

**МАССОВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ  
С УЧЕТОМ ПУЛЬСАЦИЙ СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ**

*А. И. Мошинский, М. И. Сибирёв*

*(Ленинград)*

1. При математическом описании процессов массовой кристаллизации веществ из растворов и газовой фазы в настоящее время широко используются методы механики многофазных гетерогенных систем [1—4]. Методом пространственного осреднения [4] было получено уравнение для функции распределения кристаллов по размерам. При этом одной из важнейших характеристик массовой кристаллизации является скорость роста кристаллов  $v$ , которая зависит от гидродинамической обстановки в реакторе, размера кристаллов  $r$  и пересыщения несущей фазы  $s$ . Наибольшее распространение на практике получили три закона роста кристаллов: кинетический режим, в котором скорость  $v$  является функцией только пересыщения,  $v = \psi(s)$ ; диффузионный режим, в котором  $v = \psi(s)/r$ , и режим роста  $v = (a + br)\psi(s)$  ( $a, b$  — постоянные) [4—6]. Экспериментальное изучение роста закрепленных кристаллов в пересыщенном растворе показало, что скорость их роста сильно колеблется около среднего значения [7]. Флуктуации скорости роста учитываются введением диффузионного слагаемого в уравнение для плотности функции распределения частиц по размерам  $f(t, r)$  [4—6]:

$$(1.1) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial (vf)}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \left( D_r \frac{\partial f}{\partial r} \right),$$

где  $t$  — время;  $D_r$  — коэффициент пульсаций скорости роста частиц. Уравнение (1.1) должно быть дополнено начальными и граничными условиями

$$(1.2) \quad f|_{t=0} = B(r);$$

$$(1.3) \quad -D_r \frac{\partial f}{\partial r} + vf|_{r=r_0} = J, \quad f|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0,$$

которые определяют начальное распределение кристаллов по размерам  $B(r)$  и интенсивность образования новых центров кристаллизации  $J$ . Ввиду малости размера зародышей  $r_0$  будем полагать  $r_0 = 0$ . Отметим, что в [4—6] нуклеация описывается объемным источником в виде  $\delta$ -функции Дирака в исходном уравнении, что, по существу, эквивалентно граничному условию (1.3).

Распространенным подходом к решению подобных задач является переход к моментным уравнениям [5, 6, 8], тем более, что часто наибольший интерес для практики представляют именно интегральные характеристики функции  $f(t, r)$ , описывающие во времени изменение среднего размера, поверхности и массы кристаллов. Однако непосредственное применение моментного подхода к уравнению (1.1) при постоянном значении коэффициента  $D_r$  требует определения неизвестного значения  $f(t, 0)$ . При моментном переходе в [6], по-видимому, полагалось  $f(t, 0) = 0$  дополнительно к двум естественным граничным условиям (1.3). Избежать этой особенности можно следующим образом.

2. Сведем уравнение (1.1) при условиях (1.2), (1.3) к системе интегральных и дифференциальных уравнений, обобщающих известные соотношения Годеса [8]. Будем предполагать, что кристаллы растут в кинетическом режиме и что  $D_r := \text{const} \neq 0$ . Выполним в задаче (1.1)—(1.3) замену

$$(2.1) \quad \tau = D_r t, \quad \varphi(s) = \psi(s)/D_r, \quad J_1 = J/D_r$$

и применив к ней преобразование Фурье с ядром  $\exp(ivr)$ , найдем

$$(2.2) \quad dz/d\tau + v^2 z - iv\varphi z = J_1 + ivf(\tau, 0);$$

$$(2.3) \quad z|_{\tau=0} = \int_0^{\infty} B(r) \exp(ivr) dr \equiv B_1,$$

где

$$z = \int_0^{\infty} f(\tau, r) \exp(ivr) dr, \quad i = \sqrt{-1}.$$

Решение уравнения (2.2) с условием (2.3) имеет вид

$$(2.4) \quad z = \left\{ B_1 + \int_0^{\tau} (J_1 + ivf(\tau, 0)) \exp[v^2 \xi - ivl(\xi)] d\xi \right\} \exp[ivl(\tau) - v^2 \tau],$$

где функция  $l$  задается уравнением и начальным условием

$$(2.5) \quad dl/d\tau = \varphi(s), \quad l(0) = 0.$$

Легко видеть, что функция  $f$  определяется формулой

$$(2.6) \quad f = \frac{1}{\pi} \operatorname{Real} \int_0^{\infty} z \exp(-ivr) dv.$$

Проинтегрировав (2.6) с учетом (2.4), получим выражение для функции распределения

$$(2.7) \quad f(\tau, r) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \int_0^{\infty} B(\xi) \exp\{-[l(\tau) + \xi - r]^2/4\tau\} d\xi + \\ + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\tau} \frac{J_1[s(\xi)]}{\sqrt{\tau - \xi}} \exp\left\{-\frac{[l(\tau) - l(\xi) - r]^2}{4(\tau - \xi)}\right\} d\xi - \\ - \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^{\tau} f(\xi, 0) \frac{[l(\tau) - l(\xi) - r]}{(\tau - \xi)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{[l(\tau) - l(\xi) - r]^2}{4(\tau - \xi)}\right\} d\xi.$$

Устремляя  $r$  к нулю в (2.7), получим уравнение для определения  $f(\tau, 0)$ :

$$(2.8) \quad f(\tau, 0) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\tau}} \int_0^{\infty} B(\xi) \exp\{-[l(\tau) + \xi]^2/4\tau\} d\xi + \\ + \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^{\tau} \frac{J_1[s(\xi)]}{\sqrt{\tau - \xi}} \exp\left\{-\frac{[l(\tau) - l(\xi)]^2}{4(\tau - \xi)}\right\} d\xi - \\ - \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \int_0^{\tau} f(\xi, 0) \frac{[l(\tau) - l(\xi)]}{(\tau - \xi)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{[l(\tau) - l(\xi)]^2}{4(\tau - \xi)}\right\} d\xi.$$

Вычислив третий начальный момент  $M_3$  функции  $f$ , определяющий массу частиц и связанный с пересыщением  $s$  соотношением

$$(2.9) \quad s = q(Q - M_3)$$

( $q$  и  $Q$  — постоянные), получим уравнение

$$(2.10) \quad M_3 = \int_0^{\infty} fr^3 dr = \int_0^{\tau} J_1(s) \{ [l(\tau) - l(\xi)]^3 - \\ - 6[l(\tau) - l(\xi)](\xi - \tau) \} d\xi + 3 \int_0^{\tau} f(\xi, 0) \{ [l(\tau) - \\ - l(\xi)]^2 - 2(\xi - \tau) \} d\xi + \int_0^{\infty} B(r) \{ 6\tau[l(\tau) - r] + [l(\tau) - r]^3 \} dr.$$

Таким образом, неизвестные функции  $f(\tau, 0)$ ,  $M_3(\tau)$ ,  $l(\tau)$  определяются из решения системы уравнений (2.5), (2.8)—(2.10). После решения этой

системы искомая функция  $f$  находится из соотношения (2.7). Если в уравнениях (2.5), (2.8)–(2.10) перейти к пределу при  $D_\tau \rightarrow 0$ , то получим известные соотношения [8].

Найти аналитическое решение системы (2.5), (2.8)–(2.10) в общем случае весьма затруднительно. Тем не менее уравнение (1.1) допускает широкий набор точных решений, которых может оказаться достаточно, чтобы получить приближенное решение практических задач.

3. Будем искать решение уравнения (1.1) в виде

$$(3.1) \quad f_i = \sum_{\tau=0}^{\infty} Q_i(\tau) \exp(-\lambda_i \tau), \quad \lambda_i = [\text{const}] > 0.$$

Подставляя выражение (3.1) в (1.1) и приравнявая нулю функции, зависящие от  $\tau$  при каждом множителе  $\exp(-\lambda_i \tau)$ , получим

$$(3.2) \quad \frac{dQ_i}{d\tau} - [\lambda_i \varphi(s) + \lambda_i^2] Q_i = 0, \quad i = 1, 2, \dots$$

Вычислим третий момент функции  $f$ :

$$(3.3) \quad M_3 = \sum_{i=1}^{\infty} Q_i(\tau) \int_0^{\infty} r^3 \exp(-\lambda_i r) dr = 6 \sum_{i=1}^{\infty} Q_i / \lambda_i^4.$$

Выделим из системы (3.2) какое-нибудь одно уравнение, например первое, и запишем ее в виде

$$(3.4) \quad \frac{\lambda_1}{Q_1} \frac{dQ_i}{d\tau} - \frac{\lambda_i}{Q_1} \frac{dQ_1}{d\tau} = \lambda_1 \lambda_i (\lambda_i - \lambda_1).$$

Проинтегрировав систему (3.4), найдем

$$(3.5) \quad Q_i^{\lambda_1} = C_i Q_1^{\lambda_i} \exp[\lambda_i \lambda_1 (\lambda_i - \lambda_1) \tau],$$

где  $C_i$  — постоянные интегрирования. Таким образом, определена связь всех функций  $Q_i$  с единственной функцией  $Q_1$ . С учетом (3.5) выражение (3.3) примет вид

$$(3.6) \quad M_3 = 6 \sum_{i=1}^{\infty} C_i^{1/\lambda_i} Q_i^{\lambda_i/\lambda_1} \exp[\lambda_i \tau (\lambda_i - \lambda_1)] / \lambda_i^4.$$

Подставляя (3.6) в (2.9), определим зависимость  $s(Q_1)$ . Проинтегрировав первое уравнение системы (3.2), найдем

$$(3.7) \quad \tau = \int \{ \lambda_1 \varphi[s(Q_1)] + \lambda_1^2 \}^{-1} Q_1^{-1} dQ_1.$$

Соотношения (3.7), (3.5) определяют искомые функции  $Q_i$  в разложении (3.1).

Решения вида (3.1) можно использовать в качестве тестовых при реализации различных численных и приближенных алгоритмов решения задач, не входящих в семейство (3.1). Кроме того, используя несколько функций из набора (3.1) и варьируя постоянными  $\lambda_i$  и  $Q_i$ , можно аппроксимировать начальные и граничные условия и тем самым получать приближенные решения более сложных задач. Заметим, что, кроме дискретных слагаемых вида  $Q_i(\tau) \exp(-\lambda_i \tau)$ , можно использовать и непрерывное распределение вида  $\int_a^b \exp(-\lambda r) Q_\lambda(\tau) d\lambda$ . Однако если речь идет об аппроксимации точного решения, то в силу того, что функция  $B(r)$  практически отлична от нуля лишь на конечном интервале, дискретных слагаемых будет вполне достаточно.

Уравнения (3.2) показывают, что если в начальный момент времени  $Q_i > 0$ , то в дальнейшем  $Q_i$  будет возрастать, и стационарное решение задачи (при  $\tau \rightarrow \infty$ ) возможно, если функция  $\varphi(s)$  станет отрицательной, т. е. в конечной стадии процесса кристаллы будут расти только за счет

пульсаций скорости роста и будут растворяться за счет конвективного слагаемого в (1.1). Концентрация несущей фазы станет меньше равновесной, т. е. пересыщение будет отрицательным.

Механизм зависимости  $D_r$  от параметров процесса изучен слабо. В [6] коэффициент  $D_r$  связывают с интенсивностью турбулентного перемешивания в аппаратах, а в [5] принимается зависимость  $D_r = D_0 r \varphi(s)$ . Последняя формула приводит к нулевому значению коэффициента  $D_r$  при нулевом пересыщении, и, следовательно, в пределе  $\tau \rightarrow \infty$  не возникает перехода к отрицательным пересыщениям. Постоянное значение  $D_r$  по-видимому, не может служить хорошим приближением в течение всего процесса и нуждается в коррекции при  $s \rightarrow 0$ .

4. В связи со сказанным рассмотрим процесс массовой кристаллизации, приняв аналогично [5]

$$(4.1) \quad [D_r = D_0 r \varphi(s), v(s, r) = (a + br)\varphi(s).$$

При этом уравнение (1.1) и дополнительные условия (1.2), (1.3) с учетом (2.5) примут вид

$$(4.2) \quad \frac{\partial f}{\partial l} + \frac{\partial}{\partial r} [(a + br) f] = D_0 \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial f}{\partial r} \right);$$

$$(4.3) \quad f(0, r) = B(r);$$

$$(4.4) \quad f|_{r=0} = F(s)/a, f|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0,$$

где  $F(s) = J(s)/\varphi(s)$  — функция пересыщения. Для полной постановки задачи необходимо определить зависимость  $s(l)$ , которая связывает функцию  $F$  с переменной  $l$ . Для определения этой зависимости перейдем от уравнения (4.2) к системе обыкновенных дифференциальных уравнений

$$(4.5) \quad dM_0/dl = F[s(M_3)], dM_n/dl - nbM_n = n(a + nD_0)M_{n-1},$$

где  $M_n = \int_0^\infty r^n f dr$ ,  $n = 0, 1, 2, 3$ . Система (4.5) замыкается соотношением (2.9).

При условии линейной зависимости  $F(M_3)$  система (4.5) будет линейной и легко решаемой обычными методами. На практике часто можно линеаризовать функцию  $F$  двумя-тремя участками и получить решение на каждом выделенном участке. В [8] при  $D_0 = 0$ ,  $b = 0$  такое построение фактически было проделано. В результате решения системы (4.5) определим зависимость  $s(l)$ , которая после подстановки в граничное условие (4.4) дает искомое соотношение  $F[s(l)]$ , и задача (4.2)–(4.4) становится полностью поставленной.

Выполним в (4.2)–(4.4) замену

$$(4.6) \quad h = bl, \alpha = a/D_0, x = br/D_0, g = f \exp h.$$

С учетом (4.6) задача (4.2)–(4.4) примет вид

$$(4.7) \quad \partial g / \partial h = x \partial^2 g / \partial x^2 + (1 - \alpha - x) \partial g / \partial x;$$

$$(4.8) \quad g|_{h=0} = B^*(x);$$

$$(4.9) \quad g|_{x=0} = F(h) \exp h/a, g|_{x \rightarrow \infty} \rightarrow 0.$$

Будем искать решение уравнения (4.7) в виде  $g = g_1 + g_2$ , где  $g_1$  — частное решение уравнения (4.7), удовлетворяющее условию (4.8). Замечая, что уравнение (4.7) имеет набор частных решений вида

$$L_k^{-\alpha}(x) \exp(-kh), \quad k = 0, 1, 2, \dots,$$

где  $L_k^{-\alpha}$  — полиномы Лагерра, будем искать функцию  $g_1$  в виде ряда

$$(4.10) \quad g_1 = \sum_{k=0}^{\infty} A_k L_k^{-\alpha}(x) \exp(-kh).$$

Определив в (4.10) коэффициенты  $A_k$  разложением функции  $B^*(x)$  в ряд

по полиномам  $L_k^{-\alpha}$ , получим

$$(4.11) \quad g_1 = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k! L_k^{-\alpha}(x) \exp(-kh)}{\Gamma(k - \alpha + 1)} \int_0^{\infty} \xi^{-\alpha} B^*(\xi) \exp(-\xi) L_k^{-\alpha}(\xi) d\xi,$$

$\Gamma$  — гамма-функция. Заменяя в (4.11) порядок интегрирования и суммирования и используя выражения для производящей функции полиномов Лагерра [9], окончательно получим

$$(4.12) \quad g_1 = \frac{1}{m} \int_0^{\infty} (\xi\beta)^{-\alpha} B^*(\xi) \exp\left(\frac{x+\xi}{m} - \xi\right) I_{-\alpha}\left(\frac{2\beta}{m}\right) d\xi,$$

$I_{-\alpha}$  — модифицированная функция Бесселя,  $m = 1 - \exp h$ ,  $\beta = \sqrt{x\xi \exp(-h)}$ . Провести обоснование формально полученного решения (4.12) можно, например, методом, аналогичным [10]. Таким образом, задача (4.7) — (4.9) сводится к однородной по переменной  $h$  относительно функции  $g_2$ . Граничным условием будет следующее:

$$(4.13) \quad g_2(h, 0) = F(h) \exp h/a - g_1(h, 0) \equiv F^*(h).$$

Решение полученной однородной задачи построим в виде свертки функций  $F^*(h)$  и  $g_3$ , где  $g_3$  — частное решение уравнения (4.7) при дополнительных условиях

$$(4.14) \quad g_3(0, x) = N\delta(x + 0), \quad g_3(h, 0) = 0,$$

которые описывают процесс кристаллизации без зародышеобразования на  $N$  затравочных кристаллах пренебрежимо малого размера.

Применив к уравнению (4.7) преобразование Лапласа по переменной  $h$  и решив полученное уравнение, найдем для изображения функции  $g_3$  следующее выражение:

$$(4.15) \quad \bar{g}_3 = N\Gamma(p + \alpha)G(p, 1 - \alpha, x)/\Gamma(1 + \alpha),$$

где  $\bar{g}_3 = \int_0^{\infty} g_3 \exp(-hp) dp$ ;  $G$  — вырожденная гипергеометрическая функция второго рода. Обращая выражение (4.15) с помощью формулы Римана — Меллина и используя известные формулы, связывающие вырожденные гипергеометрические функции и полиномы Лагерра, получим

$$(4.16) \quad g_3 = \frac{N}{\alpha\Gamma(1 - \alpha)} \sum_{k=0}^{\infty} (\alpha - k) L_k^{-\alpha}(x) \exp(-kh).$$

Ряд (4.16) можно просуммировать, используя выражение для производящей функции  $W$  полиномов Лагерра [9]:

$$(4.17) \quad W(x, y) \equiv (1 - y)^{\alpha-1} \exp\left(\frac{xy}{y-1}\right) = \sum_{k=0}^{\infty} L_k^{-\alpha}(x) y^k.$$

С учетом соотношения (4.17) окончательное выражение для функции  $g_3$  имеет вид

$$(4.18) \quad g_3 = \frac{N}{\alpha\Gamma(1 - \alpha)} \left[ \alpha W(x, \exp h) + \frac{\partial W(x, \exp h)}{\partial h} \right].$$

Перейдем теперь к построению функции  $g_2$ , которая удовлетворяет уравнению (4.7), однородному начальному условию и граничному условию (4.13). Применяя, как и раньше, к уравнению (4.7) и условию (4.13) преобразование Лапласа и решив полученное уравнение, найдем

$$(4.19) \quad \bar{g}_2 = \bar{F}^*(p)G(p, 1 - \alpha, x)\Gamma(p + \alpha)/\Gamma(\alpha),$$

$\bar{g}_2$  и  $\bar{F}^*$  — изображения функций  $g_2$  и  $F^*$  соответственно. Представляя вы-

ражение (4.19) в виде произведения двух функций  $\bar{F}^*(p)$  и  $\alpha \bar{g}_3(p)/N$ , получим выражение для функции  $g_2$  в виде свертки

$$(4.20) \quad g_2 = \frac{\alpha}{N} \int_0^h F^*(h - \xi) g_3(\xi, x) d\xi.$$

Таким образом, сумма выражений (4.12) и (4.20) с учетом соотношений (4.6) является решением задачи (4.2)–(4.4).

5. Влияние пульсаций скорости роста частиц на течение процесса кристаллизации проследим путем сравнения решений уравнения (4.2) при  $D_0 \neq 0$  и  $D_0 = 0$ , когда в начальный момент времени функция распределения имеет вид  $\delta$ -функции и отсутствует зародышеобразование. В случае  $D_0 \neq 0$  решением уравнения (4.2) является соотношение (4.18), а во втором случае — выражение

$$(5.1) \quad f = bN\delta[a + br - a \exp(bl)],$$

которое легко получить из уравнения (4.2) при  $D_0 = 0$ , например, методом характеристик, используя свойство однородности  $\delta$ -функции. На фигуре качественно показана динамика во времени функций распределения для этих двух случаев. Кривые 1, 3 соответствуют функции (5.1) в моменты времени  $t_1$  и  $t_2$  ( $t_2 > t_1$ ), а 2, 4 — функции (4.18) для тех же моментов времени.

В случае  $D_0 = 0$  функция (5.1) перемещается вдоль оси  $r$  без искажения формы с некоторой переменной скоростью, определяемой уравнениями (2.9) и (2.5). Конечное значение  $D_0$  приводит к «расплыванию» кривой функции распределения (4.18). При этом на «расплывание» оказывает влияние также конвективное слагаемое в (4.2) из-за различных скоростей роста кристаллов с различными радиусами. Отметим, что последний механизм отсутствовал при  $D_0 = 0$  только из-за выбора начального распределения в виде  $\delta$ -функции.

Влияние пульсаций скорости роста проявляется также в некотором смещении максимума кривой. Это влияние проявляется в данной нелинейной задаче двояким образом: как в уравнении (4.2), где  $D_0$  является параметром, так и в уравнениях (4.5), (2.9), (2.5), где  $D_0$  влияет на деформацию времени.

С увеличением значения  $D_0$  степень размытия кривых распределения (4.18) увеличивается.

▲

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Нигматулин Р. И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
2. Дорохов И. Н., Кафаров В. В., Кольцова Э. М. Уравнения термогидромеханики двухфазной полидисперсной среды с фазовыми переходами при непрерывном распределении частиц по размерам. — ПМТФ, 1978, № 1.
3. Дорохов И. Н., Кафаров В. В., Кольцова Э. М. Уравнения термогидромеханики для описания процессов массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. — ПМТФ, 1981, № 6.
4. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Ле Суан Хай. Построение динамических моделей гетерогенно-полидисперсных систем методом пространственного осреднения. — ДАН СССР, 1982, т. 267, № 1.
5. Мелихов И. В., Берлинер Л. Б. Некоторые результаты изучения кристаллизации и прогнозирования работы кристаллизаторов. — ТОХТ, 1978, т. 12, № 1.
6. Дорохов И. Н., Ле Суан Хай. Математическое описание кристаллизаторов с мешалкой. — В кн.: Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по теории и практике перемешивания в жидких средах. М.: НИИТЭХИМ, 1982.
7. Krueger G. C., Miller C. W. A study in the mechanics of crystal growth from a super-saturated solution. — J. Chem. Phys., 1953, vol. 21, N 11.
8. Тодес О. М. Кинетика процессов кристаллизации и конденсации. — В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Вып. 7. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1949.
9. Лебедев Н. Н. Специальные функции и их приложения. М.—Л.: Физматгиз, 1963.
10. Годунов С. К. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1973.

Поступила 22/VIII 1983 г.