УДК/UDC 637.1:532.785 DOI 10.37442/978-5-6043854-1-8-2020-1-617-626

Шевчук Владимир Борисович, к.т.н., доцент,
Куленко Владимир Георгиевич, к.т.н.,
Фиалкова Евгения Александровна, д.т.н., профессор,
Славоросова Елена Викторовна, аспирант
ФГБОУ ВО «Вологодская государственная молочнохозяйственная академия имени Н.В. Верещагина» (Россия, г. Вологда)

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РОСТА КРИСТАЛЛА ЛАКТОЗЫ В ПЕРЕСЫЩЕННОМ РАСТВОРЕ С УЧЕТОМ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ

Аннотация. Проведено аналитическое исследование процесса роста кристалла лактозы от зародыша до размеров порядка сотен микрон. В основу аналитического исследования положена гипотеза «описанного объема», по которой на поверхности кристалла кристаллизуется лактоза из объема, описанного кристаллом, во время его перемещения относительно раствора. Учитывалось перемещение, как за счет массовых сил, так и за счет броуновского движения, что позволило проанализировать процесс роста кристалла от зародыша, до сотен микрон. На основании полученных данных определен поправочный коэффициент. Проведенный анализ позволил определить зависимость размера кристалла от продолжительности его роста в пересыщенном растворе.

Ключевые слова: скорость роста кристалла, броуновское движение.

Shevchuk Vladimir Borisovitch, Ph.D., docent,
Kulenko Vladimir Georgievitch, Ph.D.,
Fialkova Evgeniya Aleksandrovna, D.E., professor,
Slavorosova Elena Viktorovna, postgraduate
Vologodskaya State Dairy Farming Academy after N.V. Vereschagin
(Russia, Vologda)

THE THEORETICAL MODEL OF LACTOSE CRYSTALS GROWTH IN SUPERSATURATED SOLUTION SUBJECT TO BROWNIAN MOTION

Abstract. The analytical investigation of lactose crystal growth process from germ to sizes of about hundreds of microns was carried out. The basis of the analytical investigation was the hypothesis of "circumscribed volume" according to which lactose is crystalized on the crystal surface from the circumscribed volume during its transition relatively to the solution. The transition was taken into consideration due to bulk forces as well as Brownian motion that allowed to analyze the crystal growth process from germ to hundreds of microns. On the basis of the obtained data the correction factor has been determined. The carried out analysis

made it possible to determine the dependence of the crystal size on duration of its growth in the supersaturated solution.

Key words: crystal growth rate, Brownian motion.

Процесс кристаллизации лактозы имеет важное значение при производстве таких продуктов как сгущенные молочные и молокосодержащие консервы, сухая молочная сыворотка, а также в производстве молочного сахара. Известно, что на рост кристаллов влияют такие физические факторы как температура, степень пересыщения раствора, размер кристаллов, интенсивность циркуляции раствора, режим движения жидкостного потока и многие другие [1-4]. В процессе роста кристалла его размер изменяется в очень широких пределах, от зародыша, размер которого сопоставим с размером молекулы (10^{-8}м), до сотен микрон [3]. Поэтому, чисто экспериментальные исследования процесса кристаллизации представляют существенную трудность и, как правило, охватывают область размеров кристаллов, фиксируемых с помощью оптического микроскопа, т.е. от десятков до сотен микрометров. Таким образом, представляет интерес теоретический анализ процесса кристаллизации лактозы, который распространяется на кристаллы любого размера и может быть использован для оптимизации любого из перечисленных выше процессов.

Целью работы является теоретическое обоснование процесса роста кристаллов от зародыша до размеров в сотни микрон.

В основу предлагаемой теоретической модели процесса кристаллизации положена гипотеза «описанного объема» [5-8]. По этой гипотезе рост кристалла происходит за счет относительного перемещения, то есть за счет перемещения кристалла относительно раствора. Такое перемещение может происходить за счет действия массовых сил, или, например, броуновского движения.

Если предположить, что кристалл лактозы имеет гипотетическую форму сферы диаметром d и перемещается в пересыщенном растворе по произвольной траектории, со скоростью V, то на его поверхности происходит кристаллизация молекул растворенной лактозы из описанного кристаллом объема раствора. Причем, в объеме, описанном кристаллом, раствор становится насыщенным, так как вся растворенная лактоза, создающая пересыщение раствора, кристаллизуется на поверхности кристалла.

На рисунке 1 представлено схематическое перемещение кристалла. Масса кристалла увеличивается на величину Δm, при его перемещении на расстояние ΔS с постоянной скоростью V за время $\Delta\tau$:

$$\Delta m = V \cdot \Delta\tau \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot (C_п - C_н), \qquad (1)$$

где $C_п$ – концентрация пересыщенного раствора, кг/м^3, $C_н$ – концентрация насыщенного раствора, кг/м^3.

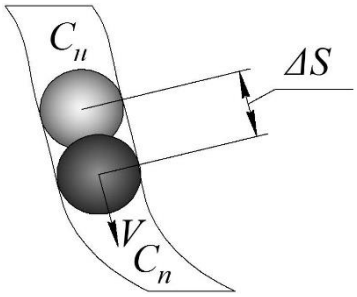

Рисунок 1 – Схематическое перемещение кристалла: ΔS–путь, пройденный кристаллом за промежуток времени $\Delta\tau$

Допустим, что перемещение кристалла относительно пересыщенного раствора состоит из различных движений: под действием силы тяжести и броуновского движения. Если бы кристалл перемещался только под действием силы тяжести, то он двигался бы вертикально со скоростью Стокса V_C вниз.

$$v_C = \frac{g \cdot d^2 \cdot (\rho_к - \rho_ж)}{3 \cdot 6 \cdot \mu}, \quad (2)$$

где μ – динамическая вязкость, Па·с, g – ускорение свободного падения, м/с^2, $\rho_ж$ – плотность раствора, кг/м^3, $\rho_к$ – плотность кристалла, кг/м^3

Если бы на кристалл воздействовали только силы молекулярного взаимодействия, он двигался бы хаотически, со скоростью броуновского движения $V_Б$, представлено на рисунке 2.

$$v_Б = \sqrt{\frac{18 \cdot kT}{\pi \cdot d^3 \cdot \rho_к}}, \quad (3)$$

где Т – температура, К, k - постоянная Больцмана, Дж/К

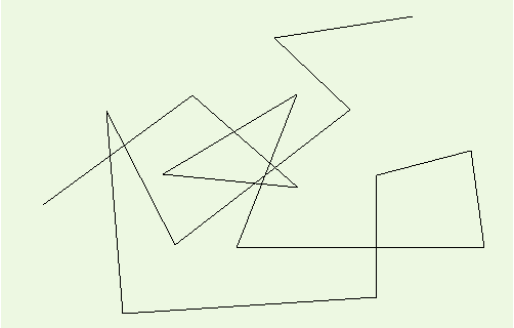

Рисунок 2 – Хаотическое движение кристалла под действием броуновских сил

Допустим, что, совершая перемещение в растворе, кристалл движется со скоростью V, равной арифметической сумме скорости вертикального перемещения со скоростью Стокса V_C и скорости броуновского движения $V_Б$:

$$V = v_Б + v_C. \quad (4)$$

В результате перемещения на расстояние ΔS в течении времени Δτ масса кристалла увеличится от m до m+Δm и составит:

$$m + \Delta m = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3 \cdot \rho_к + V \cdot \Delta\tau \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot (C_п - C_н). \quad (5)$$

Как известно, рост кристаллов начинается с зародышей, размер которых крайне мал и по ориентировочным расчетам составляет d≈10^{-8}м [3]. Поскольку скорость броуновского движения частицы обратно пропорциональна размеру этой частицы, то для зародышей скорость броуновского движения несоизмеримо больше стоксовой скорости. Для более крупных кристаллов, наоборот, преобладает движение под действием массовых сил.

Данные результатов по сравнительным расчетам скорости броуновского движения VБ и скорости Стокса V_C, для кристаллов различного диаметра d, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительные расчетные значения скорости Стокса V_C и скорости броуновского движения $V_Б$ [8]

d, мкм	V_C, м/с	$V_Б$, м/с	$V_Б$/ V_C
0,1	$9{,}50 \cdot 10^{-11}$	0,120	$1{,}3 \cdot 10^{09}$
1,0	$9{,}50 \cdot 10^{-09}$	0,004	$4 \cdot 10^{05}$
10,0	$9{,}50 \cdot 10^{-07}$	10^{-04}	$1{,}3 \cdot 10^{02}$
100,0	$9{,}50 \cdot 10^{-05}$	$4{,}0 \cdot 10^{-06}$	$4 \cdot 10^{-02}$

Из данных видно, что скорость броуновского движения снижается с 0,12 до $4 \cdot 10^{-6}$м/с с увеличением размера кристалла от 0,1 до 100 мкм. В то же время, скорость Стокса увеличивается от $9{,}5 \cdot 10^{-11}$ до $9{,}5 \cdot 10^{-5}$ м/с, с ростом размера кристалла в том же интервале. Если сопоставить между собой скорость броуновского движения и скорость Стокса, то видно, что в диапазоне размеров кристаллов от 10 до 100 мкм существует такой размер кристалла, при котором обе перечисленные скорости равны между собой. Существует некоторый критический размер кристалла, превышение которого приведет к преобладанию влияния сил Стокса и, наоборот, уменьшение размера по сравнению с критическим, приведет к преобладанию сил броуновского движения на скорость роста кристалла.

Определим, на сколько возрастает масса кристалла m за бесконечно малый промежуток времени dτ:

$$dm = \left(\sqrt{\frac{18 \cdot kT}{\pi \cdot d^3 \cdot \rho_к}} + \frac{g \cdot d^2 \cdot (\rho_к - \rho_ж)}{3 \cdot 6 \cdot \mu} \right) \cdot d\tau \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot (C_п - C_н) \quad (6)$$

Предположим, что кристалл растет по всей своей поверхности равномерно, тогда, отношение линейного размера к массе кристалла в дифференциальном виде будет иметь следующий вид:

$$d + d(d) = \sqrt[3]{\frac{m+dm}{\rho_к} \cdot \frac{6}{\pi}} \quad (7)$$

Преобразовав последнее выражение и убрав слагаемые высокого порядка малости, получим:

$$dm = \pi \cdot d^2 \cdot \frac{d(d)}{2} \cdot \rho_к \quad (8)$$

Подставим (6) в (8):

$$\left(\sqrt{\frac{18 \cdot kT}{\pi \cdot d^3 \cdot \rho_к}} + \frac{g \cdot d^2 \cdot (\rho_к - \rho_ж)}{3 \cdot 6 \cdot \mu}\right) \cdot d\tau \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot (C_п - C_н) = \pi \cdot d^2 \cdot \frac{d(d)}{2} \cdot \rho_к \quad (9)$$

Таким образом, после преобразования (9), можно вычислить скорость роста кристалла W, которую он имеет в результате движения под действием на него силы тяжести и сил межмолекулярного взаимодействия:

$$W = \frac{d(d)}{d\tau} = \frac{(C_п - C_н)}{2 \cdot \rho_к}\left(\sqrt{\frac{18 \cdot kT}{\pi \cdot d^3 \cdot \rho_к}} + \frac{g \cdot d^2 \cdot (\rho_к - \rho_ж)}{3 \cdot 6 \cdot \mu}\right) \quad (10)$$

В результате: скорость роста кристалла за счет перемещения под действием молекулярных сил W(Б) учитывается первым слагаемым в скобке в уравнении (10). Скорость роста кристалла под действием массовых сил W(С) при движении по закону Стокса учитывает второе слагаемое [8].

Необходимо учитывать, что, далеко не вся лактоза, создающая пересыщение раствора и находящаяся в пространстве движения кристалла, оседает на нем, поэтому, в уравнение (10) необходимо ввести некоторый параметр, учитывающий степень присоединения лактозы к кристаллу и соответственно, фактическую скорость роста кристалла. Полагая, что интенсивность захвата кристаллом лактозы пропорциональна степени пересыщения раствора и учитывая, что на процесс кристаллизации влияют дополнительно многочисленные факторы, а именно, реальная форма кристалла, отличающаяся от сферической, особенности гидродинамики потока в пространстве, описываемом кристаллом, вращательные движения кристалла в процессе его перемещения, неоднородность раствора в объеме, описанном кристаллом, возможность образования кластерных структур и т.д., введем параметр К [8], учитывающий, во сколько раз реальная скорость роста кристалла меньше, чем расчетная. Иначе говоря, этот коэффициент учитывает,

что масса присоединенной к кристаллу лактозы меньше всей той лактозы, которая могла бы присоединиться из описанного кристаллом объема, если бы после прохождения кристалла в этом объеме оставался насыщенный раствор

$$W = \frac{d(d)}{d\tau} = \frac{(C_п - C_н)}{2 \cdot К \cdot \rho_к} \left(\sqrt{\frac{18 \cdot kT}{\pi \cdot d^3 \cdot \rho_к}} + \frac{g \cdot d^2 \cdot (\rho_к - \rho_ж)}{3 \cdot 6 \cdot \mu} \right) \quad (11)$$

Для определения параметра К, учитывающего эффективность присоединения лактозы, из раствора, к кристаллу, воспользуемся экспериментальными данными по скорости роста кристаллов различных размеров в зависимости от степени пересыщения раствора, представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость скорости кристаллического роста $W_{ЭКСП} \cdot 10^9$м/с от пересыщения кристаллизата ΔС для трех линейных размеров кристаллов [2]

Пересыщение, моль/кг H_2O	Пересыщение $\Delta C = C_п - C_н$, кг/м^3 раствора	Средний линейный размер кристалла, мкм		
		100,5	276,9	605,1
0,20	68,80	0,8	2,0	3,7
0,40	131,80	3,0	5,5	8
0,60	189,60	5,0	9,5	13
0,80	242,90	8,0	13,3	17,5
1,00	292,10	10,7	17,0	22
1,20	337,80	14,0	20,0	28
1,40	380,30	17,0	23,0	33

В результате анализа и сопоставвления экспериментальных и теоретических данных установлено, что параметр К имеет следующий вид:

$$К = (-7{,}49 \cdot 10^6 d) \ln(C_п - C_н) + (63{,}88 \cdot 10^6 d + 1). \quad (12)$$

Для получения уравнения, более удобного для аналитических исследования, подставим выражение (12) в (11):

$$W = \frac{(C_п - C_н)}{2 \cdot \rho_к \cdot [[(-7{,}489 \cdot 10^6 d) \ln(C_п - C_н) + (63{,}88 \cdot 10^6 d + 1)]]} \left(\frac{g \cdot d^2 \cdot (\rho_к - \rho_ж)}{3 \cdot 6 \cdot \mu} + \sqrt{\frac{18 \cdot kT}{\pi \cdot d^3 \cdot \rho_к}} \right). \quad (13)$$

Тогда скорость роста кристалла под действием массовых сил при движении по закону Стокса, с учетом коэффициента К, будет включать первое слагаемое в скобках в выражении (13), а скорость роста кристалла за счет броуновского движения, под действием молекулярных сил, будет включать второе слагаемое.

На рисунке 3 представлена зависимость скорости роста кристалла от его размера в логарифмической системе координат для следующих физических параметров: $\rho_к$=1,55·10^3 кг/м^3; k=1,38·10^{-23} Дж/К; T=283К; g=9,8 м/с^2; $\rho_ж$=1,2·10^3 кг/м^3; μ=20·10^{-3} Па·с.

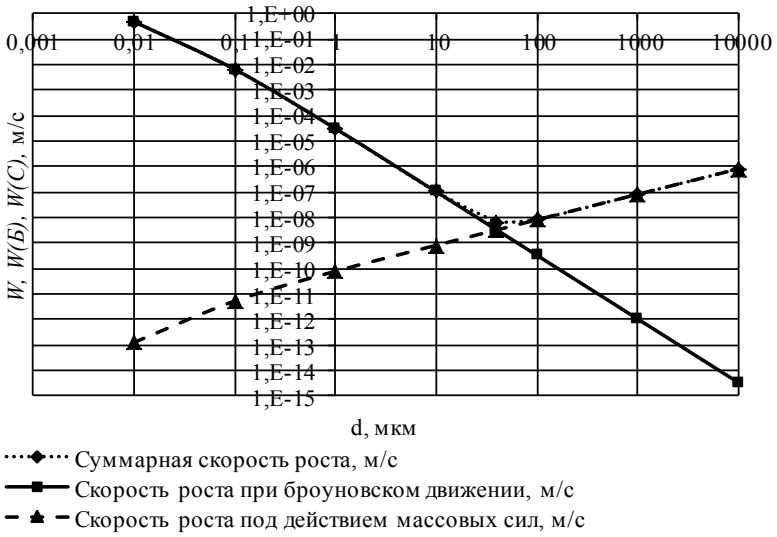

Рисунок 3 – Зависимость скорости роста кристалла от его диаметра

Как видно из графика, для кристаллов размером меньше 40 мкм определяющее влияние на скорость роста оказывают молекулярные силы. На кристаллы размером больше 40 мкм определяющее влияние оказывают массовые силы.

В начальный момент кристаллообразования, при величине зародыша, соизмеримой с размером молекулы, скорость его роста определяется броуновским движением. От сюда следует, что процесс роста кристалла во времени от размера d_0 до размера d описывается выражением:

$$W(Б) = \frac{dd}{dt} = \frac{(C_п - C_н)}{2\cdot\left[\left(-7{,}489\cdot10^6 d\right)\ln(C_п - C_н) + \left(63{,}88\cdot10^6 d + 1\right)\right]\cdot\rho_к} \cdot \sqrt{\frac{18\cdot kT}{\pi\cdot d^3\cdot\rho_к}}. \quad (14)$$

После интегрирования и преобразований (13) примет вид:

$$\left[\left(-\frac{2}{7}\left(d^{\frac{7}{2}} - d_0^{\frac{7}{2}}\right)(7{,}489\cdot10^6\ln(C_п - C_н) - 63{,}88\cdot10^6) + \left(d^{\frac{5}{2}} - d_0^{\frac{5}{2}}\right)\right)\right] = \frac{(C_п - C_н)}{2\cdot\rho_к}\cdot\sqrt{\frac{18\cdot kT}{\pi\cdot\rho_к}}t. \quad (15)$$

Уравнение (15) не может иметь точного решения, так как имеет трансцендентный вид. Поэтому, приведем частные решения. Подставим значения величин, входящих в уравнение (15) и допустим, что размер зародыша, т.е. минимальный размер кристалла составляет d_0= 1мкм = 10^{-6} м. Зависимость размера кристалла от времени представлена на рисунке 4 при условии, что пересыщение составляет $\Delta C = C_п - C_н$,=380,3 кг/м^3.

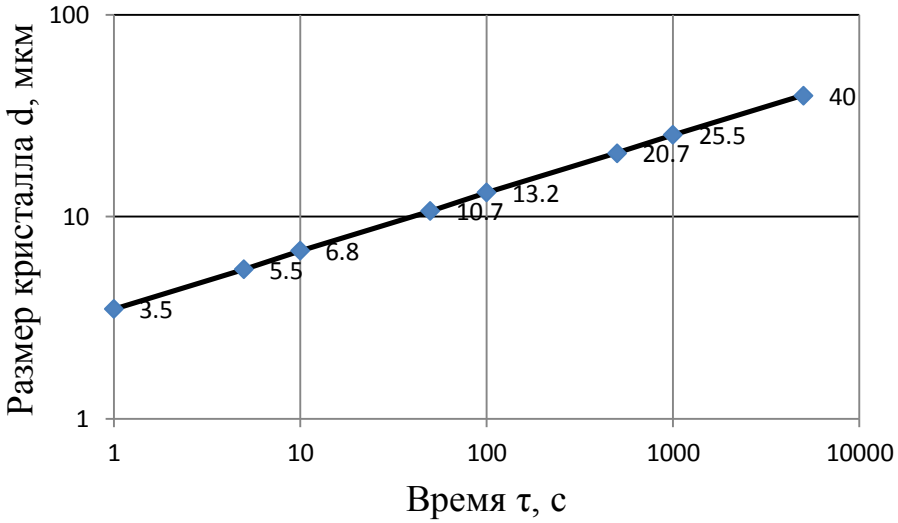

Рисунок 4 – Изменение размера зародыша в процессе роста с учетом молекулярных сил

Как видно, из рисунка 4, от 1 мкм до 3,5 мкм кристалл вырастает за секунду. Чем больше размер кристалла, тем меньше скорость его роста. Это, как уже упоминалось выше, объясняется тем, что с уменьшением размера кристалла уменьшается скорость его хаотического движения. За 5000 секунд, или за время менее двух часов зародыш кристалла вырастает до критического размера 40 мкм. Если продолжить анализ, то при малом пересыщении раствора лактозы ΔC=68,8кг/м^3 за время 5000 с зародыш от 1 мкм вырастает до размера 11,1 мкм, а за 18000 секунд, или за 5 часов – до размера 31 мкм. При средних пересыщениях, соответственно, при ΔC=100 кг/м^3 за 5 часов размер кристалла достигает 35 мкм, а при ΔC=150 кг/м^3 критического размера 40 мкм кристалл достигает за 5 часов. Когда размер кристалла превышает 40 мкм, не имеет смысла рассматривать его рост под действием броуновского движения, так как влияние его на рост кристаллов минимизируется.

Для кристаллов размером больше критического определяющим становится движение под действием массовых сил. Тогда для расчета скорости роста кристалла воспользуемся уравнением 13, учитывая в нем только первое слагаемое:

$$\frac{dd}{d\tau} = \frac{(C_п - C_н)}{2\cdot\rho_к\cdot[(-7{,}489\cdot10^6 d)\ln(C_п - C_н)+(63{,}88\cdot10^6 d+1)]}\left(\frac{g\cdot d^2\cdot(\rho_к-\rho_ж)}{3\cdot6\cdot\mu}\right) \qquad (16)$$

Интегрируя (16), после преобразований, получим выражение для d:

$$d = e^{\frac{g\cdot(\rho_к-\rho_ж)\cdot(C_п-C_н)\tau}{36\cdot\rho_к\mu\left[\left(-7{,}489\cdot10^6\right)\ln(C_п-C_н)+63{,}88\cdot10^6\right]}+\ln d_1} \qquad (17)$$

На рисунке 5 показан процесс роста во времени кристалла, который уже дорос от зародышевого состояния до размера 40 мкм, когда действие массовых

сил начинает преобладать над молекулярными. Дальнейший рост кристалла от 40 мкм и больше происходит по зависимости, представленной формулой (17).

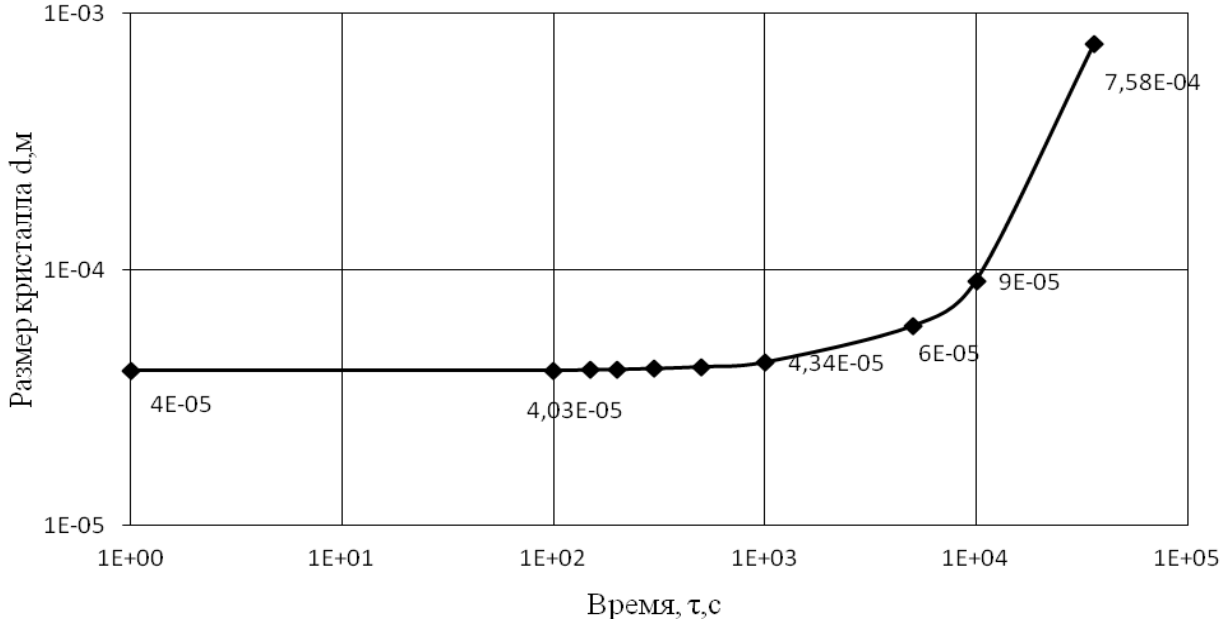

Рисунок 5 – Зависимость размера кристалла от продолжительности кристаллизации

Как видно из графика, представленного на рисунке 5, первые 1000 секунд, или первые десятки минут происходит медленный рост кристалла, он почти не увеличивается в размерах. Далее, в течение трех часов его размер возрастает более чем в два раза. За 10 часов роста размер кристалла может теоретически достигать 700 мкм. Здесь следует отметить, что степень пересыщения раствора оказывает существенное влияние на скорость роста кристаллов. Данное исследование проводилось при условии постоянства пересыщения раствора в процессе роста кристалла, а также возможности постоянного перемещения кристалла относительно раствора под действием как массовых, так и молекулярных сил. Условие свободы движения кристалла будет соблюдаться только при постоянном перемешивании раствора. Постоянство пересыщения раствора в процессе роста кристалла достигается постоянным добавлением в раствор, по мере его обеднения растворенной лактозы, которая бы компенсировала ее убыль за счет кристаллизации. Именно это условие соблюдалось при получении экспериментальных данных, на основании которых рассчитывался поправочный параметр К. На практике кристаллизация чаще всего осуществляется при постоянном снижении пересыщения, так как растворенная лактоза постепенно переходит в кристаллическое состояние, обеспечивая рост кристаллов. Дальнейшие исследования потребуют усложнения задачи и учета снижения пересыщения раствора в процессе роста кристаллов в некотором ограниченном объеме раствора.

Выводы. В результате, теоретически доказано: скорость движения кристаллов в следствии их теплового движения оказывает существенное влияние на их рост при размере менее 40 мкм. Для более крупных кристаллов

превалирующее влияние на процесс роста начинают оказывать массовые силы. Скорость роста критического кристалла размером 40 мкм за счет броуновского движения равна скорости его роста под действием массовых сил и составляет $3{,}26 \cdot 10^{-9}$ м/с. Установлено: скорость роста кристалла и его размер зависят от плотности межкристальной жидкости, температуры среды, плотности кристалла, времени кристаллизации и степени пересыщения раствора.

Список литературы

1. Гнездилова А.И. Развитие научных основ кристаллизации лактозы и сахарозы в многокомпонентных водных растворах: дис. … доктора техн. наук. Вологда, 2000. – 490 с.

2. Гнездилова А.И., Перелыгин В.М. Физико-химические основы мелассообразования и кристаллизации лактозы и сахарозы в водных растворах. Воронеж: Изд. ВГУ, 2002. 96 с.

3. Полянский К.К. Математическое моделирование непрерывной кристаллизации из растворов // Теоретические основы химической технологии. 1981. Т. 15. № 4. С. 598-601.

4. Храмцов А.Г. Молочный сахар. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Агропромиздат, 1987. 224 с.

5. Фиалкова Е.И., Евдокимов И.А., Куленко В.Г., Качалова Е.А., Костюков Е.М. Обобщенная диффузионная теория роста кристаллов лактозы. // Фундаментальные исследования. 2006. № 7.

6. Костюков Е.М. Разработка вихревого устройства для интенсификации процесса зародышеобразования кристаллов лактозы в молокосодержащих консервах с сахаром: автореф. дис. … кандидата техн. наук. Вологда – Молочное. 2009. – 19 с.

7. Куленко В.Г., Шевчук В.Б., Славоросова Е.В., Продан Д.А., Костюков Д.М., Дыкало Н.Я., Фиалкова Е.А. Модель роста кристалла в пересыщенных растворах // Молочнохозяйственный вестник. 2014. № 2 (14).

8. Костюков Д.М. Совершенствование процесса производства сухой деминерализованной творожной сыворотки: дис. … кандидата техн. наук. Москва, 2016. – 152 с.