



## Méretfüggő kristálynövekedési sebesség modellezése oldatból történő kristályosítás 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 folyamatos működtetésű MSMPR kristályosító modelljét mutatja be és veti össze kísérleti adatokkal. A modell tartalmaz méretfüggő növekedés leírására alkalmas tagokat, melyek megfelelő értékek mellett a méretfüggetlentől a nemlineáris, méretfüggő növekedési sebességig képes leírni a kinetikai folyamatot. A numerikus megoldás Matlab környezetben kidolgozott számítógépes programokkal történik. A matematikai modell analitikus leírását állandósult állapotokra irtuk fel. A modellben szereplő paraméterek hangolását a kísérleti adatokhoz történő illesztéssel végeztük. Továbbá megvizsgáltuk, hogy a növekedési sebesség méretfüggését is befolyásoló tagok milyen hatással vannak a kristályos termék tulajdonságaira, részletesen vizsgálva hatását a populáció sűrűségfüggvényre.*

(Kulcsszavak: MSMPR kristályosítás, folyamatos kristályosító, populációs modell, momentum egyenletek, méretfüggő növekedési sebesség, paraméter identifikáció, szimuláció)

### ABSTRACT

#### Size dependent crystal growth rate in case of colution crystallization

A. Borsos, B.G. Lakatos

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

*This paper proposes a model of continuous MSMPR crystallizer and compares with the experimental data. The mathematical model is suitable to describe size-dependent kinetic processes, which is able to modelling from the size-independent growth rate to the linear and nonlinear size-dependent growth rate by properly tuned parameters. The numerical solution is developed by computer algorithms in Matlab environment. The result of mathematical model can be solved in steady-state process. We were fitting the kinetic parameters in the model to the experimental data. Furthermore the influence of the parameter of size-dependent growth kinetic model to the population density function was analyzed. Our model was compared with some of widely used crystal growth kinetic model. (Keywords: MSMPR crystallization, continuous crystallizer, population balance model, Moment method, size-dependent growth rate, parameter identification, Simulation)*

### BEVEZETÉS

Az oldatból történő kristályosítás modellezése és a kristályosítók megfelelő tervezése során meghatározó szerepet tölt be a kristályosítás – gócképződés és kristálynövekedés – kinetikájának ismerete (Randolph et al., 1988). A kristályosítás fent említett két alapvető

folymata a kristályosításnak az iparban gyakran használt jellemzőkre: a kristálytermék szemcseméret eloszlására és átlagos szemcseméretére közvetlen hatással vannak. A kristálynövekedés sebességének meghatározása folyamatos laboratóriumi MSMPR kristályosítóban történő mérés esetén az állandósult állapot értékelésével történhet, amikor is a méretfüggő növekedést kvalitatíve a kristályos termék méreteloszlásának az exponenciális eloszláshoz viszonyított eltérése már vizuálisan is jelzi. A mennyiségi meghatározást az adott modell és paramétereinek identifikációja jelenti (Lakatos *et al.*, 1990).

A kristályosítás matematikai modellezésénél a kristályhalmazok tulajdonságait és időbeli evolúcióját leíró mérlegegyenletek tartalmazzák a kinetikára vonatkozó empirikus modelleket (Ulbert, 2002). A kristályosítás folyamatának bonyolultsága miatt több különböző modellt dolgoztak ki a méretfüggetlen növekedést leíró összefüggésektől (McCabe, 1929) a méretfüggő növekedést leíró összetettebb modellekig.

Jelen munka célja egy a növekedési sebesség leírására, a paraméterek megfelelő beállításával általánosan alkalmazható modell felírása és a kristályosító modelljébe integrálása. A növekedési sebességi egyenlet paramétereinek meghatározása valós mérési adatokhoz (Li *et al.*, 2009) történő illesztés alapján valósítottuk meg.

## MATEMATIKAI MODELL

A kristályosítási műveltek során kialakuló méreteloszlás és annak dinamikájának leírása történhet a populációs mérlegek segítségével (Ramkrishna, 2000). A makro- és mikroszinten is tökéletesen kevert kristályosítóban a populációs mérlegegyenlet az alábbi alakkal írható fel (Lakatos, 2007):

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

Az egyenlet tartalmazza a kristályosítás kinetikai paramétereit is. Az elsődleges gócképződésre vonatkozó tag,

$$B_p = k_p(c - c_s)^p \mu_s^j \quad (2)$$

A méretfüggő növekedési sebességet leíró kinetikai paraméter a következő formában írható fel,

$$G = G_0(\alpha_1 + \alpha_2 L^{\alpha_3})$$

ahol a  $G_0$  a hőmérséklettől és a túltelítéstől függő tényező, míg az  $\alpha_i$ ,  $i=1,2,3$  paraméterek a kristályok  $L$  méretétől való függését írják le.

A populációs mérlegegyenlet analitikus megoldására ad lehetőséget az általunk vizsgált folyamatos MSMPR kristályosító modell.

Az állandósult állapotra vonatkozó populációs mérlegegyenlet a következő alakban felírható:

$$G_0 \frac{\partial [(\alpha_1 + \alpha_2 L^{\alpha_3})n]}{\partial L} = \frac{1}{t}(n_{in} - n) \quad (6)$$

A populáció sűrűségfüggvényre átrendezve az egyenletet:

$$\frac{dn}{n} = - \frac{\left( G_0 \alpha_2 \alpha_3 L^{\alpha_3-1} + \frac{1}{t} \right)}{G_0(\alpha_1 + \alpha_2 L^{\alpha_3})} dL \quad (7)$$

Integrálás és a további átrendezések után a folyamatos MSMPR kristályosító állandósult állapotára vonatkozó mérlegegyenlet a következő összefüggés mutatja:

$$n(L) = n(0) \left( 1 + \frac{\alpha_1}{\alpha_2} L^{\alpha_3} \right)^{-1} \exp \left[ - \int_0^L \frac{1}{G_0 (\alpha_1 + \alpha_2 \lambda^{\alpha_3})^{\frac{1}{\alpha_3}}} d\lambda \right] \quad (8)$$

A kinetikai paraméterek behelyettesítésével kapjuk a végleges alakot:

$$n(L) = k_b (c - c_s)^b \mu_3^j \left( 1 + \frac{\alpha_1}{\alpha_2} L^{\alpha_3} \right)^{-1} \exp \left[ - \int_0^L \frac{1}{k_g (c - c_s)^g (\alpha_1 + \alpha_2 \lambda^{\alpha_3})^{\frac{1}{\alpha_3}}} d\lambda \right] \quad (9)$$

A folyamatos MSMPR kristályosítóra felírható az anyagmérleg,

$$\frac{d[\varepsilon \cdot c + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_c]}{dt} = \frac{q}{V} \cdot [\varepsilon_{in} \cdot c_{in} + (1 - \varepsilon_{in}) \cdot \rho_c] - \frac{q}{V} \cdot [\varepsilon \cdot c + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_c] \quad (10)$$

ahol  $\varepsilon = 1 - kv \cdot \mu_3$

Az egyenletet a koncentráció időbeli változását leíró tagjára rendezve a következő alakban adhatjuk meg:

$$\begin{aligned} \varepsilon \cdot \frac{dc}{dt} = & \frac{1}{\bar{t}} \cdot [\varepsilon_{in} \cdot c_{in} + (1 - \varepsilon_{in}) \cdot \rho_c] - \frac{1}{\bar{t}} \cdot [\varepsilon \cdot c + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_c] + \\ & + (c - \rho_c) \cdot kv \cdot \left[ \frac{1}{\bar{t}} \cdot (\mu_{3,in} - \mu_3) + 2k_g (c - c_s)^g \cdot (\alpha_1 \mu_2 + \alpha_2 \mu_{2+\alpha_3}) \right] \end{aligned} \quad (11)$$

Állandósult állapotban az egyenlet bal oldalán szereplő időfüggő tag nulla. Így az egyenlet

$$\frac{1}{\bar{t}} (c_{in} - c) - (\rho_c - c) \cdot [2k_g kv (c - c_s)^g \cdot (\alpha_1 \mu_2 + \alpha_2 \mu_{2+\alpha_3})] = 0 \quad (12)$$

alakra egyszerűsödik. Az összefüggést a kristályos anyag koncentrációjára átrendezve kapjuk az állandósult állapotra vonatkozó anyagmérleget:

$$c = \frac{3\rho_c k_v G_0 (\alpha_1 \mu_2 + \alpha_2 \mu_{2+\alpha_3}) \cdot \bar{t} - c_{in}}{3k_v G_0 (\alpha_1 \mu_2 + \alpha_2 \mu_{2+\alpha_3}) \cdot \bar{t} - 1} \quad (13)$$

A stacionárius modellt alkotó egyenletekben egész és tört rendű momentumok is megjelennek. Analitikus megoldásuk állandósult állapotban lehetséges:

$$\mu_2 = \int_0^\infty L^2 n(L) dL \quad (14)$$

$$\mu_3 = \int_0^\infty L^3 n(L) dL \quad (15)$$

Tehát a folyamatos MSMPR kristályosító matematikai modelljét a (9) és (13) egyenletek alkotják. Ezek felhasználásával elkészíthető a megfelelő számítógépes szimulátor.

## PARAMÉTER ILLESZTÉS

A matematikai modell kialakítása után lehetőség nyílt a modell paramétereinek megfelelő hangolására. A kristálynövekedés sebességének meghatározása folyamatos laboratóriumi MSMPR kristályosítóban történő mérés esetében az állandósult állapot értékelésével történhet (Borsos, 2009) (1. ábra). A modellünk paramétereinek ( $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ,  $k_g$ ,

g,  $n_0$ ) hangolását MATLAB környezetben végeztük. Legkisebb négyzetek módszerét alkalmazva a modell egyenlet alapján identifikációval a mért populáció sűrűségfüggvény adatokra (Li et al., 2009) illesztéssel kaptuk a megfelelő paraméter értékeket. A paraméter identifikáció eredményeit az 1. táblázat mutatja:

## 1. ábra

### Mért adatok és a modell által számolt populáció sűrűségfüggvény értékek

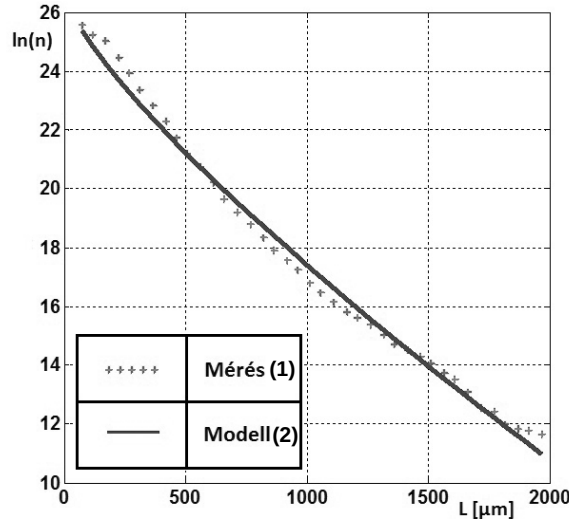


Figure 1: Measured- and calculated data of density function

Measure(1), Model(2)

## 1.táblázat

### Optimális illesztési paraméterek

| $\alpha_2$ | $\alpha_3$ | $k_g [\text{m s}^{-1}]$ | $g$   | $n_0 [\# \text{m}^{-5}]$ |
|------------|------------|-------------------------|-------|--------------------------|
| 10.958     | 0.187      | 0.0132                  | 1.432 | $6.72 \cdot 10^{11}$     |

Table 1: Optimal parameters of the identified model

Vizsgálataink során  $\alpha_1=1$  értékkel számoltunk. Az illesztés célfüggvényeként a fizikai mérés és a modell által számított érték közti eltérések minimalizálását adtuk meg. Ezen különbségek összegéből számítható a korrelációs együttható ( $r$ ):

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{\left( n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right) \left( n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right)}} \quad (16)$$

A 2. táblázat mutatja néhány ismert modell és az általunk használt modell pontosságát a korrelációs együttható ( $r$ ) alapján, a paraméterek megfelelő hangolása után:

**2.táblázat**

**A különböző modellek korrelációs együttható értékei**

| Modell (1)       | Korrelációs együttható (2) |
|------------------|----------------------------|
| Size-independent | 0.9897                     |
| ASL              | 0.9982                     |
| C-R              | 0.9990                     |
| Bransom          | 0.9950                     |
| MJ2              | 0.9937                     |
| MJ3              | 0.9989                     |
| Saját modell (3) | 0.9962                     |

Table 2: Correlation coefficient of the different mathematical models

Model(1), Correlation coefficient(2), Own model(3)

A különböző modellek összehasonlítását Li és mtsai (2009) vizsgálatai alapján végeztük.

## SZIMULÁCIÓS VIZSGÁLATOK ÉS ÉRTÉKELES

A modell illesztését és a paraméterek becslését Matlab környezetben végeztük a legkisebb négyzetek módszere alapján. A modell hangolása után a szimulátor segítségével határoztuk meg a populáció sűrűségfüggvény és a növekedési sebesség szemcseméret értékpárokat.

A mérési adatoknak megfelelő paraméterekkel számolva a 2. ábra szerinti eredményeket kapjuk:

**2. ábra**

**Mért adatokhoz illesztett modell szimulációs eredményei:  
(a.) Populáció sűrűségfüggvény (b.) Növekedési sebesség**

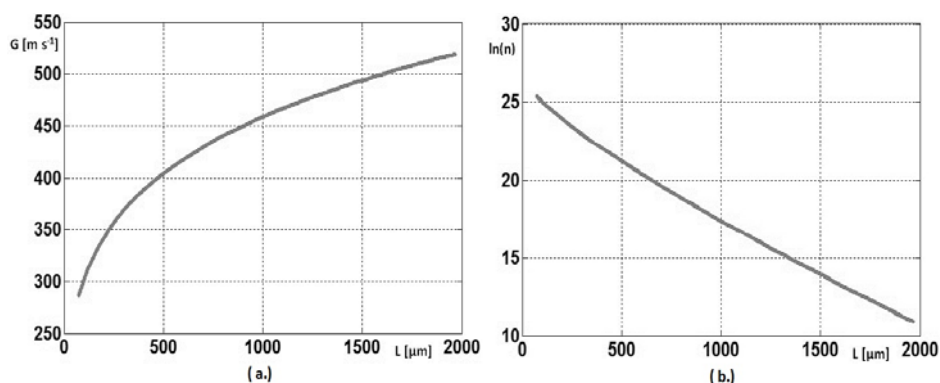


Figure 2: Results of the simulation by applying the identified parameters: (a.) Growth rate (b.) Population density function.

A 2.(a) ábra szerinti nem lineáris összefüggés mutatja, hogy a vizsgált rendszerben a növekedési sebesség függ a kristályszemcsék méretétől.

A megfelelően hangolt modell segítségével szimulációs és paraméter-érzékenységi vizsgálatokat végeztünk. A méretfüggő növekedést leíró modell három paraméteréből az  $\alpha_1$  tagot a szimuláció során fix értéként vesszük figyelembe, míg  $\alpha_2$  és  $\alpha_3$  tagokat változókként tekintjük. Az érzékenységi vizsgálatok során e két paraméter hatását vizsgáltuk a növekedési sebesség és a populáció sűrűségfüggvényére. A 3. táblázat tartalmazza a vizsgált  $\alpha_2$  és  $\alpha_3$  értékeket. A 3. ábra szemlélteti az  $\alpha_2$  hatást.

### 3.táblázat

#### Az érzékenységi vizsgálat során alkalmazott paraméterek

| $\alpha_2$ ( $\alpha_3=0.178$ ) | $\alpha_3$ ( $\alpha_2=10.958$ ) |
|---------------------------------|----------------------------------|
| 10.958                          | 0.178                            |
| 1.000                           | 1.000                            |
| 5.000                           | 0.100                            |
| 12.000                          | 0.800                            |

Table 3: Parameter values of sensitivity analysis.

### 3. ábra

#### Különböző $\alpha_2$ -vel számolt értékek: (a.) populáció sűrűségfüggvény (b.) Növekedési sebesség

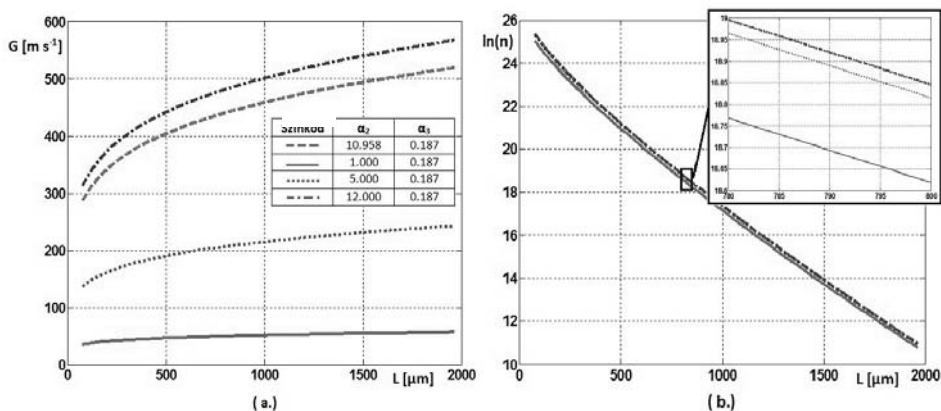


Figure 3: Results by applying different  $\alpha_2$ : (a.) Growth rate (b.) Population density function.

Az  $\alpha_3$  tag módosítását  $\alpha_2$ -vel ellentétben korlátozott tartományban (0-1) változtathatjuk. Ezen paraméter befolyásolja a modell méretfüggését. Amennyiben  $\alpha_3=0$ , a növekedés sebessége független a szemcsék méretétől. Az  $\alpha_3=1$  esetén lineáris növekedés jellemző, míg e két érték között nemlineáris a növekedés és a szemcsék mérete közötti összefüggés. A 4. ábra bemutatja,  $\alpha_3$  különböző értékeinél miként változik a folyamatos MSMPR vizsgált két tulajdonsága.

## 4. ábra

**Különböző  $\alpha_3$ -al számolt értékek:  
(a.) populáció sűrűségfüggvény (b.) Növekedési sebesség**

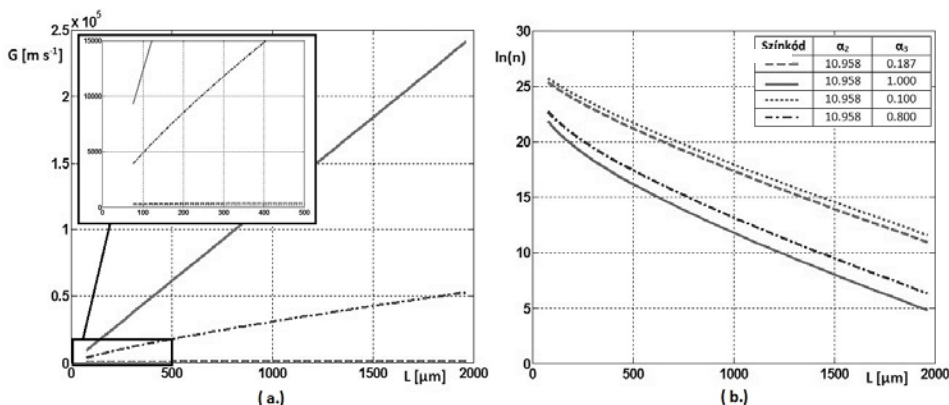


Figure 4: Results by applying different  $\alpha_3$ : (a.) Growth rate (b.) Population density function.

### KÖVETKEZTETÉSEK

A folyamatos működtetésű MSMPR kristályosítóban lezajló méretfüggő növekedés leírása analitikusan csak állandósult állapotban ismeretes.

A bemutatott és vizsgált modell segítségével lehetséges olyan folyamatos üzemű kristályosítók leírása, melyben a kristálynövekedés függ a szemcsék méretétől. A munka során kísérletsorozatban kapott adatsorra illesztettük a modellt, mely több modellel történt összehasonlítás alapján, jó közelítéssel alkalmazható a valós rendszer leírására.

A háromparaméteres növekedési sebességet leíró összefüggés ( $\alpha_i$ ,  $i=1,2,3$ ) jó illeszthetőséget és flexibilitást ad, mely fontos tulajdonság az alkalmazhatóság szempontjából.

Az érzékenységi vizsgálatok arra mutattak rá, hogy e modell jól alkalmazható folyamatos kristályosítók állandósult állapotainak leírására. Más modellekkel szemben a bemutatott matematikai modell alkalmas dinamikus vizsgálatok leírására is a megfelelő átalakításokkal és a MOMIC módszer felhasználásával.

### KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ez a munka az OTKA támogatásával a K77955 számú kutatási projekt keretében készült.

Valamint köszönetet mondunk a TÁMOP-4.2.2-08/1/2008-0018 projekt anyagi támogatásáért.

### IRODALOMJEGYZÉK

- Borsos Á. (2009): Hűtéses kristályosítók modellezése és optimalizálása. Diplomadolgozat. Pannon Egyetem, Veszprém.
- Lakatos B.G. (2007): Population balance modelling of crystallisation processes. Hung. In: J. Ind. Chem., 35. 7-17. p.

- Lakatos B.G., Blickle T. (1990): Semi-Analytical solution to the models of size-dependent crystal growth process in batch crystallizers. In: Inzynieria Chemiczna I Procesowa, 1. 7-16. p.
- Li X.S., Song X.F., Liu G.S. (2009): Size-dependent nucleation and growth kinetics model for potassium chloride –Application in Oarhan salt lake. J. of Crystal Growth, 311. 3167-3173. p.
- McCabe W.L. (1929): Kinetics of Crystallization in solution. Ind. Eng. Chem. 21. 112-119. 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): Kristályosítók dinamikus folyamatainak modellezése és szimulációja. PhD dolgozat, Veszprémi Egyetem, Veszprém.

### JELÖLÉSJEGYZÉK

|               |                                                             |                                        |
|---------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| $B$           | - gócképződési sebesség, $\# \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ | Indexek                                |
| $c$           | - koncentráció, $\text{kg m}^{-3}$                          | $c$ - kristály                         |
| $G$           | - növekedési sebesség, $\text{m s}^{-1}$                    | $in$ - bemeneti változó                |
| $k$           | - kinetikai együttható                                      | $p$ - elsődleges gócképződés           |
| $kv$          | - térfogati formafaktor                                     | $g$ - növekedési sebesség              |
| $L$           | - méretváltozó, $\text{m}$                                  | $s$ - egyensúlyi telítési koncentráció |
| $n$           | - populációs sűrűségfüggvény, $\# \text{ m}^{-5}$           |                                        |
| $q$           | - térfogatáram, $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$                 |                                        |
| $r$           | - korrelációs együttható                                    |                                        |
| $t$           | - idő, $\text{s}$                                           |                                        |
| $V$           | - térfogat, $\text{m}^3$                                    |                                        |
| $x$           | - mért populáció sűrűségfüggvény vektor                     |                                        |
| $y$           | - modellel számított populáció sűrűségfüggvény vektor       |                                        |
| $\varepsilon$ | - az oldat térfogathányada                                  |                                        |
| $\mu_k$       | - $k$ -dik momentum                                         |                                        |
| $\alpha_k$    | - növekedési sebesség $k$ -dik paramétere ( $k=1,2,3$ )     |                                        |
| $\rho$        | - sűrűség, $\text{kg m}^{-3}$                               |                                        |

Levelezési cím (*Corresponding author*):

#### **Borsos Ákos**

Pannon Egyetem, Folyamatmérnöki Intézet Tanszék

8200 Veszprém, Egyetem út 10.

*University of Pannonia, Department of Process Engineering*

*H-8200 Veszprém, Egyetem út 10.*

Tel.: 36-88-624-770, Fax: 36-88-624-171

e-mail: borsosa@fmt.uni-pannon.hu