

Méretfüggő kristálynövekedési sebesség modellezése oldatból történő kristályosítás esetén

Borsos Ákos és Lakatos G. Béla

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

ABSTRACT

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)

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 méret függetlentől 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 írtuk 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)

BEVEZETÉS

Az oldatból történő kristályosítás modellezése és a kristályosítók megfelelő tervezése során meghatározó szerepet tölt be a kristályosítás – gócképződés és kristálynövekedés - kinetikájának ismerete. A fent említett két alapvető folyamata a kristályosításnak az iparban gyakran használt jellemzőkre a kristálytermék szemcseméret eloszlására és az 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.

A kristályosítás matematikai modellezésénél a kristályhalmazok tulajdonságait és időbeli evolúcióját leíró mérlegegyenletek tartalmazzák a kinetikára vonatkozó empirikus modelleket.

A kristályosítás folyamatának bonyolultsága miatt több különböző modellt dolgoztak ki a méret független 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, J. Crystal Growth, 311, 3167) történő illesztés alapján valósítottuk meg.

MATEMATIKAI MODELL

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

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

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

$$B_p = k_p (c - c_s)^p \mu_3^j \quad (2)$$

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 α_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:

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

A populáció sűrűségfüggvényre átrendezve az egyenletet:

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

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

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

A kinetikai paraméterek behelyettesítésével kapjuk a végleges alakot:

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

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

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

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 két egyenletben 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. A modellünk paramétereinek (α_2 , α_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, J. Crystal Growth, 311, 3167) illesztéssel kaptuk a megfelelő paraméter értékeket.

(1. ábra helye!)

A paraméter identifikáció eredményeit az 1. táblázat mutatja:

(1.táblázat helye!)

Vizsgálataink során $\alpha_1=1$ értékkel számoltunk.

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

Az 1.táblázat mutatja néhány ismert modell és az általunk használt modell pontosságát a korrelációs együttható (r) alapján, a paraméterek megfelelő hangolása után:

(2. táblázat helye!)

SZIMULÁCIÓS VIZSGÁLATOK ÉS ÉRTÉKELÉS

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 helye!)

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 α_1 tagot a szimuláció során fix értéként vesszük figyelembe. Míg α_2 és α_3 tagokat változókként tekintjük. Az érzékenységi vizsgálatok során e két paraméter hatását vizsgáltuk a növekedési sebesség és a populáció sűrűségfüggvényre. A 2.táblázat tartalmazza a vizsgált α_2 és α_3

értékeket:

(3.táblázat helye!)

A következő ábrák szemléltetik az α_2 hatást.

(3. ábra helye!)

Az α_3 tag módosítását α_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, α_3 különböző értékeinél miként változik a folyamatos MSMPR vizsgált két tulajdonsága:

(4. ábra helye!)

KÖVETKEZTETÉSEK

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

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. Célszerűnek látszik alkalmazása és kibővítése összetettebb folyamatok és rendszerek modellezésében is.

JELÖLÉSJEGYZÉK

- B - gócképződési sebesség, # m⁻³ s⁻¹
- c - koncentráció, kg m⁻³
- G - növekedési sebesség, m s⁻¹
- k - kinetikai együttható
- k_v - térfogati formafaktor
- L - méretváltozó, m
- n - populációs sűrűségfüggvény, # m⁻⁵
- q - térfogatáram, m³ s⁻¹
- r - korrelációs együttható
- t - idő, s
- V - térfogat, m³
- x - mért populáció sűrűségfüggvény vektor
- y - modellel számított populáció sűrűségfüggvény vektor
- ε - az oldat térfogathányada
- μ_k - k -dik momentum
- α_k - növekedési sebesség k -dik paramétere ($k=1,2,3$)
- ρ - sűrűség, kg m⁻³

Indexek

- c - kristály
- in - bemeneti változó
- p - elsődleges gócképződés
- g - növekedési sebesség
- s - egyensúlyi telítési koncentráció

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

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

Valamint köszönetet mondunk a TAMOP-4.2.2-08/1/2008-0018 projekt anyagi

támogatásáért.

IRODALOMJEGYZÉK

Borsos Á., (2009). Hűtési 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.

Lakatos B.G., Blickle T.,(1990). Semi-Analytical solution to the models of size-dependent crystal growth process in batch crystallizers. *Inzynieria Chemiczna I Procesowa*, 1. 7-16.

Li X. S., Song X. F., Liu G. S., et al. (2009). Size-dependent nucleation and growth kinetics model for potassium chloride –Application in Oarhan salt lake. *J. of Crystal Growth*, 311. 3167-3173.

McCabe W. L., (1929). Kinetics of Crystallization in solution. *Ind. Eng. Chem.* 21. 112-119.

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.

Levelezési cím:

Borsos Ákos

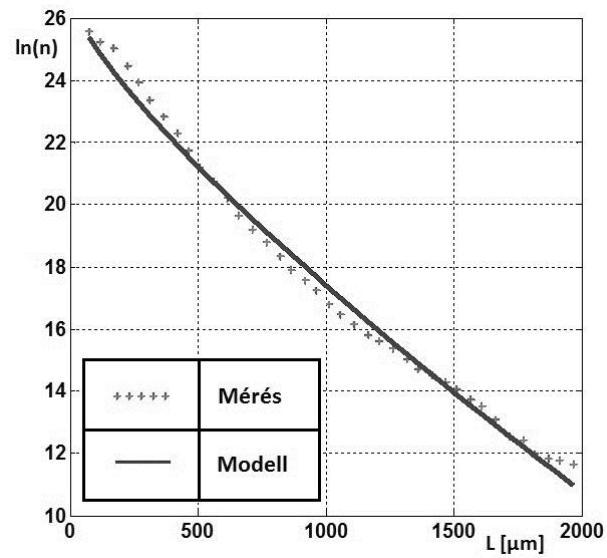
Pannon Egyetem, Folyamatmérnöki Intézeti Tanszék

8200 Veszprém. Egyetem utca 10.

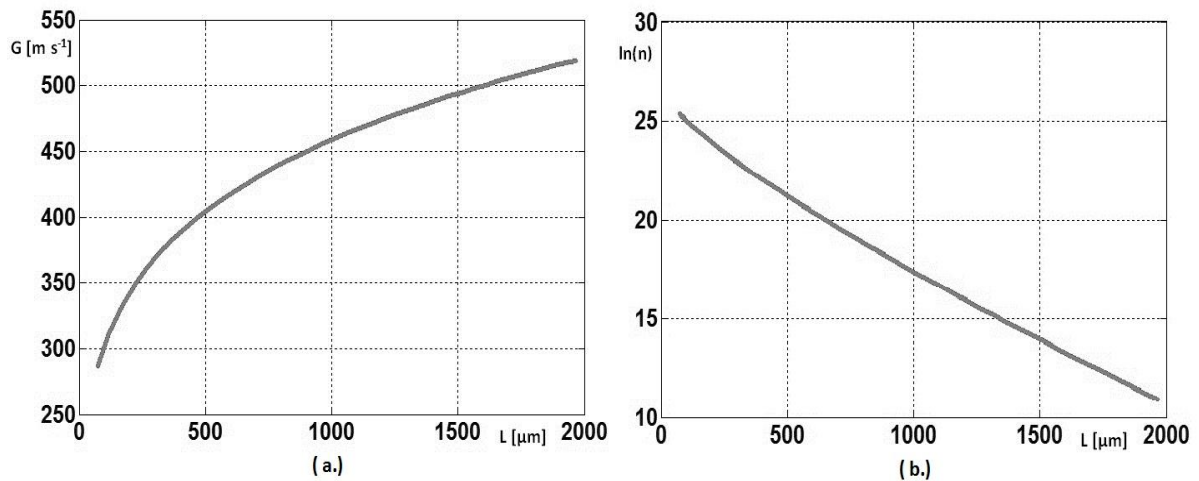
Tel.: 36-88-624770, Fax: 36-88-624171

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

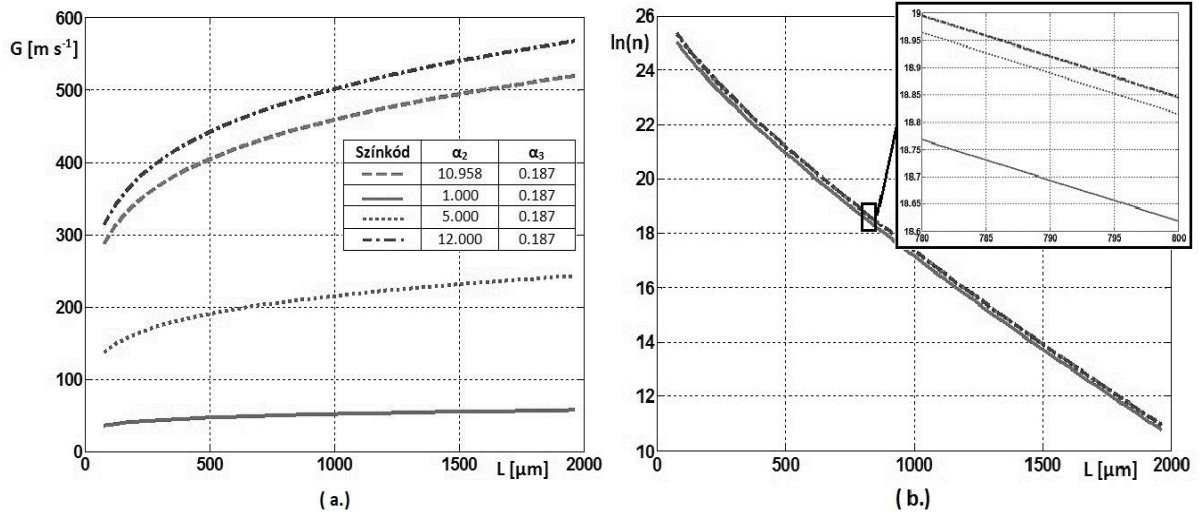
Ábrák



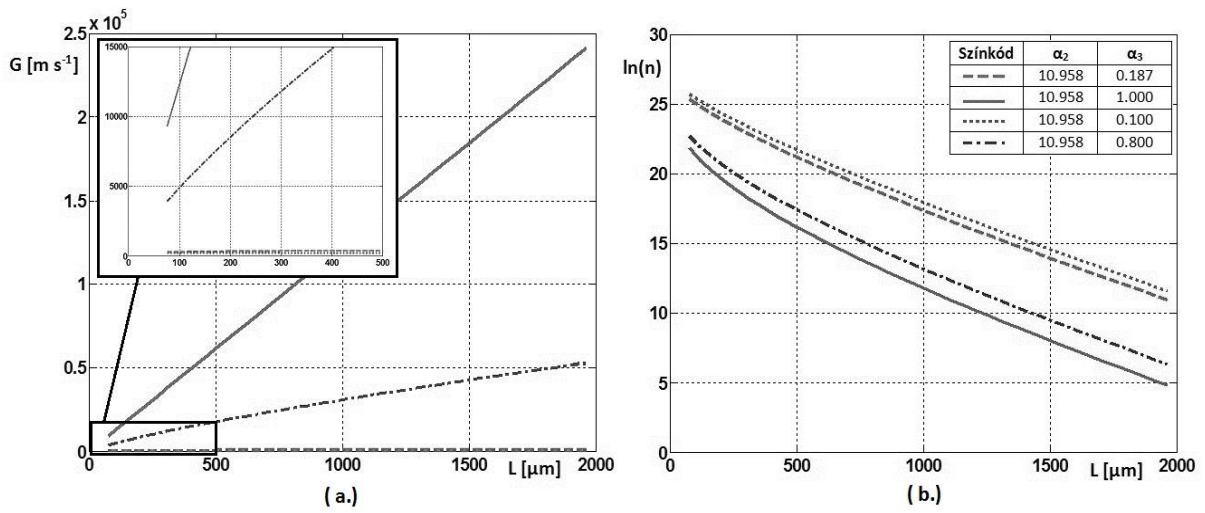
1. ábra. Mért adatok és a modell által számolt populáció sűrűségfüggvény értékek



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



3. ábra. Különböző α_2 -vel számolt értékek: (a.) populáció sűrűségfüggvény (b.)
Növekedési sebesség



4. ábra. Különböző α_3 -al számolt értékek: (a.) populáció sűrűségfüggvény (b.)
Növekedési sebesség

1.táblázat

α_2	α_3	$k_g [m s^{-1}]$	g	$n_0 [\# m^{-5}]$
10.958	0.187	0.0132	1.432	$6.72 \cdot 10^{11}$

2.táblázat

Modell	Korrelációs együttható
Size-independent	0.9897
ASL	0.9982
C-R	0.9990
Bransom	0.9950
MJ2	0.9937
MJ3	0.9989
<i>Saját modell</i>	0.9962

3.táblázat

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