

23. Kahane J.P., Salem R. Ensembles parfaits et series trigonometriques. – Paris: Hermann, 1963. – 192 p.
24. Pontrjagin L., Schnirelman L. Sur une propriété métrique de la dimension. // Ann. Math. – 1932. – V. 33. – P. 156-162; перевод Понтрягин Л., Шнирельман Л. Об одном метрическом свойстве размерности. / В кн. [5], с. 210-218.
25. Божокин С.В., Паршин Д.А. Фракталы и мультифракталы. – Ижевск: НИЦ РХД, 2001. – 128 с.
26. Rényi A. Probability theory. – Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1970. – 666 p.
27. Кузнецов С.П. Динамический хаос. – М.: Физматлит, 2006. – 356 с.
28. Зельдович Я.Б., Соколов Д.Д. Фракталы, подобие, промежуточная асимптотика. // УФН. – 1985. – Т. 146, вып. 3. – С. 493-506.
29. Шрёдер М. Фракталы, хаос, степенные законы. – Ижевск: НИЦ РХД, 2001. – 528 с.

УДК 66.021.001.57:56/59.004.18

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ С УЧЕТОМ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ БЛОКА ЛЬДА

Бурдо О.Г., Тришин Ф.А., Герсга А.Н.

Одесская национальная академия пищевых технологий, г. Одесса

На основе анализа экспериментальных данных показано, что поверхность блока льда имеет фрактальные свойства. Предложена теплофизическая модель массопереноса с учетом фрактальных особенностей поверхности блока. Анализируется специфичный двухфазный подслои, состоящий из раствора и разномасштабных элементов льда, рассмотрены конкурирующие процессы, формирующие механизмы кристаллизации в условиях специфичной структуры поверхности.

By analyzing experimental data, authors showed that surface of the ice block have fractal properties. Thermo-physical model of mass transfer on fractal surface of ice block was proposed. Two-phase sublayer consisting of a solution and multiscale ice elements are analyzed. The competing processes which forming mechanisms crystallization in the specific conditions was considered.

Ключевые слова: кристаллизация, моделирование, блочное вымораживание, фрактальная поверхность.

Вступление. Процессы низкотемпературного разделения пищевых растворов становятся все более привлекательными для современных технологий. Особый интерес представляют аппараты блочного вымораживания [1-3], которые реализуют принцип адресной доставки энергии, направленной кристаллизации. Они просты в изготовлении, отличаются высокой энергетической эффективностью и сохранением функциональных свойств сырья. Анализ принципов математического моделирования, представленный в [4], показал, что многочисленные предложения не учитывают влияние современных методов интенсификации массопереноса при кристаллизации, не приемлемы при протекании комбинированных процессов. Нет корректных представлений и в простых эмпирических моделях по кинетике кристаллизации воды на поверхности ледяной фазы.

Одним из основных параметров, которые определяют поток энергии или массы в задачах переноса, является площадь поверхности контакта фаз, участвующих в процессе. Однако, как правило, этот параметр принимается в кинетических уравнениях постоянным, его структура и изменения во времени не учитываются. В работе поставлена задача учесть фактор поверхности в задачах массопереноса. Рассматривается процесс формирования блока льда из раствора. Такая проблема важна при моделировании аппаратов блочного вымораживания [2].

Физическая модель процесса блочного вымораживания. Рассмотрим процесс формирования блока льда на горизонтальной плоской поверхности (рис. 1).

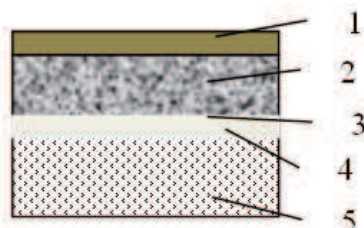


Рис. 1 – Физическая модель процесса вымораживания.

На поверхности 1, температура которой ниже криоскопической температуры раствора 5, формируется твердая фаза (лед) 2. Поверхность контакта фаз 3 и раствор разделяет диффузионный пограничный слой 4. Именно этот слой определяет интенсивность массообменных процессов, кинетику роста блока льда. Условия естественной конвекции, характерные для рассматриваемого процесса, не имеют факторов эффективного влияния на интенсификацию процесса льдообразования.

Кинетика формирования блока льда определяется уравнением массоотдачи

$$M = \beta F \Delta C \quad (1)$$

Поток массы (M) пропорционален коэффициенту массоотдачи (β), движущей силе процесса кристаллизации (ΔC) и площади поверхности фазового контакта (F). Предметом дальнейшего анализа является площадь поверхности контакта фаз.

Традиционно эта поверхность для схемы (рис.1) определяется произведением ширины блока льда на его длину. Однако известно, что блок льда имеет пористую структуру [2]. В соотношении (1) этот фактор не участвует. Рассмотрим структуру блока льда с учетом его пористости. Пористость блока льда обусловлена системой капиллярных каналов. Представим эти каналы в первом приближении в виде схемы (рис.2) с правильными геометрическими формами.

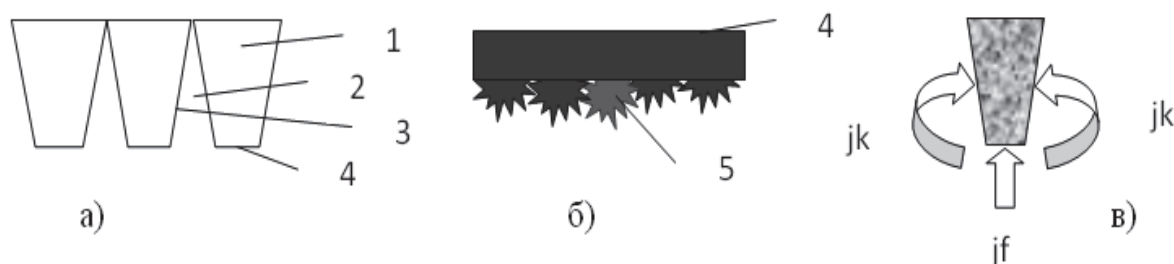


Рис. 2 – Идеализированная структура пористого блока льда (а), поверхность контакта фаз (б) и схема потоков массы в блок льда (в)

Известно, что с ростом толщины блока льда увеличивается его пористость [1–3]. Следовательно, общая поверхность фазового контакта растет. А это в соответствии с уравнением (1) позитивно влияет на рост массы льда. Т.е. скорость увеличения толщины блока и массы льда в процессе кристаллизации при неизменных значениях β и ΔC должна расти. Однако результаты экспериментального моделирования [1 – 3] свидетельствуют, что рост блока (и по размерам, и по массе) всегда во времени снижается. Значит снижается и скорость вымораживания. В какой то степени это объясняет уменьшение движущей силы процесса ΔC . Но специальный анализ [2] показывает, что в большей степени влияет интенсивность массопереноса. Коэффициент массоотдачи β в начале процесса вымораживания выше и со временем он снижается.

Установлен факт, что концентрации раствора в пограничном слое поверхности 4 и в капиллярах блока разная. Типичная качественная зависимость приведена на рис.3. Методика опытов заключалась в том, что после вымораживания блок льда выдерживался в воздушной среде при температуре 4...7 °С. Периодически стоки раствора собирались, и определялась их концентрация [2, 3].

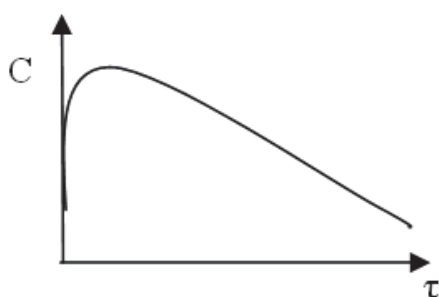


Рис. 3 – Изменение концентрации.

Установлено, что всегда первые стоки имеют концентрацию на 2...3 процента выше, чем в объеме раствора. Со временем τ концентрация стоков C растет и достигает максимума. Объяснить этот факт можно тем, что постепенно начинают удаляться стоки из капиллярной структуры блока. В точке максимума превышение концентрации стоков может достигать 10 %

Из приведенных фактов можно сделать ряд выводов:

- в процессе блочного вымораживания растет пористость блока льда, что приводит к повышению общей величины поверхности контакта в системе «лед - раствор»;
- повышение поверхности контакта фаз не приводит к росту скорости формирования блока льда;
- концентрация сухих веществ в пограничном слое

выше, чем в объеме раствора;

- концентрация сухих веществ в капиллярах блока выше, чем в пограничном слое;
- диффузионное сопротивление массопереносу при блочном вымораживании со временем растет.

Таким образом, существует научное противоречие – развитие поверхности контакта фаз в процессе блочного вымораживания снижает производительность установки по производству льда. Этот парадокс требует анализа.

Общий поток массы в блок льда формируется из потоков на торцевых участках 4 и боковых стенках 3 капилляров 2 (рис.2). Удельный поток j_f представляется отношением соответствующей массы к площади поверхности 4: $j_f = M_f(R_f)$. А удельный поток массы в капиллярах 2 аналогично: $j_k = M_k(R_k)$. Тогда соотношение (1) примет вид

$$M = M_f + M_k = (R_f)^{-1} F_f \Delta C_f + (R_k)^{-1} F_k \Delta C_k \quad (2)$$

Значение F_f определяется пористостью поверхности ε и параметром a (аналогом шероховатости):

$$F_f = \varepsilon F(1+a) \quad (3)$$

а F_k – числом z и длиной капилляра (толщиной блока льда) l и эквивалентным диаметром d_e :

$$F_k = z \pi d_e l (1+a) \quad (4)$$

Механизмы сопряженных гидродинамических, тепловых и массообменных процессов. Самостоятельный анализ необходим для оценки диффузионных сопротивлений. В общем виде этот параметр определяется отношением толщины диффузионного слоя δ к соответствующему коэффициенту диффузии D . Представляется, что пограничный слой является комбинированным из 2 подслоев (рис.4).

Подслоем δ_1 формируется непосредственно на торце 4 блока, и является двухфазным, состоящим из кристаллов льда 5 и концентрированного раствора. Вторым подслоем δ_2 – это традиционный диффузионный пограничный слой. Представляется, что $\delta_2 \gg \delta_1$. Концентрация сухих веществ подслоя 2 несколько ниже, чем в подслое 1.

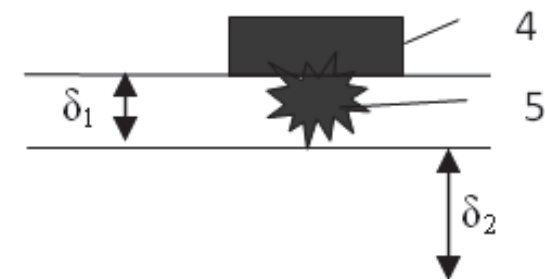


Рис. 4 – Фрагмент поверхности льда

Наличие кристаллов льда в подслое 1 определяет его специфику, которая выражается в условиях формирования гидродинамического, теплового и диффузионного слоев. Гидродинамические особенности характеризуются наличием микро- и наноразмерных каналов, в которых кроме традиционных сил начинают проявляться силы поверхностного натяжения. Структура объема 5 способна механически удерживать раствор, препятствовать его перемещениям в толщине подслоя.

Тепловые режимы подслоя 1 и 2 существенно отличаются. Твердая фаза (лед 5) подобно ребрам способствуют интенсификации теплопереноса. Термическое сопротивление контакта элементов 4 и 5

(рис.4) отсутствует, теплопроводность твердой фазы выше, чем раствора. Такие условия предполагают интенсификацию и массообменных процессов при кристаллизации. Таким образом, гидродинамическая ситуация в подслое 1 тормозит процессы массопереноса, а тепловая – их интенсифицирует. Результат такого противоречивого действия в объеме пограничного слоя 1 прогнозировать сложно.

Схемы формирования пограничных диффузионных слоев на торцах и в капиллярах отличаются. Подслоем 1 в капиллярах тепловые режимы реализует аналогично схеме (рис.4), а гидродинамическая ситуация в этом подслое значительно сложнее. Эвакуация раствора из межкристаллической структуры льда здесь встречается с дополнительными барьерами, которые связаны с практически вертикальной ориентацией стенок капилляра.

Выполненные исследования позволяют конкретизировать некоторые выводы.

Для поверхности торцов блока льда.

Подслоем 1:

- в связи с ростом пористости блока льда базовая поверхность подслоя уменьшается;
- из-за формирования кристаллических элементов поверхность подслоя растет;
- двухфазная структура подслоя приводит к снижению термического сопротивления подслоя, что является предпосылкой интенсификации процессов массопереноса;
- наличие кристаллических элементов ухудшает гидродинамическую ситуацию в подслое, что негативно влияет на процессы массообмена на поверхности льдообразования;
- наличие кристаллических элементов в объеме снижает движущую силу процесса кристаллизации.

Подслоем 2:

- двухфазная структура подслоя 1 является дополнительным барьером процессу массопереноса, что оказывает влияние на диффузионное сопротивление подслоя 2.

Для поверхности стенок капилляров.

Подслої 1:

- в зв'язі з ростом пористості блока льда поверхню подслоя в капілярах росте. Из-за формування кристаллических елементів поверхню подслоя також росте;

- наявність кристаллических елементів погіршує гідродинамічну ситуацію в подслоє і знижує рухливу силу процесу кристалізації, що негативно впливає на процеси масообміну на поверхні льодоутворення.

Подслої 2:

- стисненість конвективних процесів в об'ємі капіляра ускладнює гідродинамічну ситуацію, що знижує інтенсивність масообміну і зменшує рухливу силу процесу кристалізації.

Блок льда як фрактальний об'єкт. Існують дві основні групи фізических задач, в яких проявляються фрактальні властивості об'єкта дослідження, і в яких розмірність є реальним інструментом отримання і аналізу рішень [5].

Перша – це задачі стохастическої динаміки, в частині, проблеми турбулентності. В цих задачах розмірності є доступними для вимірювання і структурно стійкими характеристиками системи, зв'язаними, в частині, з показателями Ляпунова; дозволяють провести класифікацію странных аттракторів і зв'язаного з ними хаотического поведіння [6, 7].

Вторая група – задачі перколяційної теорії: розділ статистическої фізики, який на протязі останнього десятиліття вивчає критическі явища [6, 7]. Перколяційна теорія адекватно описує особливості виникнення і еволюції, а також властивості зв'язаних областей в системах, в яких має місце геометрический фазовий перехід. Вона знайшла застосування в широкому колом науко-техніческих задач: дослідженні білкових структур, пористих тіл, створенні фільтрів, вивченні легірованих напівпровідників, при боротьбі з епідеміями, в дослідженнях процесів полімерізації, при створенні композиційних матеріалів, вивченні світоглядних питань і багатьох інших. При цьому для критических показателів фізических величин, описує процесів і явища, як правило, можна вказати множество, з розмірністю якого цей показател зв'язаний. В свою чергу, дослідження структури цих мноществ багато дає для розуміння критического поведіння системи і співвідношень між показателями, дозволяє прослідкувати зв'яз між поведінням системи в проміжній асимптотіці і її геометрією [6, 7].

Аналіз експериментальних даних, отриманих при вивченні процесу виморожування водного розчину цукру [2] показав, що блок льда має, по крайній мірі, дві характеристики, присутніми фрактальному тілу.

Одна з атрибутивних ознак фрактального об'єкта – наявність серед параметрів екстенсивної густоти [8, 9]. Це означає, що в відміння від «сплошних» тіл, в фрактальних середня густота залежить від об'єму і зменшується з його зростанням. В досліджених блоках з мірою зростання маси льда спостерігається нелінійний ріст пористості, і, відповідно, зменшення середньої густоти. Во-вторых, розвита поверхню пористість льодового блока призводить до статистическому самоподобию в розподіленні мікролакунів на його поверхні і фрактальної залежності її площі від величини блока $S \sim l^D$, де розмірність визначається як $2 < D < 3$ [8-12].

Висновки. Пограничний шар при кристалізації води на поверхні блока льда специфічний. Він містить двохфазний подслої, механізми гідроліческих, теплових і масообмінних процесів в якому відрізняються від прийнятих в традиційних конвективних задачах. Виникають супереччя при аналізі впливу фактора пористості блока льда на результат процесу – продуктивності установки по замороженій фракції. Блок льда характеризується залежністю середньої густоти від об'єму, що дозволяє розглядати його як об'єкт фрактального типу. Можливо передбачити, що застосування методів фрактального аналізу до дослідження дифузійних, теплових і гідродинаміческих супротивлень дозволить сформувати коректну модель зв'язаних процесів виморожування води в апаратах направленої кристалізації.

Література

1. Бурдо О.Г. Холодильные технологии в системе АПК. – Одесса: Полиграф, 2009. – 288 с.
2. Бурдо О.Г., Милинчук С.И., Мордынский В.П., Харенко Д.А. Техника блочного замораживания – Одесса: Полиграф, 2011. – 294 с.
3. Бурдо О.Г., Офатенко О.О. Анализ процессов деминерализации воды. // 36. наук. праць ОНАХТ Одеса, 2009. – Вип.35. – С. 287- 292.
4. Бурдо О.Г., Тришин Ф.А., Трач А.Р. Моделирование процесса кристаллизации воды в ультразвуковом поле. // Пищевая наука и технология.- 2015 №1 (30). – С. 75 – 80.
5. Герега А.Н. Ещё раз о геометрических методах в теоретической физике. / Тезисы докладов международной конференции «Геометрия в Одессе-2015». – Одесса: Фонд «Наука», 2015. – С. 70.

6. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. — М.: Мир, 1982. — 176 с.
7. Соколов И.М. Размерности и другие критические показатели в теории протекания. // УФН. — 1986. — Т. 150, вып. 2. — С. 221-255.
8. Федер Е. Фракталы. — М.: Мир, 1991. — 254 с.
9. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. — М.: ИКИ, 2002. — 656 с.
10. Гергега А.Н. Моделирование кластерных структур в материале: силовые поля и дескрипторы. // Физическая мезомеханика. — 2013. — Т. 16, №5. — С. 87-93.
11. Herega A.N. Physical aspects of the processes self-organization in composites. 1. Simulation of percolation clusters phases and inner boundaries. // Journal on Composite Mechanics and Design. — 2013. — V. 19, №3. — P. 406-419.
12. Herega A.N. Physical aspects of the processes self-organization in composites. 2. Structure and interaction of inner boundaries. // Journal on Composite Mechanics and Design. — 2013. — V. 19, №4. — P. 525-534.

УДК 504.064+628.316.12

МЕТОДИ ПРОГНОЗУВАННЯ СОРБЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ З ВИКОРИСТАННЯМ ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ

**Петрушка І.М., д-р. техн. наук, професор, Мальований М.С., д-р. техн. наук, професор,
Ятчишин Ю.Й., канд. техн. наук, доцент,
Петрушка К.І., аспірант
Національний університет «Львівська політехніка»,
Інститут екології, природоохоронної діяльності та туризму ім. В. Чорновола, м. Львів.**

Розроблена математична модель масообмінного процесу адсорбції на прикладі синтетичних барвників природними дисперсними сорбентами з використанням теорії локальної ізотропічної турбулентності та гелевої моделі. Отримані емпіричні рівняння розрахунку коефіцієнтів внутрішньої та зовнішньої дифузії

The mathematical model of adsorption mass transfer processes on the example of synthetic dyes natural dispersed sorbents using the theory of local isotropic turbulence and gel model. The empirical equation calculation factors internal and external diffusion

Ключові слова: адсорбент, барвник, кінетика, дифузія.

1. Вступ

Можливість передбачити та регулювати інтенсивність сорбційних процесів дозволяє в значній мірі підвищити ефективність використання сорбентів, зокрема в природоохоронних технологіях.

Моделювання механізму селективної здатності природних сорбентів в системі «рідина-тверда фаза» в основному залежать від кінетики цих процесів. Якщо час циклу адсорбції є значно меншим від часу дифузії в частинках адсорбенту, проблематичним стає використання відомих кінетичних рівнянь адсорбції, які описують процес з достатньо довгим часом насичення адсорбенту. Окрім цього, з огляду на невеликий ступінь насичення адсорбенту за короткий час, дифузійний опір в частинці може бути настільки малий, що найбільш значний опір створюється в зовнішньодифузійній області. Це спричиняє необхідність прийняття до уваги саме цього параметру в кінетичних рівняннях.

Експлуатаційні властивості неорганічних сорбентів в значній мірі залежать не тільки від форми їх кристалічної решітки, але і форми елементарної частинки, гранулометричного складу та коефіцієнту заповнення пор. Дослідження кінетики сорбційних процесів базується на стадіях, які розділені між собою в часі і просторі.

Промислові адсорбційні процеси протікають найчастіше в асоціаціях частинок, розміри яких є кратними кільком діаметрам зерен адсорбенту. Більшість теорій, які використовуються для побудови математичної моделі масообмінного процесу адсорбції на зерні адсорбенту та встановлення швидкості адсорбційного процесу, допускають, що адсорбція проходить на доступній для рідини границі фаз «рідина – тверде тіло». Поверхня цієї границі фаз складається як із зовнішньої поверхні частинки сорбенту, так і з поверхні його пор. Кінетична характеристика сорбенту пов'язана з пористістю частинки адсорбенту, а сумарна швидкість процесу визначається швидкістю лімітуючої стадії.

Використання традиційних методів розрахунку швидкості масообмінних процесів це довготривалий та трудомісткий процес з достатньо великою похибкою експерименту. Тому використання нестандарт-