

УДК 53.072.001.57

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ АЭРОЗОЛЯ ВОДНОГО РАСТВОРА

Д.Д. ВАСИЛЬЕВ

Закрытое акционерное общество “Конмет Инкорпорейтед”, Москва

Известные модели, используемые для описания кристаллизации из испаряющейся жидкой дисперсной фазы аэрозоля раствора, отражают только одну из сторон таких процессов — либо испарение растворителя (воды), либо рост кристаллов растворенного вещества. Взаимосвязь этих процессов возможно учитывать с помощью уравнений материального баланса по растворителю и растворенному веществу. При этом предполагается, что механизмы обменных процессов известны. Тогда получается модель, которая позволяет одновременно рассчитывать влажность воздуха, концентрацию растворенного вещества, размеры кристалла и капли в любой момент времени. Применение модели проиллюстрировано на примере расчета динамики испарения капли раствора поваренной соли. Вычислены времена зарождения кристалла и полного испарения растворителя при заданных начальных условиях.

Основой некоторых нанотехнологических процессов, таких как распылительная сушка тонкодисперсных материалов, микрокапсулирование и других является кристаллизация из испаряющейся жидкой дисперсной фазы аэрозоля раствора. Анализ литературы показывает, что используемые в физике природных [1 – 5] и техногенных аэрозолей [6 – 9] математические модели, отражают только одну из сторон таких процессов — испарение капель [1 – 4, 6 – 8] или рост кристаллов [4, 5]. В то же время использование модели, учитывающей обе стороны явления, а также влияние параметров среды (температуры, давления, влажности и т. д.), в которой они протекают, позволило бы уже на этапе предварительного исследования прогнозировать ход и результаты процесса и в зависимости от этого находить эффективные технические решения. Разработка такой модели и ее демонстрация является целью настоящей работы.

С учетом сложности реальных процессов для создания математической модели были приняты следующие допущения:

- все капли имеют одинаковые размеры и шарообразную форму,
- относительные скорости движения капель в окружающей среде принимаются одинаковыми,
- контактные взаимодействия между каплями (упругие соударения, дробления, слияния) отсутствуют,
- в каждой капле, при ее испарении, происходит нуклеация только одного кристалла, форма которого близка к шарообразной,
- распределение капель по объему гипотетического аппарата (в дальнейшем — аппарата), в котором осуществляется процесс, считается равномерным,
- взаимодействия капель со стенками аппарата не учитываются,

- распределения параметров воздуха (t, φ) по объему, в котором осуществляется процесс, и температуры по радиусу капель — равномерные.

Остановимся более подробно на первых четырех допущениях.

В реальных аэрозолях (даже узкодисперсных) флуктуации размеров капель приводят к разнице в скоростях их испарения, и, в конечном счете, к зависимости от времени функции распределения капель по размерам. Поэтому допущение одинаковых размеров всех капель, поступающих в аппарат, ограничивает область применения модели узкодисперсными аэрозолями. На область более широкодисперсных аэрозолей модель можно будет распространить, если к предлагаемым уравнениям добавить функцию распределения капель по радиусам. Подобным образом можно использовать функции распределения и по другим параметрам (например, скоростям). Однако подобное рассмотрение проблемы выходит за рамки статьи, и в дальнейшем мы ограничимся конкретными значениями, которые можно рассматривать относящимися к узкой фракции широкодисперсного аэрозоля или как экспериментально измеряемые среднестатистические величины. В частности, речь может идти о случае, когда капли испаряются полностью слишком быстро для того, чтобы успеть зафиксировать существенное изменение функции распределения капель по размерам.

Допущение отсутствия контактных взаимодействий справедливо для случая, когда размеры капель существенно меньше, чем расстояния между ними в аппарате и размеры самого аппарата. Иначе говоря, концентрация капель и их размеры должны быть, по возможности, как можно меньше. Простейшее выражение для количества бинарных (как наиболее вероятных) столкновений за единицу времени (секунду) [10] имеет вид

$$z = 4\pi w r^2 N. \quad (1)$$

Следовательно, отсутствие столкновений за измеряемый промежуток времени τ означает, что

$$z\tau < 1. \quad (2)$$

Таким образом, формулы (1) и (2) определяют границы применения модели. Отметим, что здесь, как и в случае распределения капель по размерам, процесс может протекать настолько быстро, что зафиксировать контактные взаимодействия капель не удастся. Кроме того, если количество капель намного превышает величину правой части неравенства (2), то даже если оно не соблюдается, незначительное число столкновений не окажет заметного влияния на ход процесса в целом.

Что касается формы и количества кристаллов, растущих при высыхании капель, то даже в случае нарушения допущения шарообразности единственного растущего кристалла речь может идти об эквивалентном радиусе, вычисленном из общего объема образующейся твердой фазы по формуле, обратной формуле объема шара

$$r' = \sqrt[3]{3V'/4\pi},$$

независимо от реального количества и формы твердых частиц.

Движущей силой процесса является разность концентрации паров растворителя в воздухе вблизи поверхности капли (абсолютная влажность) и, с учетом сделанных допущений, усредненной по объему аппарата концентрации паров (в дальнейшем — влажность)

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{\beta(C_n - C)}{2}, \quad (3)$$

где

$$\beta = \frac{D}{2r} \text{Sh}, \quad (4)$$

$$D = 0,22 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T - 273}{273} + 1 \right)^{1,5} \quad [11]. \quad (5)$$

Моделирование процессов переноса тепла, массы и импульса между каплями и несущей средой представляет собой отдельную задачу. Здесь же мы воспользуемся уже известным соотношением

$$\text{Sh} = 2 + 0,552 \text{Re}^{0,5} \text{Sc}^{0,33}, \quad (6)$$

в котором

$$\text{Re} = 2rw/v, \quad (7)$$

$$\text{Sc} = v/D. \quad (8)$$

Выражения, аналогичные (6), применяются для расчета величины Sh при ламинарном режиме движения паровой пленки ($\text{Re} < 150$) [12 – 15],

В выражении (3)

$$C = \frac{\varphi P_{\text{н}}}{P}, \quad (9)$$

$$C_{\text{н}} = \frac{p \exp(2\sigma V_m / rRT)}{P}, \quad (10)$$

где, согласно закону Рауля,

$$p = (1 - x') p_{\text{н}}, \quad (11)$$

а объемная и мольная доли растворенного вещества связаны между собой как

$$x' = C' \frac{V'_m}{V_m}. \quad (12)$$

В процессе испарения размер капли уменьшается. При этом концентрация растворенного вещества (в дальнейшем — концентрация) в ней растет, пока не достигнет максимального значения — растворимости. До этого момента материальный баланс по растворенному веществу

$$V_0 C'_0 = V C', \quad (13)$$

откуда

$$C' = r_0^3 / r^3 C'_0. \quad (14)$$

После того, как концентрация достигает значения растворимости, происходит зарождение кристалла (в дальнейшем — зарождение). При этом уравнение материального баланса принимает вид

$$V_0 C'_0 = V' + (V - V') C'_{\text{н}}, \quad (15)$$

откуда можно найти размеры образующегося кристалла:

$$V' = \frac{V_0 C'_0 - V C'_{\text{н}}}{1 - C'_{\text{н}}}, \quad (16)$$

$$r' = \sqrt[3]{\frac{r_0^3 C'_0 - r'^3 C'_H}{1 - C'_H}}. \quad (17)$$

Подставляя (14) в (17), получаем

$$r' = r_0 \sqrt[3]{C'_0 \frac{1 - C'_H / C'_H}{1 - C'_H}}. \quad (18)$$

В процессе дальнейшего испарения объем жидкой фазы ($V - V'$) уменьшается, и, в конце концов, до полного высыхания (в дальнейшем — высыхание)

$$r = r' = r_H = r'_H. \quad (19)$$

Можно подставить r'_H вместо r и r' в (17) и получить

$$r'_H = \sqrt[3]{\frac{r_0^3 C'_0 - (r'_H)^3 C'_H}{1 - C'_H}},$$

откуда

$$(r'_H)^3 (1 - C'_H) = r_0^3 C'_0 - (r'_H)^3 C'_H,$$

$$r'_H = r_0 \sqrt[3]{C'_0}. \quad (20)$$

В качестве примера были решены уравнения (3) – (19), (20) для испаряющейся капли раствора поваренной соли. Значения физико-химических свойств, приведенные в таблице, были получены интерполяцией данных, приведенных в [16]. Для раствора эти значения определялись по аддитивности.

Результаты моделирования приведены на рисунке, на котором видно, что при данных условиях (см. табл.) зарождение одновременно с насыщением раствора и высыхание происходят соответственно через 2,70 и 5,06 с после начала процесса.

Оценим число столкновений частиц в единице объема аппарата за рассчитанное по модели время. Для этого подставим в формулы (1) и (2) значения скорости, радиуса и концентрации капель (из табл.), а также времени, рассчитанного по мо-

Значения величин, используемых при моделировании

Величина	Значение
C'_0	0,05
N	1000
P	$101,3 \cdot 10^3$
T	303
V_m	$2 \cdot 10^{-5}$
V'_m	$2,7 \cdot 10^{-5}$
P_H	$4,27 \cdot 10^3$
r_0	$2,5 \cdot 10^{-3}$
w	0,75
v	$1,85 \cdot 10^{-2}$
σ	110
φ	0,4

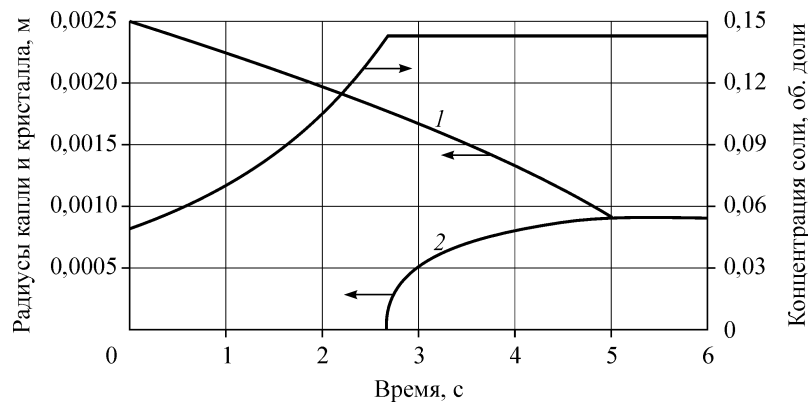


Рис. Зависимости радиусов капли 1, кристалла 2 и концентрации соли от времени. Условия проведения процесса (см. табл.).

дели. Очевидно, что в нашем случае будет выполняться неравенство (2), т. е. выбранные нами значения вписываются в рамки применимости модели.

При этом, поскольку со временем радиус капель уменьшается, вероятность их столкновения также уменьшается со временем. Поэтому более вероятны столкновения капель вблизи места впрыскивания аэрозоля в аппарат, и это следует учитывать в процессе его конструирования.

Таким образом, при известных механизмах обменных процессов, динамику роста кристалла в испаряющейся капле раствора можно вычислить, решая уравнения материального баланса по растворителю и растворенному веществу.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A — относительная влажность над насыщенным раствором, мол. доли,	V'_m — мольный объем растворенного вещества, м ³ /моль,
C — концентрация, об. доли,	p — давление пара растворителя, Па,
D — коэффициент диффузии паров растворителя в воздухе, м ² /с,	r — радиус, м,
N — концентрация капель, м ⁻³ ,	w — скорость движения капель, м/с,
P — давление воздуха в камере, Па,	x' — концентрация растворенного вещества, мол. доли,
R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль×К),	z — число бинарных столкновений частиц (капель) за секунду, с ⁻¹ ,
Re — критерий Рейнольдса,	β — коэффициент массоотдачи между каплей и воздухом, м/с,
Sc — критерий Шмидта,	ν — кинематическая вязкость воздуха, сПз,
Sh — критерий Шервуда,	σ — поверхностное натяжение, дин/см,
T — температура, К,	τ — время, с,
V — объем, м ³ ,	φ — относительная влажность, мол. доли.
V_m — мольный объем раствора, м ³ /моль,	

ИНДЕКСЫ

n — насыщенный,
 0 — начальное значение,

$/$ — твердая фаза или растворенное вещество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Довгалюк Ю.А., Ивлев Л.С. Физика водных и других атмосферных аэрозолей. — Л.: Изд. ЛГУ, 1977.
2. Матвеев А.Н. Основы общей метеорологии. — Л.: Гидрометеиздат, 1955.
3. Качурин Л.Г. Физические основы воздействия на атмосферные процессы. — Л.: Гидрометеиздат, 1978.

4. Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. — М.: Изд. АН СССР, 1958.
5. Мазин И.П., Шметер С.М. Облака. Строение и физика образования. — Л.: Гидрометеиздат, 1983.
6. Долинский А.А., Малецкая К.Д., Шморгул В.В. Кинетика и технология сушки распылением. — Киев: Наукова думка, 1987.
7. Лыков М.В. Сушка распылением. — М.: Пищепромиздат, 1955.
8. Лыков М.В., Леончик Б.И. Распылительные сушилки. Основы теории и расчет. — М.: Машиностроение, 1966.
9. Колесник В.В., Орлов В.Н., Зеленцов В.В., Гермашев А.И. Математическое моделирование процесса охлаждения воды в градирнях с распылительными форсунками // Химическая промышленность. — 2001. — № 3. — С. 51–56.
10. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. — М.: Metallургия, 2001. — 340 с.
11. Плановский А.Н., Рамм В.М., Каган С.З. Процессы и аппараты химической технологии. — М.: Химия, 1966.
12. Пажо Д.Г., Галустов В.С. Основы техники распыливания жидкостей. — М.: Химия, 1984. — 107 с.
13. Монодиспергирование вещества. Принципы и применение / Под ред. чл.-корр. АН СССР В.А. Григорьева. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — С. 195–205.
14. Горбис З.Р., Календерьян В.А. Теплообменники с проточными дисперсными теплоносителями. — М.: Энергия, 1975. — С. 148–158.
15. Забродский С.С. Гидродинамика и теплообмен в псевдооживленном слое. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. — 263 с.
16. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1977. — 376 с.

Статья поступила в редакцию 11 мая 2005 г.