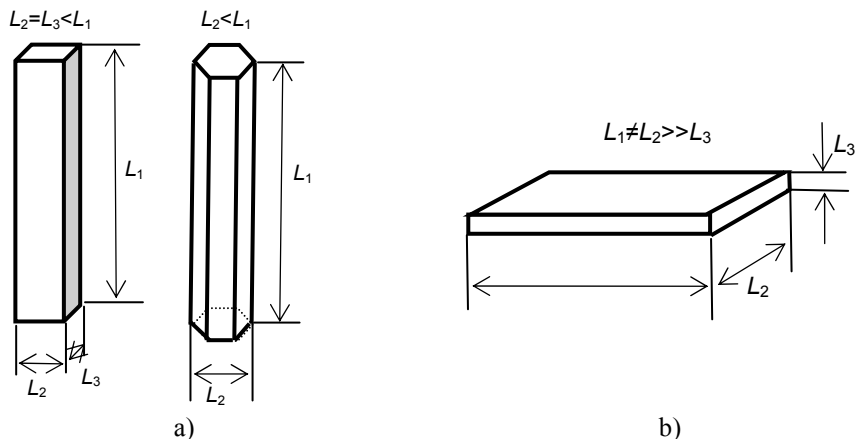


Figure 1: Crystal shapes which could be described by two sizes: a) needle shape, b) plate like

A populációs mérlegegyenlet az alábbi formában írható fel:

$$\frac{\partial n(L_1, L_2, t)}{\partial t} + \frac{\partial G_1(L_1, c(t), c_s(t))n(L_1, L_2, t)}{\partial L_1} + \frac{\partial G_2(L_2, c(t))n(L_1, L_2, t)}{\partial L_2} = \frac{q}{V}(n_{in}(L_1, L_2, t) - n(L_1, L_2, t)) + B(L_0, c(t), c_s(t)) \quad (1)$$

ahol a kétdimenziós $n(.,.,t)$ populációs sűrűségfüggvénnyel az $n(L_1, L_2, t)dL_1dL_2$ kifejezés megadja a $((L_1, L_1+dL_1) \times (L_2, L_2+dL_2))$ mérettartományba eső kristályok számát a kristály-szuszpenzió egységnyi térfogatában a $t \geq 0$ időpontban. Itt G_1 és G_2 jelölik a két különböző kristályfelület növekedési sebességét, míg a B írja le kristályok keletkezési sebességét az elsődleges és másodlagos gócképződés során a $t \geq 0$ időpontban. A G_1 és G_2 egymáshoz viszonyított értékei alapján alakulhatnak ki tűszerű vagy lapka formák. A B függvényt a

$$B(L_0, c(t), c_s(t)) = e_p B_p(L_0, c(t), c_s(t)) + e_b B_b(L_0, c(t), c_s(t)) \quad (2)$$

általános formában használjuk, ahol B_p és B_b jelölik az elsődleges és másodlagos gócképződés sebességeit, míg az $e_p \in \{0,1\}$ és $e_b \in \{0,1\}$ bináris egzisztenciaváltozókkal a gócképződés aktuális formáját tudjuk megadni az $e_p + e_b \geq 0$ formában. A c és c_s szimbólumok az oldott komponens koncentrációját és az egyensúlyi telítési koncentrációt jelölik.

A teljes modell felírásához meg kell adnunk a tömeg és energiamérleget is. Ezeket a következő mérlegegyenletek adják meg.

A kristályosodó komponensre vonatkozó tömegmérleg

$$\frac{d[\varepsilon c + (1-\varepsilon)\rho_c]}{dt} = \frac{q}{V}[\varepsilon_{in}c_{in} + (1-\varepsilon_{in})\rho_c] - \frac{q}{V}[\varepsilon c + (1-\varepsilon)\rho_c] \quad (3)$$

és az oldószer tömegmérlege

$$\frac{d(\varepsilon_{sv})}{dt} = \frac{q}{V}(\varepsilon_{in}c_{sv,in} + \varepsilon_{sv}) \quad (4)$$

ahol $0 \leq \varepsilon \leq 1$ jelöli az oldat térfogathányadát a kristályos szuszpenzióban, q a teljes térfogatáram, és V jelöli a kristályos szuszpenzió térfogatát a kristályosítóban.

A kristályos szuszpenzió hőmérlege:

$$\frac{d[\varepsilon(C_{sv}c_{sv} + C_c c) + (1-\varepsilon)C_c \rho_c]T}{dt} = \frac{q}{V}[\varepsilon_{in}(C_{sv}c_{sv,in} + C_c c_{in}) + (1-\varepsilon_{in})C_c \rho_c]T_{in} - \frac{q}{V}[\varepsilon(C_{sv}c_{sv} + C_c c) + (1-\varepsilon)C_c \rho_c]T - Ua(T - T_h) + (-\Delta H_c)R_{mc} \quad (5)$$

és a hűtőközegre vonatkozó hőmérleg:

$$\frac{d(C_h \rho_h T_h)}{dt} = C_h \rho_h \frac{q_h}{V_h}(T_{h,in} - T_h) + \frac{UaV}{V_h}(T - T_h) \quad (6)$$

Az (1)-(6) vegyes differenciálegyenlet-rendszer alkotja a hűtéses kristályosítók populációs modelljét, amikor a kristálypopuláció két méretváltozóval jellemezhető. A modell konstitutív és folyamat-paramétereit megadva a zárt rendszerhez lényegében csak az ε térfogathányad meghatározása szükséges, amely lényegében alapvető kapcsolatot ad az oldat- és a kristályos fázisok között

$$\varepsilon(t) = 1 - \int_0^\infty \int_0^\infty v_c(L_1, L_2)n(L_1, L_2, t)dL_1dL_2 \quad (7)$$

ahol $v_c(L_1, L_2)$ jelenti egy kristály térfogatát az L_1 és L_2 méretváltozók függvényében. Az (1)-(5) vegyes differenciálegyenlet-rendszer egyértelmű megoldását a megfelelő kezdeti és peremfeltételek megadásával kaphatjuk meg.

KÉTDIMENZIÓS MOMENTUM MODELL

A populációs modell segítségével a kristályszemcsék tulajdonságainak dinamikáját figyelhetjük meg, ám a populációs mérlegegyenlet megoldása még egy-dimenziós esetben is komplex feladat (Ramkrishna, 2001; Ulbert, 2002; Ulbert és Lakatos, 2008), így itt a megoldáshoz a diszperz rendszerek kezelésében gyakran alkalmazott momentumok módszerét használjuk fel. Ehhez a $v_c(L_1, L_2)$ függvény aktuális formájának megadásával meghatározzuk azt a vegyes momentumot, amellyel meg lehet adni az oldott anyag tömegmértékét, majd a többi – természetesen főleg alacsonyabb rendű – momentumra vonatkozó egyenletet kell ki-dolgozni, amelyek a tömegmérték felírásához szükséges momentumot meghatározzák.

A két méretváltozó vegyes momentumainak általános alakja

$$\mu_{k,m}(t) = \int_0^\infty \int_0^\infty L_1^k L_2^m n(L_1, L_2, t) dL_1 dL_2, \quad k, m = 0, 1, 2, \dots \quad (8)$$

és így egy kristály térfogatát a k_V térfogati formafaktoralal a $v_c(L_1, L_2) = k_V L_1 L_2^2$ kifejezés adja meg, ezért a tömegmérték meghatározásához szükséges vegyes harmadrendű momentum a

$$\mu_{1,2}(t) = \int_0^\infty \int_0^\infty L_1 L_2^2 n(L_1, L_2, t) dL_1 dL_2, \quad k, m = 0, 1, 2, \dots \quad (9)$$

alakú (Lakatos, 2008; Borsos, 2009). Ezért a kétdimenziós momentum modellt az (1) egyenlet alapján az alábbi momentum egyenletek alkotják:

$$\frac{d\mu_{0,0}}{dt} = \frac{q}{V} (\mu_{0,0,in} - \mu_{0,0}) + e_p B_p + e_b B_b \quad (10)$$

$$\frac{d\mu_{1,0}}{dt} = \frac{q}{V} (\mu_{1,0,in} - \mu_{1,0}) + G_1 \mu_{0,0} \quad (11)$$

$$\frac{d\mu_{0,1}}{dt} = \frac{q}{V} (\mu_{0,1,in} - \mu_{0,1}) + G_2 \mu_{0,0} \quad (12)$$

$$\frac{d\mu_{1,1}}{dt} = \frac{q}{V} (\mu_{1,1,in} - \mu_{1,1}) + G_1 \mu_{0,1} + G_2 \mu_{1,0} \quad (13)$$

$$\frac{d\mu_{2,0}}{dt} = \frac{q}{V} (\mu_{2,0,in} - \mu_{2,0}) + 2G_1 \mu_{1,0} \quad (14)$$

$$\frac{d\mu_{0,2}}{dt} = \frac{q}{V} (\mu_{0,2,in} - \mu_{0,2}) + 2G_2 \mu_{0,1} \quad (15)$$

$$\frac{d\mu_{1,2}}{dt} = \frac{q}{V} (\mu_{1,2,in} - \mu_{1,2}) + G_1 \mu_{0,2} + 2G_2 \mu_{1,1} \quad (16)$$

Ezen momentumok közül tehát a $\mu_{1,2}$ a térfogattal arányos, a $\mu_{0,0}$ pedig a szemcsék térfogat-egységenkénti teljes számát adja meg. A (10)-(16) egyenletrendszer a (3)-(6) egyenletekkel kiegészítve szolgáltatja a hűtéses kristályosítók kétdimenziós modelljét.

LÉPTÉKEZÉS ÉS NUMERIKUS MEGOLDÁS

Az egyenletek numerikus megoldásához léptékeznünk kell azokat, mert az egyes tagok között több nagyságrendnyi különbségek vannak, aminek következtében az egyes folyamatok megváltozásának sebessége egymáshoz képest túl gyors vagy lassú. A léptékezési eljárást és a szükséges átalakításokat *Borsos* (2009) részletesen leírta, ezért itt csak a végeredményként kapott egyenletrendszert adjuk meg. Definálva tehát az alábbi léptéktfaktorokat (*Lakatos*, 2007; *Borsos*, 2009)

$$z = s_T T, \quad \beta_{g_1} = \frac{E_{g_1} s_T}{R}, \quad s_{0,2} = k_V \psi_1, \quad s_{1,1} = 2k_V \psi_2, \quad s_{0,1} = s_{1,1} \psi_1, \quad s_{1,0} = s_{1,1} \psi_2,$$

$$s_{0,1} = 2s_{0,2} \psi_2 = 2k_V \psi_1 \psi_2, \quad x_{1,2} = k_V \mu_{1,2}, \quad z = s_T T, \quad s_{0,0} = 2k_V \psi_1 \psi_2^2, \quad s_{2,0} = \frac{s_{1,0}}{2 \cdot \psi_1},$$

$$\alpha = \rho_c s_c, \quad \kappa = \frac{s_c U a}{s_l C_h}, \quad \gamma = \frac{s_T}{C_h}, \quad s_V = 1, \quad \psi_1 = \frac{k_{g_1 0}}{s_l s_c^{g_1}}, \quad \psi_2 = \frac{k_{g_2 0}}{s_l s_c^{g_2}}$$

a teljes léptékezett másodrendű momentum egyenlet modell az alábbi:

$$\frac{dx_{0,0}}{d\xi} = \frac{1}{\xi} (x_{0,0m} - x_{0,0}) + e_p \Theta_p + e_b \Theta_b \quad (17)$$

$$\frac{dx_{0,1}}{d\xi} = \frac{1}{\xi} (x_{0,1,in} - x_{0,1}) + \Theta_{g_2} x_{0,0} \quad (18)$$

$$\frac{dx_{1,0}}{d\xi} = \frac{1}{\xi} (x_{1,0,in} - x_{1,0}) + \Theta_{g_1} x_{0,0} \quad (19)$$

$$\frac{dx_{1,1}}{d\xi} = \frac{1}{\xi} (x_{1,1,in} - x_{1,1}) + \Theta_{g_1} x_{0,1} + \Theta_{g_2} x_{1,0} \quad (20)$$

$$\frac{dx_{0,2}}{d\xi} = \frac{1}{\xi} (x_{0,2,in} - x_{0,2}) + \Theta_{g_2} x_{0,1} \quad (21)$$

$$\frac{dx_{2,0}}{d\xi} = \frac{1}{\xi} (x_{2,0,in} - x_{2,0}) + \Theta_{g_1} x_{1,0} \quad (22)$$

$$\frac{dx_{1,2}}{d\xi} = \frac{1}{\xi} (x_{1,2,in} - x_{1,2}) + \Theta_{g_1} x_{0,2} + \Theta_{g_2} x_{1,1} \quad (23)$$

Léptékezett tömegmérleg a kristályos fázisra

$$\frac{dy}{d\xi} = \frac{1}{\xi} \frac{1 - x_{1,2in}}{1 - x_{1,2}} (y_{in} - y) + \frac{\alpha - y}{1 - x_{1,2}} [\Theta_1 \mu_{0,2} + \Theta_2 \mu_{1,1}] \quad (24)$$

valamint az oldószerre

$$\frac{dy_{sv}}{d\xi} = \frac{1}{\xi} \frac{(1 - x_{1,2in})}{(1 - x_{1,2})} (y_{sv,in} - y_{sv}) + \frac{y_{sv}}{(1 - x_{1,2})} (\Theta_1 x_{0,2} - \Theta_2 x_{1,1}), \quad (25)$$

míg a léptékezett energiámérleg a kristályos fázisra

$$\frac{dz}{d\xi} = \frac{1}{\xi} \frac{\phi_{in}}{\phi} (z_{in} - z) - \frac{\kappa}{\phi} (z - z_h) + \frac{\alpha\gamma}{\phi} \psi_{1,2} \quad (26)$$

és a hűtőközegre

$$\frac{dz_h}{d\xi} = \frac{1}{\xi_h} (z_{h,in} - z_h) + \frac{\kappa\nu}{\nu_h \alpha_h} (z - z_h) \quad (27)$$

A (17)-(27) egyenletrendszerben a kinetikai összefüggések:

$$\Theta_{g_i} = \left(\frac{y - y_s}{y_s} \right)^{g_i} \exp \left(- \frac{\beta_{g_i}}{z} \right), \quad i = 1, 2 \quad (28)$$

$$\Theta_p = D_{ap} \exp \left(- \frac{\beta_p}{z} \right) (1 - x_{1,2}) \exp \left(- \frac{k_e}{\ln^2 \left(\frac{y}{y_s} \right)} \right) \quad (29)$$

$$\Theta_b = D_{ab} \exp \left(- \frac{\beta_b}{z} \right) \left(\frac{y - y_s}{y_s} \right)^b x_{1,2}^j. \quad (30)$$

A kristályosítás során keletkező kristálypopuláció két legfontosabb tulajdonsága a szemcsék átlagos mérete és a populáció méreteloszlása. A momentum modell nem állítja elő közvetlenül az $n(\dots, t)$ populációs sűrűségfüggvényt, de a momentumok ismeretében a két-paraméteres gamma eloszlás segítségével megbecsülhetjük annak alakját a peremeloszlások sűrűségfüggvényein keresztül. A szemcseméret-eloszlást a gamma eloszlás sűrűség-függvényével közelítve

$$f(x) = \begin{cases} 0, & \text{ha } x \leq 0 \\ \frac{\lambda^p x^{p-1}}{\Gamma(p)} e^{-\lambda \cdot x}, & \text{ha } x > 0 \end{cases} \quad (31)$$

annak paramétereit a peremeloszlások $E_{1,0} = \frac{\mu_{1,0}}{\mu_{0,0}}$ és $E_{0,1} = \frac{\mu_{0,1}}{\mu_{0,0}}$ várható értékeiből,

valamint a $D_1^2 = \frac{\mu_{2,0}}{\mu_{0,0}} - \left(\frac{\mu_{1,0}}{\mu_{0,0}} \right)^2$ és $D_2^2 = \frac{\mu_{0,2}}{\mu_{0,0}} - \left(\frac{\mu_{0,1}}{\mu_{0,0}} \right)^2$ szórásnégyzetekből a $\lambda = \frac{E}{D^2}$

és $p = E \cdot \lambda$ összefüggések alapján számolhatjuk.

SZIMULÁCIÓS VIZSGÁLATOK ÉS ÉRTÉKELES

A (17)-(27) közönséges differenciálegyenlet-rendszer megoldását Matlab környezetben az ode15s megoldóval végeztük mind folyamatos, mind pedig szakaszos kristályosítók szimulációs vizsgálatát célozva. A numerikus kísérletekben az 1. táblázatban megadott kinetikai és folyamatparamétereket használtuk.

1. táblázat

A vizsgált kristályosítóhoz tartozó kinetikai- és folyamatparaméterek

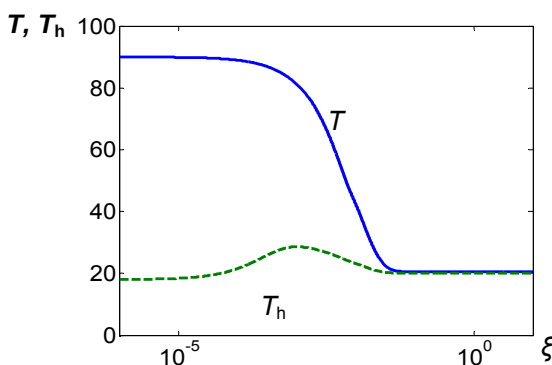
$V=10 \text{ m}^3$	$k_{p0}=1.6 \cdot 10^{30} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$g_1=1.48$
$q_{in}=10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	$k_e=2.1$	$E_b=9.0 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$
$c_{in}=350 \text{ kg m}^{-3}$	$E_p=5.0 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}$	$k_{g1}=12.2 \cdot 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$
$T_{in}=90 \text{ }^\circ\text{C}$	$k_{b0}=1.0 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$g_2=1.75$
$T_{h,in}=20 \text{ }^\circ\text{C}$	$b=3.0, j=1.5$	$k_{g2}=10.08 \cdot 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$
$a_0=0.2087 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$a_1=-9.76 \cdot 10^{-2} \text{ kg m}^{-3} \text{ K}^{-1}$	$a_2=-9.30 \cdot 10^{-2} \text{ kg m}^{-3} \text{ K}^{-2}$

Table 1: The kinetic and process parameters of the investigated crystallizer

A 2. ábra mutatja be a kristályos szuszpenzió és a hűtőfolyadék hőmérsékletének időbeli változását, amikor a 90°C belépő hőmérsékletű oldat hűtése a 18°C hőmérsékletű hűtőfolyadék (víz) ugrásszerű rákapcsolásával történik. A hűtőfolyadék tranziens felmelegedése után az adott üzemi feltételek mellett a hűtés lényegében teljes, azaz ebben az esetben a hűtési folyamat megfelelő modulálásához elegendő a hűtőfolyadék hőmérsékletének a változtatása.

2. ábra

A kristály szuszpenzió és a hűtőközeg hőmérsékletének időbeli változása

Figure 2: Evolution of temperature of suspension (T) and cooling medium (T_h) in time

Az ugrásszerű hűtessel folytatott vizsgálatok azt mutatták, hogy a folyamatos kristályosító az elsődleges gócképződés dominanciája esetén gyakran mutatott a momentumokban – és az oldott anyag koncentrációjában – oszcilláló viselkedést, ahogy ezt a $\mu_{1,2}$ harmadrendű vegyes momentumra bemutatott 3. ábra szemlélteti. Ugyanakkor a másodlagos gócképződés csillapítja az elsődleges gócképződés által generált oszcillációkat, amit jól illusztrál a 4. ábra, amely ugyancsak a $\mu_{1,2}$ momentum időbeli változását mutatja az előzővel azonos üzemi feltételek mellett.

Az 5. ábra mutatja be a másodlagos gócképződési sebesség b paraméterének a hatását a kristályosító tranziens folyamataira. A b paraméter növekedésével növekszik a másodlagos gócképződés csillapító hatása, azonban némileg csökken a kristályosító

kristálytömeg-termelésre vonatkozó teljesítménye is. Ugyanakkor a 6. ábrán látható módon a b növekedésével növekszik a teljes kristálysúly, azaz a kristálytömeg növekedése is lényegében a másodlagos gócképződés hatásának eredménye.

3. ábra

**A léptékezett (dimenziómentes) vegyes harmadik momentum időbeli változása
elsődleges gócképződés esetén**

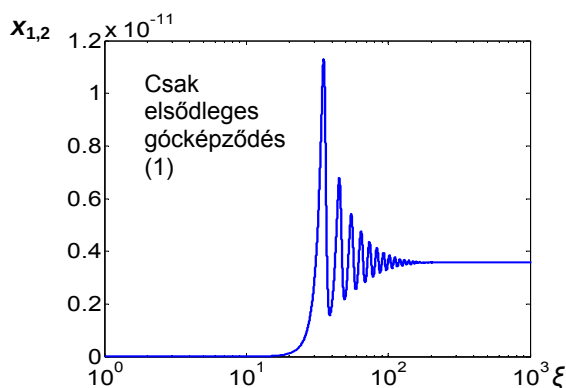


Figure 3: The evolution of the scaled third order joint moment in time when only primary nucleation occurs.

Only primary nucleation occurs(1)

4. ábra

**A másodlagos gócképződés csillapító hatása
a 3. ábrán bemutatott oszcillációkra**

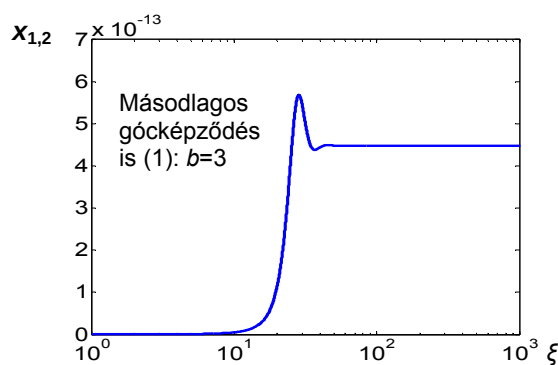


Figure 4: Palliative effect of secondary nucleation on the presented oscillation on figure 3.

Primary and secondary nucleation occur(1)

5. ábra

A másodlagos gócképződés b paraméterének hatása az oszcillációk csillapítására

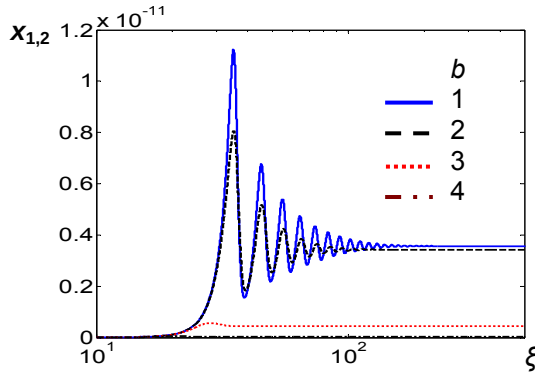


Figure 5: The effect of parameter b on the palliation of oscillation.

6. ábra

A másodlagos gócképződés b paraméterének hatása
a teljes kristálysám állandósult értékére

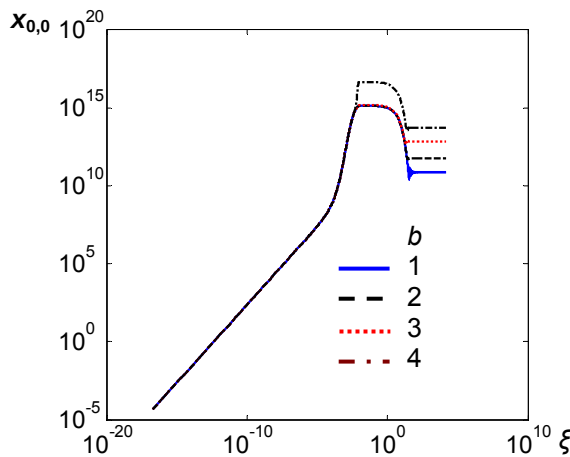


Figure 6: The effect of parameter b on the steady state value of total number of crystal particles

A 7. ábra mutatja be a gamma eloszlás által a momentumok állandósult értékei felhasználásával becsült perem populációs sűrűségfüggvényeket. Jól látható a két perem kristály-méret-eloszlás közötti különbség, ami mind az átlagos méretekben, mind pedig a szórás-négyzetekben jelentős különbségeket jelez. A 2. táblázatban az egyes változók szerinti átlagos méretek láthatók a b paraméter függvényében, amely jól illusztrálja, hogy a másodlagos nukleáció által generált nagyszámú apró szemcse következményeként mind a két változó szerinti átlagméret csökken.

7. ábra

A peremeloszlások populációs sűrűségfüggvényeinek
a gamma eloszlással becsült formái

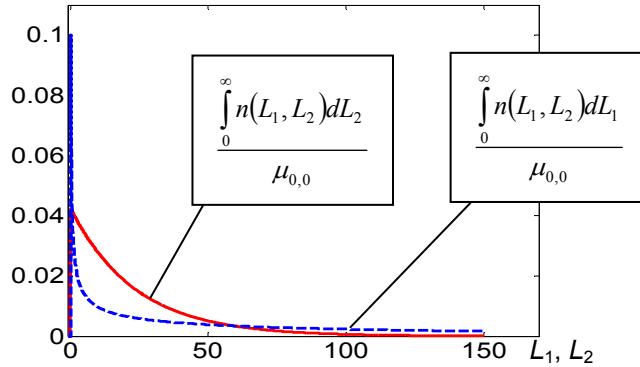


Figure 7: The population density functions approximated by the Gamma distribution forms

2. táblázat

Az egyes él hosszak szerinti átlag méretek (L_1, L_2)
különböző b paraméterek függvényében

$b=1$	$b=2$	$b=3$	$b=4$	$b=5$
$1,591 \cdot 10^{-4}$ m	$1,569 \cdot 10^{-4}$ m	$7,67 \cdot 10^{-5}$ m	$3,22 \cdot 10^{-5}$ m	$1,61 \cdot 10^{-5}$ m
$2,352 \cdot 10^{-5}$ m	$2,325 \cdot 10^{-5}$ m	$1,269 \cdot 10^{-5}$ m	$6,09 \cdot 10^{-6}$ m	$3,38 \cdot 10^{-6}$ m

Table 2: Mean sizes of the different crystal edges in different values of parameter b

A 8. ábra a kristályosító fázistérbeli trajektóriájának a szemcseszám - oldott anyag koncentráció - szuszpenzió hőmérséklet háromdimenziós alterébe való projekcióját mutatja be ugyancsak a másodlagos gócképződés b paraméterének függvényében. Ezt a léptékezett változókkal ábrázoltuk, mivel ez egyszerűbben, de az időbeli változások lényeges elemeit megőrizve mutatja a három változó közötti kapcsolatokat a folyamatidő bármely időpontjában.

KÖVETKEZTETÉSEK

A hűtési kristályosítók matematikai leírása a kielégítően csak két mérettel jellemezhető kristályok esetén kétdimenziós populációs modellel adható meg. Ezt a tűszerű kristályok esetén vizsgáltuk, de a bemutatott és elemzett modell alkalmas a lapka formájú kristályokat produkáló folyamatok modellezésére is. A részletes modell egyenleteinek numerikus megoldását a két méretváltozó vegyes momentumait alkalmazó momentumok módszerével végeztük, és a peremeloszlások populációs sűrűségfüggvényeit az állandósult állapotokban kapott momentumok felhasználásával a gamma eloszlás alkalmazásával becsültük.

8. ábra

A másodlagos gócképződés b paraméterének hatása a szemcseszám - oldott anyag koncentráció - szuszpenzió hőmérséklet altérben való változására

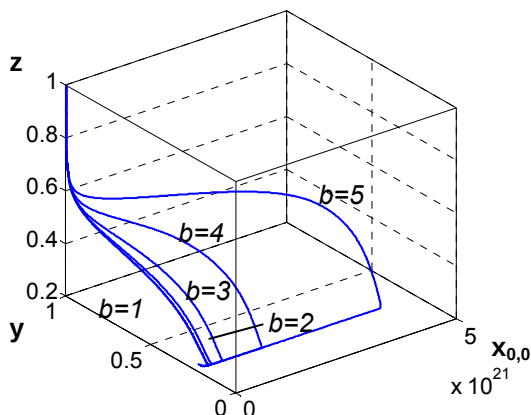


Figure 8: Projection of trajectories into the subspace $(z, y, x_0, 0)$ depending on the parameter b

A folyamatos kristályosítók tranziens folyamatait vizsgálva azt tapasztaltuk, hogy az elsődleges gócképződés gyakran generál oszcillációkat a momentumokban és az oldott anyag koncentrációjában, ami nehezíti a kristályosítók szabályozását. Ezeket az oszcillációkat a kristályosítókban kialakuló dúsulási és kimosódási jenségek idézik elő. Ugyanakkor a másodlagos gócképződés sok esetben csillapító hatással van, de – bár némileg növeli a kristály-tömeg-termelést – mindegyik méretváltozó szerint csökkenti a kristályok átlagos méretét.

Az egydimenziós populációs modellek kezelésében igen hasznosnak bizonyult momentum módszer a tárgyalt kétdimenziós modell esetében is eredményesnek mutatkozik, és célszerűnek látszik alkalmazása összetettebb folyamatok és rendszerek modellezésében is.

JELÖLÉSJEGYZÉK

B	-	gócképződési sebesség, $\# \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$
b	-	kinetikai paraméter
C	-	hőkapacitás, $\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
c	-	koncentráció, kg m^{-3}
D^2	-	szórásnégyzet
D_a	-	dimenziómentes paraméter
E	-	várható érték
G	-	növekedési sebesség, m s^{-1}
L	-	méretváltozó, m
n	-	populációs sűrűségfüggvény, $\# \text{ m}^{-5}$
p	-	a gamma eloszlás paramétere
q	-	térfogatáram, $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$
s	-	léptékező paraméter

T	-	hőmérséklet, K
t	-	idő, s
V	-	térfogat, m ³
$x_{k,j}$	-	k,j -edik dimenziómentes vegyes momentum
y	-	dimenziómentes koncentráció
z	-	dimenziómentes hőmérséklet
β	-	dimenziómentes paraméter
ε	-	az oldat térfogathányada
Θ	-	léptékezett (dimenziómentes) sebesség
λ	-	a gamma eloszlás paramétere
$\mu_{k,j}$	-	k,j -edik vegyes momentum
ζ	-	dimenziómentes idő
ρ	-	sűrűség, kg m ⁻³

Indexek

1	-	nagyobb növekedési sebesség irány
2	-	kisebb növekedési sebesség irány
b	-	másodlagos gócképződés
c	-	kristály
h	-	hűtőközeg
in	-	bemeneti változó
p	-	elsődleges gócképződés
s	-	egyensúlyi telítési koncentráció
sv	-	oldószer

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ez a munka az OTKA támogatásával a K77955 számú kutatási projekt keretében, továbbá a TAMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0003 projekt tártámogatásával valósult meg. A projekt a Magyar Állam és az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

IRODALOMJEGYZÉK

- Blickle T., Lakatos B., Mihálykó Cs. (2001): Szemcsés rendszerek matematikai modelljei. A kémia újabb eredményei-89. Akadémiai Kiadó, Budapest. 173-348. p.
- Borsos Á. (2009): Hűtéses kristályosítók modellezése és optimalizálása. Diplomadolgozat. Pannon Egyetem, Veszprém.
- Lakatos B.G. (2007): Population balance modelling of crystallisation processes. Hung. J. Ind. Chem., 35. 7-17. p.
- Lakatos B.G., Mihálykó Cs., Blickle, T. (2006), Modelling of interactive populations of disperse systems. Chem. Eng. Sci., 61. 54-62. p.
- Ma C.Y., Wang X.Z., Roberts K.J. (2007): Multi-dimensional population balance modelling of the growth of rod-like L-glutamic acid crystals using growth rates estimated from in-process imaging. Advanced Powder Technology, 18. 707-723 p.
- Ma D.L., Tafti D.K., Bratz R.D. (2002): High-resolution simulation of multi-dimensional crystal growth. Ind. Eng. Chem. Res., 41. 6217-6223. p.

- Puel F., F  votte G., Klein J.P. (2003a): Simulation and analysis of industrial crystallization process through multidimensional population balance. Part 1: a resolution algorithm based on the method of classes. *Chem. Eng. Sci.*, 58. 3715-3727. p.
- Puel F., F  votte G., Klein J.P. (2003b): Simulation and analysis of industrial crystallization process through multidimensional population balance equations. Part 2: a study of semi-batch crystallization. *Chem. Eng. Sci.*, 58. 3729-3740. p.
- Ramkrishna D. (2000): *Population Balances, Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering*. Academic Press, San Diego.
- Randolph, A.D., Larson M.A. (1988): *Theory of Particulate Processes*. Academic Press, New York.
- Tavare N.S., (1995): *Industrial Crystallization. Process Simulation, Analysis and Design*. Plenum Press, New York.
- Ulbert Zs. (2002): *Krist  lyos  t  k dinamikus folyamatainak modellez  se   s szimul  ci  ja*. Phd dolgozat, Veszpr  mi Egyetem, Veszprém.
- Ulbert Zs., Lakatos G.B. (2007): Dynamic simulation of crystallization processes: Adaptive finite element collocation method. *AIChE Journal*, 53. 3089-3107. p.

Levelez  si c  m (*Corresponding author*):

Borsos   kos

Pannon Egyetem, Folyamatmérnöki Intézet, Folyamatmérnöki Int  zeti Tansz  k
8200 Veszprém. Egyetem   t 10.
University of Pannonia, Department of Process engineering
H-8200, Veszprém, Egyetem   t 10.
Tel.: 36-88-624-770, Fax: 36-88-624-171
e-mail: borsosa@fmt.uni-pannon.hu