

Вероятностное моделирование удельной массовой скорости роста сахарных кристаллов



Д. В. Арапов^{1,*}, В. А. Курицын², С. М. Петров³,
Н. М. Подгорнова³, М. А. Зайцева¹

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий^{ROR}, Воронеж, Россия

² ЗАО «Инженерные системы автоматизации», Воронеж, Россия

³ Московский государственный университет технологий и управления им. К. Г. Разумовского (ПКУ)^{ROR},
Москва, Россия

Дата поступления в редакцию: 25.11.2020

Дата принятия в печать: 30.12.2020



*e-mail: arapovdv@gmail.com

© Д. В. Арапов, В. А. Курицын, С. М. Петров, Н. М. Подгорнова, М. А. Зайцева, 2021

Аннотация.

Введение. Для описания промышленной кристаллизации сахара разработана обобщенная математическая модель удельной скорости роста множества кристаллов, зависящая от температуры, содержания сухих веществ, чистоты раствора, концентрации и среднего размера кристаллов. Модель включает вероятностную компоненту скорости роста монокристалла и уменьшающую поправку стесненного роста кристаллов, зависящую от содержания и среднего размера кристаллов.

Объекты и методы исследования. Массовая кристаллизация сахарозы, включая скорость роста монокристалла и множества кристаллов в утфеле. Математическая обработка опытных данных выполнена комплексом методов нелинейного программирования.

Результаты и их обсуждение. На основе 421 опыта создана вероятностная математическая модель удельной массовой скорости роста сахарного монокристалла, зависящая от температуры раствора, чистоты и содержания сухих веществ. Погрешность модели $\pm 11,3\%$. Модель охватывает диапазон изменения температуры, концентрации сухих веществ и чистоты раствора. Стесненность кристаллов учитывается зависимостью относительной скорости роста от их концентрации и среднего размера, погрешность которой равна $\pm 1,3\%$. Диапазон применения поправки: концентрация кристаллов 5–60 мас. %, средний размер 0,25–1,50 мм.

Выводы. Разработана обобщенная математическая модель кристаллизации, учитывающая температуру, чистоту и содержание сухих веществ в утфеле, концентрацию кристаллов сахарозы и их средний размер. Сравнение расчетных и опытных величин удельной массовой скорости роста сахарного монокристалла и безразмерной поправки роста множества кристаллов от их линейного размера и концентрации показало близость расчетных величин к экспериментальным и позволило сделать вывод об адекватности разработанной обобщенной математической модели кристаллизации. Результаты работы могут быть использованы при исследовании и оптимизации процесса массовой кристаллизации сахара.

Ключевые слова. Сахар, растворимость, кристаллизация, скорость роста

Финансирование. Работа выполнена на базе кафедры высшей математики и информационных технологий Воронежского государственного университета инженерных технологий (ВГУИТ)^{ROR}.

Для цитирования: Вероятностное моделирование удельной массовой скорости роста сахарных кристаллов / Д. В. Арапов, В. А. Курицын, С. М. Петров [и др.] // Техника и технология пищевых производств. – 2021. – Т. 51, № 1. – С. 39–52. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-1-39-52>.

Original article

Available online at <http://fptt.ru/eng>

Specific Mass Growth Rate of Sugar Crystals: Probabilistic Modeling

Denis V. Arapov^{1,*}, Vladimir A. Kuritsyn², Sergey M. Petrov³,
Nadezda M. Podgornova³, Mariya A. Zaitseva¹

¹ Voronezh State University of Engineering Technologies^{ROR}, Voronezh, Russia

² CJSC Engineering systems of automation, Voronezh, Russia

³ K.G. Razumovsky Moscow State University of Technologies and Management^{ROR}, Moscow, Russia

Received: November 25, 2020

Accepted: December 30, 2020



*e-mail: arapovdv@gmail.com

© D.V. Arapov, V.A. Kuritsyn, S.M. Petrov, N.M. Podgornova, M.A. Zaitseva, 2021

Abstract.

Introduction. The present research featured industrial sugar crystallization. The article introduces a generalized mathematical model of specific growth rate of sugar crystals depending on temperature, solids, and the purity of solution, as well as on the concentration and average size of crystals. The model includes the probabilistic component of growth rate of monocrystals and the reduced adjustment of the constrained crystal growth depending on the abovementioned aspects.

Study objects and methods. The research focused on mass crystallization of sucrose, including the growth rate of monocrystals and the number of crystals in the fill mass. The obtained experimental data were processed using nonlinear programming.

Results and discussion. 421 experiments made it possible to develop a probabilistic mathematical model of specific mass growth rate of sugar monocrystals and its dependence on the solution temperature, purity, and solids content. Model error: $\pm 11.3\%$. The model covers the temperature range, concentration of solids, and purity of the solution. The proximity of crystals was calculated according to the dependence of the growth rate on their concentration and the average size (error: $\pm 1.3\%$). The adjustment range: concentration of crystals = 5–60%, average size = 0.25–1.50 mm.

Conclusion. The present generalized mathematical model of crystallization considered the temperature, as well as the purity and solids content in the fill mass, the concentration of sucrose crystals and their average size. The research compared the effect of linear size and concentration of sugar monocrystals on the calculated and experimental sizes of specific mass growth rate and the dimensionless adjustment of growth rate. The calculated sizes proved to be close to the experimental data, which showed adequacy to the developed crystallization model. The research results can be used to optimize the process of mass sugar crystallization.

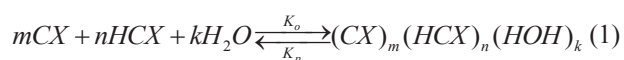
Keywords. Sugar, solubility, crystallization, growth rate

Funding. The research was performed on the premises of the Department of Higher Mathematics and Information Technologies, Voronezh State University of Engineering Technologies (VSUET)^{ROR}.

For citation: Arapov DV, Kuritsyn VA, Petrov SM, Podgornova NM, Zaitseva MA. Specific Mass Growth Rate of Sugar Crystals: Probabilistic Modeling. Food Processing: Techniques and Technology. 2021;51(1):39–52. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2021-1-39-52>.

Введение

Кристаллизация сахара – это нелинейный, нестационарный процесс. От количества растворенной сахарозы зависит либо дальнейшее растворение твердой фазы, либо ее рост. Сахароза в ненасыщенном ею растворе продолжает растворяться, а в пересыщенном – расти [1]. В поликомпонентном производственном растворе растворенную сахарозу можно условно разделить на две части. Первая соединена с водой, а вторая связана с сахарами. Многочисленными исследованиями установлено, что относительно небольшая концентрация сахара в поликомпонентной жидкой фазе снижает растворимость сахарозы, а их высокая концентрация резко увеличивает коэффициент ее растворимости [1–3]. Предполагается, что в поликомпонентном сахарном растворе образуется сложное неустойчивое химическое соединение из сахара (СХ), сахара (НСХ) и воды (Н₂O):



где m, n, k – стехиометрические коэффициенты; K_o, K_p – скорости реакций образования и разложения неустойчивого вещества.

В разбавленном поликомпонентном растворе реакция сдвинута вправо, в пересыщенном – влево, в насыщенном растворе система находится в равновесном состоянии. Эта гипотеза является основной при объяснении происхождения мелассы [1]. Зарождение и рост кристаллической фазы без разрыва межмолекулярных водородных связей между сахарозой и водой невозможны. В лабораторных кристаллах сахара, которые получены при незначительных пересыщениях из чистых растворов, вода отсутствует. Но при получении товарного сахара из производственных поликомпонентных растворов некоторые молекулы воды ($0,04 \pm 0,15\%$ к массе сахарозы) попадают в твердую фазу предположительно с неупорядоченными сахарными ассоциатами. В статье I. Z. Magia показано, что для роста кристаллической фазы необходим разрыв определенного количества молекулярных связей между сахарозой и водой в растворе и переход на новый энергетический уровень молекул сахара [2]. Определенную роль в образовании кристаллической фазы играют явления флуктуации. Благодаря им повышается энергия активации части сталкивающихся молекул. Они могут выходить

из потенциальной ямы, преодолев энергетический барьер. При столкновениях сахарозных частиц могут образовываться ассоциаты: $A_{n-1} + A \rightleftharpoons A_n$ [3]. При числе молекул в ассоциате 80–10 и размере около 2 нм он становится зародышем и в дальнейшем может служить центром отложения сахарозных молекул.

Выявлено нестационарное автокаталитическое образование зародышей сахарных кристаллов, преобладание вторичного зародышеобразования на конечной стадии роста твердой фазы, прямо пропорциональная зависимость от температуры как приращения кристаллической массы, так и зародышеобразования, но с преобладанием скорости приращения твердой фазы [4]. Состав твердой фазы при массовой кристаллизации сахара зависит от одновременно протекающих процессов роста кристаллов, образования зародышей, их растворения, агрегации и коагуляции ассоциатов, включений маточного раствора и воды в кристаллы [4]. Средний размер кристаллов зависит от пересыщения. При высоких пересыщениях наблюдается активное «склеивание» кристаллов в агрегаты, а прироста кристаллической массы практически не происходит. Более мелкие кристаллы твердой фазы образуются при перемешивании поликомпонентного раствора, которое немного снижает воздействие пересыщения [1, 3].

Изучено отрицательное воздействие примесей на приращение кристаллической фазы [5, 6]. Примесь внедряется в кристаллическую решетку, снижает скорость роста твердой фазы, нарушает габитус кристалла с образованием дефектов кристаллической решетки. В центре кристалла откладывается 80 % посторонних включений несахаров [5, 6]. Твердая фаза, которая образуется при самопроизвольной кристаллизации, практически не имеет посторонних включений. Установлено, что отложение несахаров в кристаллической фазе обусловлено их высокой положительной гидратацией [7].

Известно четыре основных теории кристаллизации: диффузионная, молекулярно-кинетическая, термодинамическая и дислокационная. Они описывают как непрерывный (диффузионная), так и дискретный (остальные теории) рост твердой фазы [3, 8, 9].

Теория диффузионного роста описана в [3, 4, 10–14]. Согласно ей кристаллизация реализуется за счет межфазного обмена и заключается в диффузии к твердой фазе растворенных сахарозных молекул, их адсорбции на кристалле с одновременным разрывом водородной связи сахара–вода и образованием двумерной частицы, поверхностной диффузии двумерных зародышей и последующего вхождения их в кристаллическую решетку [3–5, 12, 13]:

$$V_D = k_D(C_V - C_P); V_{KX} = k_{KX}(C_P - C_H)^n \quad (2)$$

где V_D и V_{KX} – скорость роста, определяемая диффузионной и кристаллохимической компонентами соответственно, кг/м²·с; k_D и k_{KX} – коэффициенты компонент скорости роста, м/с; C_V, C_P, C_H – плотность в объеме раствора на границе твердой и жидкой фазы и насыщенного раствора, кг/м³; $n = 2$ – порядок реакции (кажущийся) [8, 9, 13]. Иногда считают, что

$$\begin{aligned} n &= 1 \\ V_D &= V_K = V \end{aligned} \quad (3)$$

где V_K – массовая скорость роста твердой фазы [3, 11, 14].

Установлено, что некоторая часть растворенного вещества из-за постоянного движения границы раздела фаз захватывается твердой фазой непосредственно из пограничной зоны без участия диффузии [9].

Полное время реакции роста кристаллической фазы зависит от скоростей диффузии в объеме раствора и на поверхности твердой фазы, а также времени вхождения двумерного зародыша в кристалл [13]. Невысокая скорость роста твердой фазы наблюдается при небольшом пересыщении раствора. Определяющей стадией в этом случае служит реагирование сахарозных молекул с поверхностью. С увеличением пересыщения раствора увеличивается значимость процесса диффузии и он становится определяющим.

Основанная на диффузионном механизме детерминированная математическая модель для описания удельной массовой скорости роста сахарных кристаллов приведена в [8]:

$$K_{KP} = \frac{dm}{d\tau \cdot F} = k_D(C_{II} - C_H) + k_P(C_{II} - C_H)^2 \quad (4)$$

где K_{KP} – удельная скорость роста, кг/м²·с; C_{II}, C_H – концентрации растворов (пересыщенного и насыщенного), моль/кг.

Недостаток модели заключается в том, что она не отображает вероятностный характер роста твердой фазы. В. Bubnik и его соавторы наблюдали диффузионный механизм роста при температурах раствора больше 60 °С, а смешанный механизм при более низких температурах [10].

Однако в рамках диффузионной теории необъяснимы экспериментально установленные многими исследователями моменты:

- 1) константа скорости реакции K_{KX} является функцией от размера кристалла и изменяется при переходе от одной грани к другой [1, 9];
- 2) при определенных условиях, которые устанавливаются в процессе массовой кристаллизации, дислокационный механизм роста проявляется всегда [9];
- 3) коэффициент диффузионного переноса изменяется по поверхности грани [9, 12];
- 4) минимальная концентрация вещества определяется в центре грани, а максимальная на ее углах [9, 12];

5) отложение слоев на кристаллических гранях реализуется дискретными порциями [9, 10];

6) кристаллы, размер которых меньше 50 мкм, растут при коэффициенте пересыщения $> 1,038$ и только за счет поверхностной реакции [15].

В книге J. W. Mullin выдвинуто предположение о совместной одновременной реализации молекулярно-диффузионного, послойного и блокового роста кристаллической фазы, который достаточно хорошо определяется при высоких коэффициентах пересыщения [9].

При математическом описании процесса кристаллизации рассматривают скорость наращивания кристаллической массы (массовую скорость) или линейную скорость роста одиночного кристалла либо множества кристаллов [3, 5, 8, 11, 16–21]. В своей работе Я. Грабка привел базовые кинетические зависимости между средним линейным размером промышленного кристалла, его массой, площадью поверхности и количеством кристаллов в 1 кг [18]. Достаточно точная (погрешность $\pm 4,6$ %) многопараметрическая регрессионная модель для оценки размера промышленного сахарного кристалла описана в [19]. В статье Y. Meng с соавторами представлена гибридная математическая модель процесса кристаллизации тростникового сахара, используемая для управления и позволяющая прогнозировать пересыщение маточного раствора, его чистоту, содержание кристаллов и основные параметры распределения кристаллов по размерам [20]. Модель описана системой дифференциальных, интегральных и алгебраических уравнений баланса веществ утфеля, теплового баланса, моментов распределения. Динамическая модель, использующая программное обеспечение (ПО) SysCAD, разработана для имитации работы вакуум-аппарата периодического действия и отображает зависимость пересыщения маточного раствора от скорости испарения воды при обогреве аппарата паром низкого давления [21]. Имитационная модель процесса уваривания сахарного утфеля, в которой установлена взаимосвязь между основными технологическими параметрами, описана в [22]. В работе В. J. C. de Castro и др. с использованием ПО EMSO разработана феноменологическая модель, позволяющая определять концентрацию кристаллов в утфеле, чистоту мелассы и утфеля, а также распределение кристаллов по размерам [23]. Отмечается, что стоимость ПО EMSO составляет значительную часть производственных затрат. Управление работой вакуум-аппарата в пределах ширины метастабильной зоны с использованием механистических кинетических моделей реализовано в [24]. Отмечается существенное улучшение гранулометрического состава сахарного песка.

Основная трудность в изучении роста кристаллов в промышленном производстве заключается в отсутствии инструментов для непосредственного измерения определяющих параметров процесса [25]. Инструменты SeedMaster, разработанные K-Patents Oy, позволили реализовать непосредственное измерение перенасыщения, концентрации кристаллов и чистоты межкристалльного раствора [25, 26]. Учет этих измерений позволил разработать многопараметрическую модель линейной скорости роста сахарных кристаллов модульного типа. Посредством системы дифференциальных уравнений изменения размера кристалла, концентрации кристаллов в утфеле и моментов случайной величины (размера кристаллов) моделируется процесс кристаллизации сахаристых веществ [27–29]. В работе V. Myronchuk с соавторами на основе материального баланса по сахарозе, несхарам, сухим веществам и воде, а также полиномиальной модели растворимости сахарозы в нечистых растворах рассчитывается кристаллизация сахарозы при охлаждении [30]. Получено экспериментальное распределение кристаллов желтого сахара по размерам в результате политермической кристаллизации в системе вертикального и горизонтального аппаратов.

Изменение фазового состояния пересыщенного сахарного раствора осуществляется путем зарождения и роста сахарных кристаллов. В кристаллизующейся системе различают гомогенное образование кристаллических зародышей (образование «муки») и гетерогенный рост кристаллов вокруг искусственно введенных и гомогенно образовавшихся зародышей [31–33]. Для зарождения кристаллов могут эффективно использоваться ультразвуковые волны [34]. Отмечается существенное улучшение гранулометрического состава кристаллического сахара по сравнению с затравкой пудрой или пастой.

Скорость массовой кристаллизации сахарозы в стесненных промышленных условиях в большой степени зависит от среднего линейного размера кристаллов ($l_{кр}$) и их концентрации в утфеле (φ). Это установлено экспериментально и выявлено теоретически [1, 3, 9, 10, 35–37]. Однако этот вопрос находится на стадии изучения. С помощью метода искусственных утфелей детальные экспериментальные исследования данного вопроса провели украинские ученые [36]. Но полученные результаты использовать в промышленном производстве затруднительно, ввиду того что авторы не смогли получить математическую модель, описывающую зависимость скорости кристаллизации от этих характеристик.

Анализ литературных источников позволяет сделать вывод, что процесс промышленной кристаллизации сахара-песка имеет вероятностный характер. В нем кристаллы, кроме отдельных молекул сахарозы, могут встраиваться в ассоциаты

этих молекул, молекулы и ионы воды и несахаров, присутствующие в маточном растворе.

Целью работы является разработка вероятностной математической модели, позволяющая описать удельную массовую скорость роста твердой фазы с учетом температуры поликомпонентного раствора, концентрации в нем сухих веществ и сахара, содержания кристаллов и их среднего линейного размера.

Объекты и методы исследования

Вычислительные эксперименты проводились в ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» на кафедре высшей математики и информационных технологий.

Экспериментальной основой вероятностной модели удельной скорости роста сахарных кристаллов стали выполненные за последние 70–80 лет обширные исследования (421 опыт), опубликованные известными учеными: А. Бригель-Мюллером, Г. Вавринцем, И. А. Кухаренко, А. А. Герасименко и П. В. Головиным, Ю. М. Жвирблянским, М. И. Нахмановичем и И. Ф. Зеликманом, А. Ван-Гуком и другими. Данные исследования отличаются методиками: пересыщенный чистый или поликомпонентный раствор находился как в статическом, так и в динамическом состоянии; прирост кристаллов измеряли путем взвешивания пробы с высокой точностью на аналитических весах разной конструкции [5, 8]. Для моделирования нами отбирались только те опыты, авторы которых исследовали зависимость удельной массовой скорости роста $K_{кр}$ от температуры, концентрации сухих веществ и доброкачественности пересыщенного раствора. При кристаллизации у поверхности образца образуются восходящие концентрационные потоки (рис. 1).

Критерий Архимеда при восходящих потоках равен:

$$Ar = \frac{g \cdot \rho_{II}^2 \cdot l^3}{\mu^2} \cdot \frac{\rho_{II} - \rho_H}{\rho_H} \quad (5)$$

где ρ_{II} , ρ_H – плотность пересыщенного и

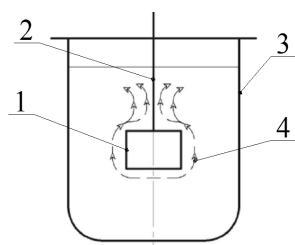


Рисунок 1. Схема проведения опытов при кристаллизации сахарозы: 1 – кристалл; 2 – нить; 3 – сосуд с пересыщенным раствором; 4 – восходящие концентрационные потоки

Figure 1. Scheme of experiments with sucrose crystallization:
1 – crystal; 2 – thread; 3 – vessel with supersaturated solution;
4 – ascending concentration flows

насыщенного раствора; μ – вязкость динамическая насыщенного раствора; g – ускорение свободного падения.

Характерный размер кристалла l определяется через диаметр эквивалентного кристаллу шара $V_{ш}$:

$$l = d_{экв} = \left(\frac{6V_{ш}}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

Объектом исследования был выбран процесс массовой кристаллизации сахара на основе производственных и искусственных utfелей (28 экспериментов) [35, 36]. В опытах И. К. Поперека и Ю. Д. Кота в качестве основы твердой фазы использовались сахарозные кристаллы. Размер кристаллов составил 0,25, 0,50, 1,00 и 1,50 мм, массовое содержание в utfеле 20–55 %. Температура в опытах снижалась за два часа с постоянной скоростью 10 °С/ч от 60 до 40 °С [36]. Массу кристаллической фазы после опыта определяли взвешиванием. Условия кристаллизации в опытах: пересыщение, скорость перемешивания, продолжительность опытов и перепад температур были одинаковы. Изменялась масса твердой фазы относительно общего объема двухфазной системы.

Аналогичные эксперименты с поликомпонентными сахарными растворами выполнил коллектив исследователей под руководством Ю. М. Жвирблянского [35]. В их опытах содержание кристаллов в поликомпонентном пересыщенном растворе изменялось в диапазоне 5–45 мас. %. В обеих сериях экспериментов, которые дополняют друг друга, получены гладкие функциональные зависимости скорости роста твердой фазы от массовой концентрации кристаллов в диапазоне 5–60 мас. %. Было установлено монотонное уменьшение скорости кристаллизации при увеличении содержания твердой фазы. Выявленная гладкость и непрерывность позволяет экстраполировать эксперименты до концентрации твердой фазы 5 и 60 мас. % соответственно [36]. Таким способом установили максимальную и минимальную скорости роста твердой фазы [36]. Максимальная скорость равна 1085 мг/(м²·мин) для $\varphi_M = 5$ мас. %, $l_{кр} = 1,5$ мм. Эта величина подтверждается А. И. Требиным с соавторами, которые исследовали скорость роста одиночного кристалла [37]. Они установили скорость роста равную 1100 мг/(м²·мин) при таких же параметрах эксперимента, как и в [36].

Таким образом, скорость кристаллизации множества кристаллов, содержащегося в сахарном растворе в количестве 5 мас. % и менее, практически равна скорости роста одиночного кристалла при одинаковых условиях роста. Этот вывод не входит в противоречие с теоретическими представлениями о скорости роста твердой фазы в стесненных условиях [1, 3, 9–11].

Таблица 1. Экспериментальные значения безразмерной относительной скорости роста сахарных кристаллов в зависимости от их концентрации и среднего размера [35, 36]

Table 1. Experimental values of the dimensionless relative growth rate of sugar crystals depending on their concentration and average size [35, 36]

Относительная скорость кристаллизации	Средний размер кристалла, мм	Массовая концентрация кристаллов, %
1	2	3
0,714286	1,50	20
0,496774	1,00	20
0,416000	0,50	20
0,336406	0,25	20
0,543779	1,50	30
0,344999	1,00	30
0,304148	0,50	30
0,230415	0,25	30
0,382489	1,50	40
0,247926	1,00	40
0,216590	0,50	40
0,152074	0,25	40
0,271889	1,50	50
0,184332	1,00	50
0,158525	0,50	50
0,110599	0,25	50
1,000000	1,50	5
0,751152	1,00	5
0,646001	0,50	5
0,554999	0,25	5
0,884793	1,50	10
0,668203	1,00	10
0,565000	0,50	10
0,470999	0,25	10
0,183410	1,50	60
0,147465	1,00	60
0,137999	0,50	60
0,098618	0,25	60

Влияние стесненности кристаллов в утфеле на скорость кристаллизации может быть описано безразмерной относительной скоростью роста, для получения которой разделили данные опытов [36] и [35] на величину 1085 мг/(м²·мин). Получили значения безразмерных относительных скоростей кристаллизации $K_{отн}$, представленных в таблице 1. В работе Y. Meng с соавторами приведена величина $K_{отн}$, которая равна 0,16 при объемной концентрации кристаллов в утфеле 60 %, но без указания их среднего размера [20]. Сравнение этой величины с данными таблицы 1 при 50–60 мас. % показывает их тесную близость.

Результаты и их обсуждение

В [8, 30] описана математическая модель

процесса массовой политермической кристаллизации сахарозы, включающая материальный и тепловой баланс аппарата. Однако материальный баланс не учитывает стесненности кристаллов, включение в них из пересыщенных поликомпонентных растворов несахаров и воды. С учетом этих явлений уравнения материального баланса кристаллизатора запишутся следующим образом:

$$M_y = M_{кр.н} + M_{ми} = M_{кр.к} + M_{мк} - \text{общий баланс (7)}$$

$$M_y \cdot CV_y \cdot Q_y = M_{ми} \cdot CV_{ми} \cdot Q_{ми} + M_{кр.н} = \\ = M_{мк} \cdot CV_{мк} \cdot Q_{мк} + (M + \Delta M_{нсx} + \Delta M_{\epsilon})_{кр.к} - \\ \text{баланс по сахару (8)}$$

$$M_y \cdot CV_y \cdot (1 - Q_y) = M_{ми} \cdot CV_{ми} \cdot (1 - Q_{ми}) = \\ = M_{мк} \cdot CV_{мк} \cdot (1 - Q_{мк}) + (\Delta M_{нсx})_{кр.к} - \\ \text{баланс по несахарам (9)}$$

$$M_y \cdot CV_y = M_{ми} \cdot CV_{ми} + M_{кр.н} = \\ = M_{мк} \cdot CV_{мк} + (M + \Delta M_{нсx})_{кр.к} - \\ \text{баланс по сухим веществам (10)}$$

$$M_y \cdot (1 - CV_y) = M_{ми} \cdot (1 - CV_{ми}) = \\ = M_{мк} \cdot (1 - CV_{мк}) + (\Delta M_{\epsilon})_{кр.к} - \\ \text{баланс по воде (11)}$$

где M , $M_{сх}$, $M_{нсx}$, M_{ϵ} , M_y , M_m – массовые расходы кристаллического и растворенного сахара, несахаров, воды, утфеля и мелассы, кг/с; Q_y , Q_m – чистота субстанции (утфеля, мелассы), масс. доли; CV_y , CV_m – концентрация сухих веществ в утфеле, мелассе, масс. доли; индексы: «н» и «к» – начало и конец кристаллизации, «кр.» – твердая фаза.

Величина выкристаллизовавшегося сахара $(M + \Delta M_{нсx} + \Delta M_{\epsilon})_{кр.к}$ определяется через удельную массовую скорость кристаллизации K , равную $K = K_{кр} \cdot K_{отн}$ в кг/(м²·с), с использованием базовых соотношений между размером кристалла, его массой и площадью [8, 18].

Для определения расчетных формул удельной массовой скорости роста одиночного кристалла $K_{кр}$ и безразмерной относительной скорости кристаллизации множества кристаллов $K_{отн}$ их экспериментальные значения были обработаны на ЭВМ с помощью методов нелинейного программирования: наименьших квадратов, штрафных функций, генетического алгоритма и способа конфигураций Хука-Дживса [5, 8, 16]. При поиске коэффициентов математических моделей минимизировался квадратичный критерий:

$$R = \sum_{i=1}^L \left(1 - \frac{K_i^{pac}(\mathbf{A})}{K_i^{экс}} \right)^2 \xrightarrow{\mathbf{A}} \min. \quad (12)$$

где L – количество экспериментальных данных; K_i^{pac} , $K_i^{экс}$ – соответственно расчетное и экспериментальное

значение удельной массовой скорости кристаллизации (или безразмерной относительной скорости роста множества кристаллов); \mathbf{A} – вектор коэффициентов математической модели.

Согласно критерию (12) на основе обширных

экспериментов, проведенных в СССР и других странах, нами разработана аддитивная математическая модель кристаллизации, имеющая вероятностный характер.

Модель состоит из восьми слагаемых:

$$K_{KP} = \frac{dm}{d\tau \cdot F} = K_{1D} + K_{2D} + K_{1KX} + K_{2KX} + K_{3X} + K_{P3} + K_{HCX} + K_B = k_{1D} \Delta C_1 \cdot \exp(-\beta_1 \Delta C_1) + k_{2D} [C_{II} \cdot \exp(\beta_2 C_{II}) - C_H \cdot \exp(\beta_3 C_H)]^{\alpha_1} + k_{1KX} \cdot (C_H / C_{II})^{\exp(6,45)} [\Delta C_2 \exp(-\beta_4 \cdot \Delta C_2)]^2 + k_{2KX} [\Delta C_2 \exp(-\beta_5 \Delta C_2)]^2 + k_{3X} [\Delta C_3 \cdot \exp(-\beta_6 \Delta C_3)]^{\alpha_2} + k_{P3} C_H \cdot \exp(\beta_7 C_H) \cdot \exp(-C_H) + K_{HCX} + K_B \quad (13)$$

где $\Delta C_1 = C_{II} - \beta_8 \cdot C_H$; $\Delta C_2 = \beta_9 \cdot C_{II} - C_H$; $\Delta C_3 = 1,5 \cdot C_{II} - C_H$;

$$k_{1D} = \left(\left(\beta_{10} \cdot \frac{\alpha_H^2}{\mu} + \beta_{11} \cdot \frac{\alpha_H}{\mu} + \beta_{12} \cdot \frac{\alpha_H}{\mu^2} + \beta_{13} \cdot \frac{T}{\mu^{1,788}} \right) / \frac{(\beta_{14} + N)^{2,6}}{Z^{0,6832}} \right)^{\alpha_3}; \quad (14)$$

$$k_{2D} = \beta_{15} \cdot \frac{T}{\mu^2} \left(\exp \left(-\beta_{16} \cdot Q \cdot CV \cdot \frac{T}{273,15} \cdot 9,80665 \cdot \frac{\rho_{II}^2}{\mu^2} \cdot \frac{\rho_{II} - \rho_H}{\rho_H} \right) \right)^{\alpha_4}; \quad (15)$$

$$k_{1KX} = \beta_{16} \cdot T^{\alpha_5}; \quad k_{2KX} = \beta_{17} \cdot Q \cdot R_{II} \exp(-\beta_{18} \cdot R_{II}), \quad R_{II} = \exp \left((\beta_{19} + \beta_{20} \cdot Q^3 + \beta_{21} \cdot Q^2 + \beta_{22} \cdot Q) / T / (\beta_{23} + N)^{0,23} \right); \quad (16)$$

$$k_{3X} = \beta_{24} \sigma^{2,5} \exp \left(\beta_{24} (1 - \beta_{25} \cdot Q)^{-\alpha_6} + \beta_{26} + T^{-0,75} (\beta_{27} + \beta_{28} T + \beta_{29} T^2) + \beta_{30} \sigma^{\alpha_7} \right);$$

$$k_{P3} = \beta_{31} \cdot Q \cdot \left(\frac{\alpha_H}{\mu} \right)^{\alpha_8} \cdot \exp \left(-\beta_{32} \cdot \frac{\alpha_H}{\mu} \right) \quad (17)$$

где $K_{1D}, K_{2D}, K_{1KX}, K_{2KX}, K_{3X}, K_{P3}$ – основные компоненты модели, отображающие отложение сахара (диффузионная (два слагаемых), реакционная кристаллохимическая (две составляющих)), непосредственного захвата частичек сахара и распада промежуточных соединений, состоящих из сахарозы, несахаров и воды; K_{HCX}, K_B – слагаемые, отображающие включение несахаров и воды в сахарный кристалл; Q – чистота раствора; CV – содержание сухих веществ; Z, N – соотношение сахар/вода и несахар/вода в пересыщенном растворе соответственно; T – абсолютная температура; C_{II}, C_H – термодинамические активности пересыщенного

и насыщенного раствора; α_H – коэффициент насыщения; $\beta_1, \dots, \beta_{32}, \alpha_1, \dots, \alpha_8$ – регрессионные параметры.

Двойные слагаемые в диффузионной и кристаллохимической составляющих модели объясняются установленными фактами изменения диффузионного переноса вещества по поверхности грани и зависимости константы скорости кристаллохимической реакции от вида грани.

Включение несахаров в сахарный кристалл описано случайным законом распределения Пуассона и зависит от температуры, динамической вязкости и отношения несахара к воде [5]:

$$K_{HCX} = 0,1558 \cdot 10^{-11} \cdot N \cdot \exp(N) \cdot (0,3761 \cdot N \cdot \exp(N))^{13} \times \exp(-0,3761 \cdot N \cdot \exp(N)) \cdot (\mu / T)^{0,0275} \quad (18)$$

Рост кристалла за счет включения воды зависит от чистоты раствора, содержания сухих веществ, абсолютной температуры, динамической вязкости и описывается формулой:

$$K_B = \frac{0,1757875 \cdot 10^{-15}}{Q} \cdot (1 - CV + 0,27007 \cdot (1 - CV) \cdot (1 - Q))^{5,31} \cdot \left(\frac{T}{\mu} \right)^{1,85} \quad (19)$$

По формулам (18) и (19) можно установить количество примесей (несахаров и воды), встроившихся в кристаллическую фазу из поликомпонентного раствора.

Концентрации (термодинамические) C_{II}, C_H и коэффициент насыщения определяются на основе следующих зависимостей [38]:

$$C_{II} = Z \cdot \exp \left\{ 2,3026 \left[1,7579 \cdot 10^{-2} \cdot Z - \frac{1,1107}{Z} - 11636,2711 \cdot \frac{Z}{T^2} + 9,02563 \cdot \frac{Z}{T(Z - 0,9882N)} - 314,578 \left[\frac{Z}{T(Z - 1,0509 \cdot N)} \right]^2 \right] \right\} \cdot \exp \left(-0,0486 (N + 10^{-10})^{2,6} - \frac{2,15 \cdot 10^{-13}}{2,15 \cdot 10^{-13} + N} \right); \quad (20)$$

$$C_H = Z_k \alpha_H \exp \left\{ 2,3026 \cdot \left[0,0191 \cdot Z_k \alpha_H - \frac{1,0016}{Z_k \cdot \alpha_H} - 13780,2866 Z_k \cdot \alpha_H / T^2 + 11,4785 \frac{Z_k \alpha_H}{T(Z_k \alpha_H - 0,9951N)} - \right. \right. \\ \left. \left. - 187,1981 \left[\frac{Z_k \alpha_H}{T(Z_k \alpha_H - 0,9929N)} \right]^2 \right] \right\} \cdot \exp \left(-0,04857(N + 10^{-10})^{2,6} - \frac{2,15 \cdot 10^{-13}}{2,15 \cdot 10^{-13} + N} \right); \quad (21)$$

$$\alpha_H = 1 - 0,9171 \cdot 10^{-2} \cdot N \cdot t + 0,252 \cdot N \cdot \lg(t) - 0,2748 \cdot 10^{-4} \cdot N \cdot t^2 - 0,144 \cdot 10^{-2} \cdot N^2 \cdot t + 0,0376 \cdot N^2 \cdot \lg(t) - \\ - 0,4028 \cdot 10^{-5} \cdot N^2 \cdot t^2 - 0,438(N \cdot t)^{1,09} / Z_k^{4,022} \quad (22)$$

где t – температура, °C; Z_k – отношение сахара к воде в состоянии насыщения в чистом растворе.

Математическая модель (13)–(22) позволяет рассчитать скорость роста твердой фазы как при изобарической испарительной кристаллизации в вакуум-аппаратах, так и при политемической кристаллизации в вертикальных и горизонтальных кристаллизаторах. Среднеквадратичное отклонение модели от экспериментальных значений составляет $\pm 11,3$ %. Это почти в два раза точнее обобщения И. С. Скрипка и В. А. Трегуба: примерно 100 опытов по кристаллизации сахарозы, ошибка которого равна ± 20 % [39].

На рисунке 2 показаны графические зависимости скорости роста твердой фазы при температурах 50 и 70 °C, рассчитанные по модели (13)–(22). От содержания СВ зависимость экстремальна, с

уменьшением чистоты раствора скорость роста резко падает.

Объемная концентрация кристаллов в утфельной массе достигает 50 %. Кристаллы находятся в стесненном состоянии, они сталкиваются, разрушаются, трутся, слепляются и, в зависимости от локального пересыщения, могут частично растворяться. «Стесненный» рост кристаллов осуществляется намного медленнее, чем рост при свободной кристаллизации единичного кристалла. Поэтому при расчете массовой кристаллизации сахарного песка с использованием модели (13)–(22) необходимо ввести поправку на стесненность кристаллов, которая учитывается математической зависимостью относительной скорости кристаллизации от среднего размера кристаллов и их объемного содержания $\varphi_{об}$:

$$K_{отн} = a_0 - a_1 \varphi_{об} + a_2 \varphi_{об}^2 + a_3 \varphi_{об}^3 - a_4 \varphi_{об} l_{кр} + a_5 l_{кр} - a_6 l_{кр}^2 + a_7 l_{кр}^3 - a_8 l_{кр}^{a_9} \varphi_{об}^{a_{10}} + a_{11} l_{кр}^{a_{12}} / (l_{кр} + a_{13}); \quad (23)$$

$$\varphi_{об} = \frac{\varphi_m \cdot \rho_{кр}}{\varphi_m \cdot \rho_{кр} + (100 - \varphi_m) \rho}; \quad (24)$$

$$\rho_{кр} = \frac{1589,7}{1 + 1,1 \cdot 10^{-4} (t - 15)}; \quad (25)$$

$$\rho = (1 - 0,01 \cdot CV) / \left[0,001 + 1,32 \cdot 10^{-8} \cdot (t - 4)^{1,775} \right] + (15,6377 - 0,006 \cdot t) \cdot CV - (1,58951 + 1,025 \cdot 10^{-3} \cdot t) \times \\ \times (1 - 0,01 \cdot CV) \cdot CV^{1,03}; \quad (26)$$

где $K_{отн}$ – относительная скорость роста, учитывающая стесненность кристаллов, доли ед.; φ_m – массовая концентрация твердой фазы, %; $\rho_{кр}$, ρ – плотность твердой и жидкой фазы, кг/м³; CV – концентрация СВ в жидкой фазе, %. Модель (23) работоспособна при: $\varphi_m = 5$ –60 масс. %; $l_{кр} = 0,25$ –1,50 мм; ее среднеквадратичное отклонение равно $\pm 1,3$ %. Количество использованных для построения модели (23) (табл. 1) экспериментов равно 28.

Формулы (24)–(26) позволяют пересчитать в объемную массовую концентрацию твердой фазы [3, 8, 40, 41].

Коэффициенты модели (23) равны: $a_0 = 0,18822524$; $a_1 = 1,4168116$; $a_2 = 0,61027645$; $a_3 = 0,62882917$; $a_4 = 0,32209431$; $a_5 = 0,29126081$; $a_6 = 0,29813377$; $a_7 = 0,21398706$; $a_8 = 0,015677561$; $a_9 = 7,5$; $a_{10} = 0,62516922$; $a_{11} = 0,66918776$; $a_{12} = 0,37433054$; $a_{13} = 2,0826152$.

Формулы (23)–(26) служат для пересчета скорости роста свободного монокристалла (формулы (13)–(22)) в удельную скорость роста стесненного коллектива кристаллов, средний размер которых $l_{кр}$, а концентрация в утфеле $\varphi_{об}$. Расчет относительной скорости по формуле (23) существенно точнее квадратичной зависимости, используемой при расчете стесненной кристаллизации в [25], регрессионной и предиктивной моделях [19, 28].

На рисунке 3 показана 3D-зависимость величины $K_{отн}$ от размера и концентрации кристаллов. На обоих графиках массовая концентрация кристаллов изменяется от 5 до 60 %. Анализ графических зависимостей (рис. 3) относительной скорости роста показывает, что влияние массового содержания кристаллов, по сравнению с их объемной концентрацией, выражено более контрастно.

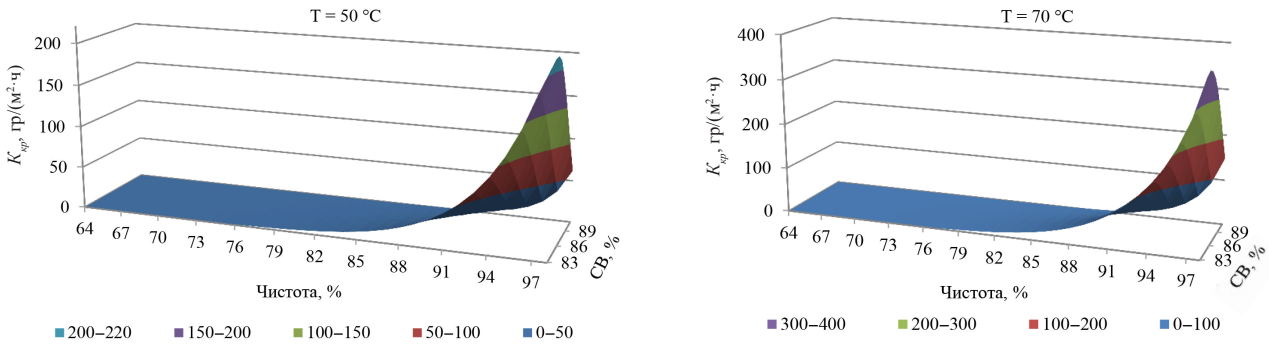


Рисунок 2. Графики зависимости скорости кристаллизации от содержания сухих веществ и доброкачественности раствора при температуре 50 и 70 °С

Figure 2. Effect of solids content and solution quality on the crystallization rate at 50 and 70 °C

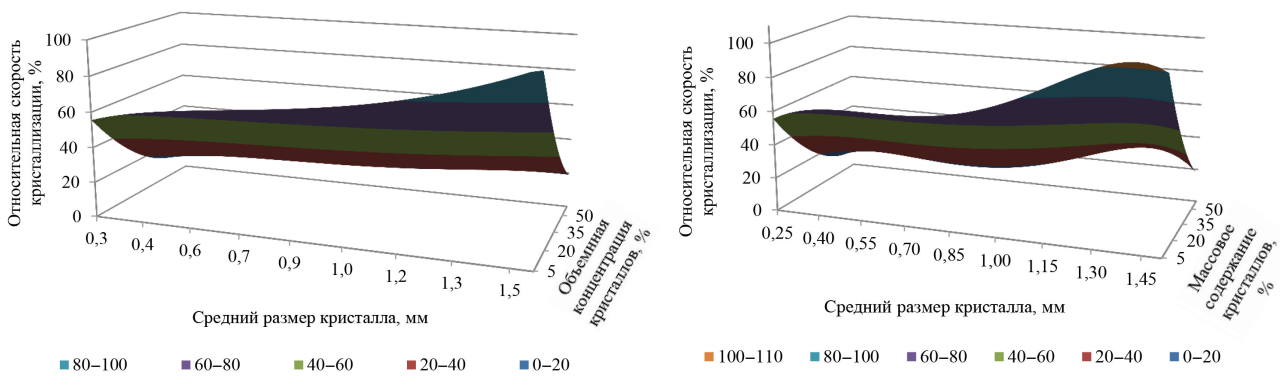


Рисунок 3. Графики зависимости относительной скорости кристаллизации от среднего размера кристалла и концентрации (объемной и массовой) кристаллов

Figure 3. Effect of the average crystal size and concentration (volume and mass) on the relative crystallization rate

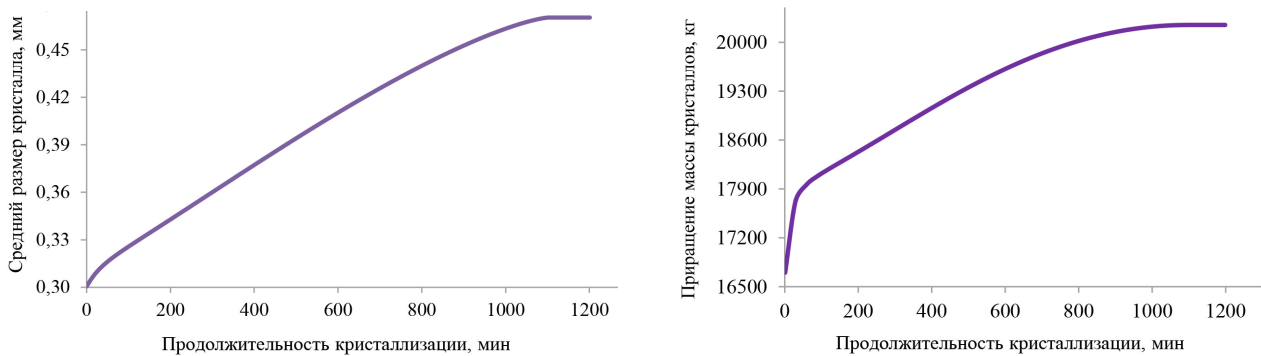


Рисунок 4. Результаты моделирования не стесненной кристаллизации

Figure 4. Models of unconstrained crystallization

Результаты имитационного моделирования процесса политермической кристаллизации сахара с использованием разработанной математической модели показаны на рисунках 4 и 5. На графиках отображены изменения величины среднего линейного размера сахарных кристаллов и приращения кристаллической массы в процессе

политермической кристаллизации без учета (рис. 4) и с учетом стесненности кристаллов (рис. 5).

При учете стесненности кристаллов прирост твердой фазы за время политермической кристаллизации, которое равно 20 ч, уменьшается на 3 тонны желтого сахара, по сравнению с нестесненной кристаллизацией, а средний размер кристалла уменьшается на 14,7 %.

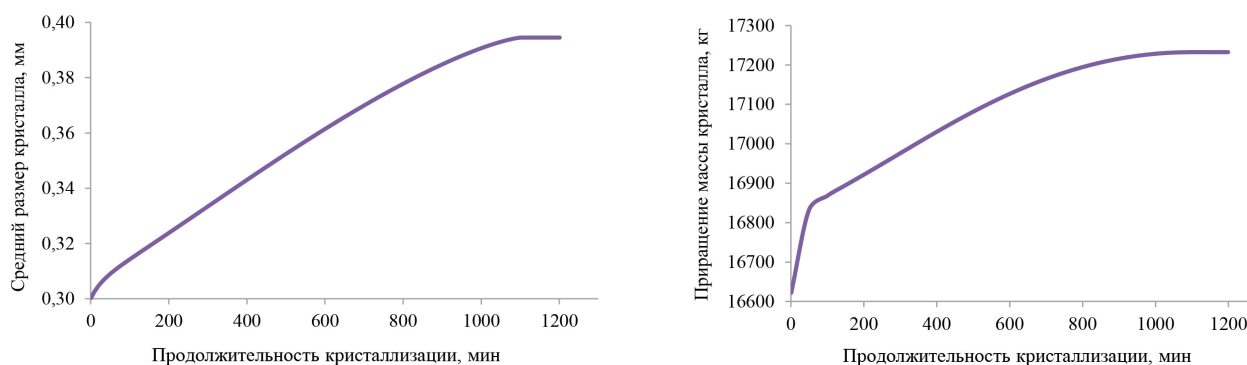


Рисунок 5. Результаты моделирования стесненной кристаллизации

Figure 5. Models of constrained crystallization

Выводы

Уточнены уравнения материального баланса кристаллизационного аппарата, учитывающие включение несахаров и воды в твердую фазу. Получено на базе многочисленных экспериментов обобщенное математическое выражение для расчета удельной массовой скорости роста сахарного монокристалла, разработанное с использованием положений теории вероятности на основе физико-химических закономерностей процесса [42, 43]. Модель позволяет оценить количество несахаров и воды, захватываемых кристаллом в процессе роста. Относительная погрешность модели равна $\pm 11,3$ %. Она позволяет в два раза точнее описать процесс кристаллизации сахарозы, чем известное обобщение [39].

Разработана корректирующая поправка, позволяющая с высокой точностью (ошибка $\pm 1,3$ %) пересчитать скорость роста одиночного кристалла сахара, измеряемую в ед. массы/ед. площади/ед. времени, в скорость роста множества кристаллов при испарительной изобарической и политермической массовой кристаллизации в промышленных условиях. Таким образом, создана обобщенная вероятностная математическая модель (13)–(26) для описания

удельной скорости роста кристаллов при массовой кристаллизации сахарозы, которая может быть использована при имитационном моделировании процесса, его исследовании и для оптимального управления в промышленном производстве. Идентификация модели может быть реализована подстройкой коэффициента a_0 в формуле (23).

Критерии авторства

Авторы в равной степени участвовали в подготовке и написании статьи.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

All the authors contributed equally to the study and bear equal responsibility for information published in this article.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this article.

Список литературы

1. Experimental data and estimation of sucrose solubility in impure solutions / C. E. Crestani, A. Bernardo, C. B. B. Costa [et al.] // Journal of Food Engineering. – 2018. – Vol. 218. – P. 14–23. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.08.023>.
2. Maria, I. Z. The mechanism of crystal growth in solution [Mecanismul cresteri cristalelor din solutie] / I. Z. Maria // Physics Studies and Research [Studii si Cercetari de Fizica]. – 1980. – Vol. 32, № 1. – P. 77–93. (In Rom.).
3. Poel, P. W. Sugar technology: beet and cane sugar manufacture / P. W. Poel, H. Schiweck, T. K. Schwartz. – Berlin : Verlag Dr Albert Bartens KG, 1998. – 1120 p. <https://doi.org/10.36961/ST>.
4. Khvorova, L. S. Glucose nucleation in the presence of surface active agents / L. S. Khvorova, N. D. Lukin, L. V. Baranova // Foods and Raw Materials. – 2018. – Vol. 6, № 1. – P. 219–229. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-2018-1-219-229>.
5. Петров, С. М. Вероятностная модель включения несахаров в растущие кристаллы сахара / С. М. Петров, Д. В. Арапов, В. А. Курицын // Сахар. – 2011. – № 8. – С. 34–38.
6. Mantovani, G. Growth and morphology of the sucrose crystal / G. Mantovani // International Sugar Journal. – 1991. – Vol. 93, № 1106. – P. 23–27.

7. Schlumbach, K. Effect of quality and origin of technical sucrose solutions on the inclusion of colourants into the sugar crystal matrix / K. Schlumbach, M. Scharfe, E. Floter // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. – 2018. – Vol. 98, № 8. – P. 2953–2963. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8792>.
8. Арапов, Д. В. Оптимизация температурного режима вертикального кристаллизатора / Д. В. Арапов, В. А. Курицын // *Мехатроника, автоматизация, управление*. – 2008. – № 12. – С. 31–36.
9. Mullin, J. W. *Crystallization* / J. W. Mullin. – Oxford : Butterworth – Heinemann, 2001. – 600 p.
10. *Sugar technology manual* / Z. Bubnik, P. Kadlec, D. Urban [et al.]. – Berlin : Verlag Dr Albert Bartens KG, 1998. – 416 p.
11. Семенов, Е. В. К расчету процесса массопереноса в системе «раствор+продукт» / Е. В. Семенов, А. А. Славянский, С. А. Макарова // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2017. – Т. 7, № 3 (22). – С. 161–168. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-3-161-168>.
12. Dahiya, O. Mathematical modeling and performance evaluation of A-pan crystallization system in a sugar industry / O. Dahiya, A. Kumar, M. Saini // *SN Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 1, № 4. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0348-0>.
13. Ekelhof, B. Complete model of the crystallization kinetics of sucrose in pure and impure solutions [Gesamtmodell der Kristallisationskinetik der Saccharose in reinen und unreinen Lösungen] / B. Ekelhof. – Berlin : Bartens, 1997. – 120 p. (In Germ.).
14. Gros, H. Continuous cooling crystallization from solution / H. Gros, T. Kilpio, J. Nurmi // *Powder Technology*. – 2001. – Vol. 121, № 1. – P. 106–115. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00382-5](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00382-5).
15. Heffels, S. K. Growth rate of small sucrose crystals at 70 °C / S. K. Heffels, E. J. Jong, D. J. Sinke // *Zuckerindustrie*. – 1987. – Vol. 112, № 6. – P. 511–518.
16. Intensification of cooling fluid process / A. A. Slavyanskiy, E. V. Semenov, B. S. Babakin // *Foods and Raw Materials*. – 2020. – Vol. 8, № 1. – P. 171–176. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-2020-1-171-176>.
17. Elahi, M. Investigations on optimisation of the cooling rate of cooling crystallisation of afterproduct massecuite during sucrose recovery: doc. thesis / Elahi Mohammad. – Berlin, 2004. – 135 p. (In Germ).
18. Грабка, Я. Процесс уваривания utfелей при заводке кристаллов специальной пастой / Я. Грабка // *Сахарная промышленность*. – 1987. – № 12. – С. 22–25.
19. Felix, E. P. A regression model for estimating sugar crystal size in a fed-batch vacuum evaporative Crystalliser / E. P. Felix, S. B. Alabi, A. M. Umo // *Chemical Engineering Transactions*. – 2019. – Vol. 75. – P. 553–558. <https://doi.org/10.3303/CET1975093>.
20. Hybrid modeling based on mechanistic and data-driven approaches for cane sugar crystallization / Y. Meng, S. Yu, J. Zhang [et al.] // *Journal of Food Engineering*. – 2019. – Vol. 257. – P. 44–55. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.026>.
21. Broadfoot, R. Why the emerging strong interest in vertical continuous pans? / R. Broadfoot, D. Rackemann, D. Moller // *Proceeding of the 40th Annual conference Australian society of sugar cane technologists*. – Mackay, 2018. – P. 512–525.
22. Modeling of the process of boiling sugar massecuite of the first product / A. Chochowski, A. Ladanyuk, R. Sokol [et al.] // *Annals of Warsaw University of Life Sciences*. – 2018. – № 71. – P. 89–98. <https://doi.org/10.22630/AAFE.2018.71.9>.
23. Sucrose crystallization: Modeling and evaluation of production responses to typical process fluctuations / B. J. C. de Castro, M. Marciniuk, M. Giuliatti [et al.] // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 36, № 3. – P. 1237–1253. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190363s20180240>.
24. Sanchez-Sanchez, K. B. Analysis of operating conditions for cane sugar batch crystallization based on MSZW coupled with mechanistic kinetic models / K. B. Sanchez-Sanchez, E. Bolanos-Reynoso, G. R. Urrea-Garcia // *Revista Mexicana de Ingenieria Quimica*. – 2017. – Vol. 16, № 3. – P. 1029–1052.
25. Rozsa, L. Crystal growth and crystallization control tactics in industrial sugar crystallizers. Part 1. Crystal growth / L. Rozsa, J. Rozsa, S. Kilpinen // *International Sugar Journal*. – 2016. – Vol. 118, № 1414.
26. On-line measurement of the real size and shape of crystals in stirred tank crystalliser using non-invasive stereo vision imaging / R. Zhang, C. Ma, J. Liu [et al.] // *Chemical Engineering Science*. – 2015. – Vol. 137. – P. 9–21. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.05.053>.
27. Modeling of sucrose crystallization kinetics: The influence of glucose and fructose / S. Ouiazzane, B. Messanaoki, S. Abderafi [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2008. – Vol. 310, № 15. – P. 3498–3503. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.04.042>.
28. Umo, A. M. Predictive model for post-seeding super-saturation of sugar massecuite in a fed-batch evaporative crystalliser / A. M. Umo, S. B. Alabi // *International Journal of Food Engineering*. – 2016. – Vol. 2, № 2. – P. 119–123. <https://doi.org/10.18178/ijfe.2.2.119-123>.
29. Umo, A. M. Advances in super-saturation measurement and estimation methods for sugar crystallization process / A. M. Umo, S. B. Alabi // *International Journal of Food Engineering*. – 2016. – Vol. 2, № 2. – P. 108–112. <https://doi.org/10.18178/ijfe.2.2.108-112>.
30. Myronchuk, V. Sucrose cooling crystallization modeling / V. Myronchuk, O. Yeshchenko, M. Samilyk // *Journal of Faculty of Food Engineering*. – 2013. – Vol. 12, № 2. – P. 109–114.

31. Modeling freezing process of high concentrated systems / E. Lopez-Quiroga, R. Wang, O. Gouseti [et al.] // IFAC-PapersOnLine. – 2015. – Vol. 48, № 1. – P. 749–754. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.05.140>.
32. Crystallisation in concentrated systems: A modeling approach / E. Lopez-Quiroga, R. Wang, O. Gouseti [et al.] // Food and Bioproducts Processing. – 2016. – Vol. 100. – P. 525–534. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.07.007>.
33. Короткая, Е. В. Моделирование кристаллизации влаги при замораживании бактериальных заквасок / Е. В. Короткая, И. А. Короткий, К. И. Васильев [и др.] // Техника и технология пищевых производств. – 2020. – Т. 50, № 2. – С. 252–260. DOI: <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-2-252-260>.
34. Madho, S. Nucleation induced by high frequency sound for the production of sugar refinery seed crystals: diss.... Master in Science in Engineering (Chemical): Madho Shaun. – Durban, 2016. – 119 p.
35. Жвирблянский, Ю. М. Кинетика кристаллизации сахарозы в нечистых сахарных растворах / Ю. М. Жвирблянский, А. К. Волобуева, Д. Р. Абрагам // Сахарная промышленность. – 1949. – № 1. – С. 10–15.
36. Поперека, И. К. Влияние содержания кристаллов в утфеле на скорость кристаллизации сахара при разных их размерах / И. К. Поперека, Ю. Д. Кот // Сахарная промышленность. – 1970. – № 1. – С. 25–27.
37. Требин, Л. И. Скорость растворения сахарозы / Л. И. Требин, В. Ф. Черненко, Ю. М. Журбицкий // Сахарная промышленность. – 1984. – № 4. – С. 24–26.
38. Simulation of solubility by the example of a sugar solution / D. V. Arapov, V. A. Kuritsyn, S. G. Tikhomirov [et al.] // Zuckerindustrie. – 2019. – Vol. 144, № 11. – P. 660–664. <https://doi.org/10.36961/si23792>.
39. Кулинченко, В. Р. Промышленная кристаллизация сахаристых веществ / В. Р. Кулинченко, В. Г. Мирончук. – Киев : НУПТ, 2012. – 426 с.
40. Modeling of aerosol coating of sugar crystals based on study of physical and chemical properties of stevioside solutions / S. M. Petrov, N. M. Podgornova, K. S. Petrov [et al.] // Journal of Food Engineering. – 2019. – Vol. 255. – P. 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.02.018>.
41. Schlumbach, K. The influence of the linear growth velocity on the properties of sucrose crystals produced from mixed syrups / K. Schlumbach, M. Schwenkler, E. Floter // Journal of Food Process Engineering. – 2018. – Vol. 41, № 4. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12678>.
42. Panfilov, V. A. Engineering of complex technological systems in the agroindustrial complex / V. A. Panfilov, S. P. Andreev // Foods and Raw Materials. – 2018. – Vol. 6, № 1. – P. 23–29. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-2018-1-23-29>.
43. Software-algorithmic complex for the synthesis of catalyst of ethylene acetoxylation process / D. V. Arapov, O. V. Karmanova, S. G. Tikhomirov [et al.] // 17th International Multidisciplinari Scientific GeoConference SGEM 17. – Albena, 2017. – P. 587–594. <https://doi.org/10.5593/sgem2017/21/S07.075>.

References

1. Crestani CE, Bernardo A, Costa CBB, Giulietti M. Experimental data and estimation of sucrose solubility in impure solutions. Journal of Food Engineering. 2018;218:14–23. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.08.023>.
2. Maria IZ. The mechanism of crystal growth in solution [Mecanismul cresteri cristalelor din solutie]. Physics Studies and Research [Studii si Cercetari de Fizica]. 1980;32(1):77–93. (In Rom.).
3. Poel PW, Schiweck H, Schwartz TK. Sugar technology: beet and cane sugar manufacture. Berlin: Verlag Dr Albert Bartens KG; 1998. 1120 p. <https://doi.org/10.36961/ST>.
4. Khvorova LS, Lukin ND, Baranova LV. Glucose nucleation in the presence of surface active agents. Foods and Raw Materials. 2018;6(1):219–229. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-2018-1-219-229>.
5. Petrov SM, Arapov DV, Kuritsyn VA. Veroyatnostnaya model' vklucheniya nesakharov v rastushchie kristally sakhara [Probabilistic model of the inclusion of non-sugars in growing sugar crystals]. Sugar. 2011;(8):34–38. (In Russ.).
6. Mantovani G. Growth and morphology of the sucrose crystal. International Sugar Journal. 1991;93(1106):23–27.
7. Schlumbach K, Scharfe M, Floter E. Effect of quality and origin of technical sucrose solutions on the inclusion of colourants into the sugar crystal matrix. Journal of the Science of Food and Agriculture. 2018;98(8):2953–2963. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8792>.
8. Arapov DV, Kuritsyn VA. Optimization of a temperature mode of a vertical crystallizer in sugar-beef manufacture. Mechatronics, Automation, Control. 2008;(12):31–36. (In Russ.).
9. Mullin JW. Crystallization. Oxford: Butterworth – Heinemann; 2001. 600 p.
10. Bubnik Z, Kadlec P, Urban D, Bruhns M. Sugar technology manual. Berlin: Verlag Dr Albert Bartens KG; 1998. 416 p.
11. Semenov EV, Slavyanskiy AA, Makarova SA. For the calculation process of mass transfer in the “solution + product”. Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2017;7(3)(22):161–168. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2017-7-3-161-168>.
12. Dahiya O, Kumar A, Saini M. Mathematical modeling and performance evaluation of A-pan crystallization system in a sugar industry. SN Applied Sciences. 2019;1(4). <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0348-0>.

13. Ekelhof B. Complete model of the crystallization kinetics of sucrose in pure and impure solutions [Gesamtmodell der Kristallisationskinetik der Saccharose in reinen und unreinen Lösungen]. Berlin: Bartens; 1997. 120 p. (In Germ.).
14. Gros H, Kilpio T, Nurmi J. Continuous cooling crystallization from solution. *Powder Technology*. 2001;121(1):106–115. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00382-5](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00382-5).
15. Heffels SK, Jong EJ, Sinke DJ. Growth rate of small sucrose crystals at 70°C. *Zuckerindustrie*. 1987;112(6):511–518.
16. Slavyanskiy AA, Semenov EV, Babakin BS, Lebedeva NN. Intensification of cooling fluid process. 2020;8(1):171–176. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-2020-1-171-176>.
17. Elahi M. Investigations on optimisation of the cooling rate of cooling crystallisation of afterproduct massecuite during sucrose recovery. Doc. thesis. Berlin: Technische Universität Berlin; 2004. 135 p.
18. Grabka Ya. Protsess uvarivaniya utfeley pri zavodke kristallov spetsial'noy pastoy [Boiling the fill mass during the filling of crystals with a specialized paste]. *Sakharnaya promyshlennost'* [Sugar Industry]. 1987;(12):22–25. (In Russ.).
19. Felix EP, Alabi SB, Umo AM. A regression model for estimating sugar crystal size in a fed-batch vacuum evaporative Crystalliser. *Chemical Engineering Transactions*. 2019;75:553–558. <https://doi.org/10.3303/CET1975093>.
20. Meng Y, Yu S, Zhang J, Qin J, Dong Z, Lu G, et al. Hybrid modeling based on mechanistic and data-driven approaches for cane sugar crystallization. *Journal of Food Engineering*. 2019;257:44–55. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.026>.
21. Broadfoot R, Rackemann D, Moller D. Why the emerging strong interest in vertical continuous pans? Proceeding of the 40th Annual conference Australian society of sugar cane technologists; 2018; Mackay. Mackay: Australian Society of Sugar Cane Technologists; 2018. p. 512–525.
22. Chochowski A, Ladanyuk A, Sokol R, Reshetiuk V, Smityuh Ya, Yeshchenko O. Modeling of the process of boiling sugar massecuite of the first product. *Annals of Warsaw University of Life Sciences*. 2018;(71):89–98. <https://doi.org/10.22630/AAFE.2018.71.9>.
23. De Castro BJC, Marciniuk M, Giuliatti M, Bernardo A. Sucrose crystallization: Modeling and evaluation of production responses to typical process fluctuations. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2019;36(3):1237–1253. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190363s20180240>.
24. Sanchez-Sanchez KB, Bolanos-Reynoso E, Urrea-Garcia GR. Analysis of operating conditions for cane sugar batch crystallization based on MSZW coupled with mechanistic kinetic models. *Revista Mexicana de Ingenieria Quimica*. 2017;16(3):1029–1052.
25. Rozsa L, Rozsa J, Kilpinen S. Crystal growth and crystallization control tactics in industrial sugar crystallizers. Part 1. Crystal growth. *International Sugar Journal*. 2016;118(1414).
26. Zhang R, Ma C, Liu J, Wang XZ. On-line measurement of the real size and shape of crystals in stirred tank crystalliser using non-invasive stereo vision imaging. *Chemical Engineering Science*. 2015;137:9–21. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.05.053>.
27. Ouiazzane S, Messanaoki B, Abderafi S, Wouters J, Bounahmidi T. Modeling of sucrose crystallization kinetics: The influence of glucose and fructose. *Journal of Crystal Growth*. 2008;310(15):3498–3503. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.04.042>.
28. Umo AM, Alabi SB. Predictive model for post-seeding super-saturation of sugar massecuite in a fed-batch evaporative crystalliser. *International Journal of Food Engineering*. 2016;2(2):119–123. <https://doi.org/10.18178/ijfe.2.2.119-123>.
29. Umo AM, Alabi SB. Advances in super-saturation measurement and estimation methods for sugar crystallization process. *International Journal of Food Engineering*. 2016;2(2):108–112. <https://doi.org/10.18178/ijfe.2.2.108-112>.
30. Myronchuk V, Yeshchenko O, Samilyk M. Sucrose cooling crystallization modeling. *Journal of Faculty of Food Engineering*. 2013;12(2):109–114.
31. Lopez-Quiroga E, Wang R, Gouseti O, Fryer PJ, Bakalis S. Modeling freezing process of high concentrated systems. *IFAC-PapersOnLine*. 2015;48(1):749–754. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.05.140>.
32. Lopez-Quiroga E, Wang R, Gouseti O, Fryer PJ, Bakalis S. Crystallisation in concentrated systems: A modeling approach. *Food and Bioproducts Processing*. 2016;100:525–534. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2016.07.007>.
33. Korotkaya EV, Korotkiy IA, Vasiliev KI, Ostroumov LA. Modeling of moisture crystallization of bacterial starter cultures during freezing. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2020;50(2):252–260. (In Russ.). <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2020-2-252-260>.
34. Madho S. Nucleation induced by high frequency sound for the production of sugar refinery seed crystals. Master in Science in Engineering (Chemical) diss. Durban: University of KwaZulu-Natal; 2016. 119 p.
35. Zhvirblyanskiy YuM, Volobueva AK, Abragam DR. Kinetika kristallizatsii sakharozy v nechistyykh sakharnyykh rastvorakh [Kinetics of sucrose crystallization of impure sugar solutions]. *Sakharnaya promyshlennost'* [Sugar Industry]. 1949;(1):10–15. (In Russ.).
36. Popereka IK, Kot YuD. Vliyanie sodержaniya kristallov v utfele na skorost' kristallizatsii sakhara pri raznykh ikh razmerakh [Effect of the content of crystals in the fill mass on the sugar crystallization rate at different sizes]. *Sakharnaya promyshlennost'* [Sugar Industry]. 1970;(1):25–27. (In Russ.).

37. Trebin LI, Chernenko VF, Zhurbitskiy YuM. Skorost' rastvoreniya sakharozy [Dissolution rate of sucrose]. Sakharnaya promyshlennost' [Sugar Industry]. 1984;(4):24–26. (In Russ.).
38. Arapov DV, Kuritsyn VA, Tikhomirov SG, Denisenko VV. Simulation of solubility by the example of a sugar solution. Zuckerindustrie. 2019;144(11):660–664. <https://doi.org/10.36961/si23792>.
39. Kulinchenko VR, Mironchuk VG. Promyshlennaya kristallizatsiya sakharistykh veshchestv [Industrial crystallization of sugary substances]. Kiev: NUFT; 2012. 426 p. (In Russ.).
40. Petrov SM, Podgornova NM, Petrov KS, Ryazhskih VI. Modeling of aerosol coating of sugar crystals based on study of physical and chemical properties of stevioside solutions. Journal of Food Engineering. 2019;255:61–68. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.02.018>.
41. Schlumbach K, Schwenkler M, Floter E. The influence of the linear growth velocity on the properties of sucrose crystals produced from mixed syrups. Journal of Food Process Engineering. 2018;41(4). <https://doi.org/10.1111/jfpe.12678>.
42. Panfilov VA, Andreev SP. Engineering of complex technological systems in the agroindustrial complex. Foods and Raw Materials. 2018;6(1):23–29. <https://doi.org/10.21603/2308-4057-2018-1-23-29>.
43. Arapov DV, Karmanova OV, Tikhomirov SG, Denisenko VV. Software-algorithmic complex for the synthesis of catalyst of ethylene acetoxylation process. 17th International Multidisciplinari Scientific GeoConference SGEM 17; 2017; Albena. Albena: STEF92 Technology; 2017. p. 587–594. <https://doi.org/10.5593/sgem2017/21/S07.075>.