

УДК 539.21:66.061.1

АНАЛИЗ РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ЧАСТИЦ В ФОРМЕ ПАРАЛЛЕЛЕПИПЕДА

А. И. Мошинский

Российский научный центр "Прикладная химия", 197198 Санкт-Петербург

Рассматривается математическая модель непрерывного растворения частиц в форме параллелепипеда, в основе которой лежит функция распределения кристаллов по размерам. Выведено уравнение для эволюции недосыщения раствора. Представлены некоторые результаты расчетов по этому уравнению. Проведен анализ устойчивости полученного стационарного решения.

Введение. При математическом описании ряда процессов, протекающих с ростом (растворением) частиц, капель, пузырьков и т. п., широкое распространение находят модели, основанные на использовании функции распределения частиц по размерам (ФРЧПР) [1–4]. Точность таких моделей достаточна для практики, и их использование позволяет определить гранулометрический состав дисперсной системы. Более детальные и строгие методы механики многофазных систем [5–7] требуют проведения существенно более сложных расчетов и часто из-за неточностей и сложностей замыкания основных уравнений не имеют преимуществ по сравнению с подходом, в котором используется ФРЧПР.

Как правило, форма твердых частиц в растворе далека от сферической. Тем не менее число работ, посвященных исследованию массового роста включений в несущую среду, форма которых отлична от сферической, очень незначительно (см., например, [8–10]). В этих работах изучается массовый рост полидисперсной системы твердых частиц в растворе. Также представляет интерес массовое растворение частиц, имеющих более сложную, чем сфера, форму, для описания геометрии которых необходимо несколько параметров. Автору неизвестны работы по этой теме. В настоящем исследовании анализируется растворение полидисперсной системы частиц в форме параллелепипеда. Данная форма частиц часто встречается в природе и технике и, по-видимому, является наиболее простой после сферической.

1. Постановка задачи. Будем считать, что в системе происходит интенсивное перемешивание суспензии. В этом случае можно считать, что свойства двухфазной системы не зависят от пространственных координат, и использовать кинетический закон растворения частиц, который, как известно, реализуется при больших числах Рейнольдса [11]. В кинетическом режиме растворение граней кристалла не зависит от геометрии частиц (их размеров), а определяется только недосыщением раствора $C - C^*$ ($C < C^*$). Здесь C — концентрация целевого компонента в растворе; C^* — равновесное значение концентрации при заданной постоянной температуре. Таким образом, рассматривается изотермическое растворение. Типичной является линейная зависимость скорости изменения размеров частицы от недосыщения [11], которая в рассматриваемой задаче имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = U(C - C^*), \quad \frac{dy}{dt} = V(C - C^*), \quad \frac{dz}{dt} = W(C - C^*). \quad (1.1)$$

Здесь t — время; U, V, W — известные положительные постоянные, зависящие от гидродинамической обстановки в окрестности частицы и физико-химических характеристик

(плотности, вязкости и т. д.) среды [11]. Форма кристалла (параллелепипед) описывается тремя координатами: длиной x , шириной y и высотой z . Поскольку противоположные грани параллелепипеда растут одинаково, значения U, V, W в уравнении (1.1) соответствуют удвоенной скорости перемещения соответствующей грани.

При формулировке основных уравнений задачи не учитываются флуктуации скорости растворения кристаллов, а также влияние агрегации и раскалывания кристаллов на рассматриваемый процесс. Для ФРЧПР $f(x, y, z, t)$, определяющей число частиц ΔN в элементарном объеме $\Delta x \Delta y \Delta z$ (т. е. $\Delta N = f(x, y, z, t) \Delta x \Delta y \Delta z$ при малых значениях $\Delta x, \Delta y, \Delta z$), уравнение материального баланса по целевому компоненту в твердой фазе имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (C - C^*)U_j \frac{\partial f}{\partial x_j} = \frac{f_*(x_1, x_2, x_3) - f(x_1, x_2, x_3, t)}{\tau}, \quad (1.2)$$

где τ — среднее время переноса частиц в системе (аппарат, в котором осуществляется растворение), равное отношению объема аппарата к объемному расходу целевого компонента в кристаллах; f_* — функция распределения на входе в систему, которая в реальных ситуациях может содержать (описывать) возвращающиеся в аппарат нерастворенные частицы (фракцию кристаллов рецикла). В общем случае f_* может зависеть также от времени. В данной работе f_* считаем функцией только координат x_j ($j = 1, 2, 3$), характеризующих форму кристалла. Для удобства в некоторых формулах (в частности, в (1.2)) будем использовать обозначения $x_1 = x, x_2 = y, x_3 = z, U_1 = U, U_2 = V, U_3 = W$ и правило суммирования по повторяющимся индексам от одного до трех.

Следует отметить, что в частном случае непроточных систем, когда объемный расход твердой фазы стремится к нулю, параметр τ стремится к бесконечности и правая часть уравнения (1.2) становится равной нулю (периодический процесс). Подобные режимы в задачах данного класса рассматривались в [2, 12, 13].

Уравнения (1.2) недостаточно для проведения анализа растворения. Необходимо рассмотреть также баланс целевого вещества в растворе, т. е. уравнение эволюции для недосыщения

$$\frac{dC}{dt} = \beta(C^* - C) \left(U \int_Q yz f dQ + V \int_Q xz f dQ + W \int_Q xy f dQ \right) - \frac{\alpha C}{\tau}. \quad (1.3)$$

Здесь три первых (содержащих интегралы) слагаемых в правой части характеризуют переход вещества из твердой фазы в раствор (т. е. собственно растворение), а последнее —

выход растворенного вещества из системы. Слагаемое $(C^* - C)U \int_Q yz f dQ$ представляет

собой произведение площади грани yz , перпендикулярной оси x , и скорости ее перемещения $U(C^* - C)$, т. е. обозначает увеличение (уменьшение) в единицу времени объема кристалла с размерами x, y, z за счет изменения координаты x . После умножения на $f dQ$ и интегрирования проводится суммирование приращения объема всей совокупности кристаллов. Аналогичный смысл имеют два других интегральных слагаемых. В сумме все эти слагаемые дают увеличение объема совокупности кристаллов за счет роста (растворения) всех (трех) пар граней.

В (1.3) и далее тройной интеграл по x_j ($j = 1, 2, 3$) в пределах $(0, \infty)$ по каждой координате обозначен одним интегралом с символом Q на нижнем пределе. При этом $dQ = dx dy dz$ — краткая запись произведения дифференциалов. Перенос растворенного вещества может происходить со скоростью, отличной от скорости переноса кристаллов.

Это обстоятельство учитывает постоянная β , равная отношению расхода целевого вещества в растворе к расходу вещества в кристаллах. В уравнении (1.3) предполагается, что в систему поступает жидкость с нулевой концентрацией целевого компонента, хотя при другой схеме процесса (например, при наличии рецикла) в систему может проникать целевой компонент в растворе. Параметр β — коэффициент формы, учитывающий переход вещества из кристаллов в раствор. Для комбинации интегралов, аналогичной приведенной в (1.3), введем обозначение

$$S[f(x, y, z)] = \int_Q (Uyz + Vxz + Wxy)f(x, y, z) dQ. \quad (1.4)$$

Хотя оператор S после интегрирования по Q не зависит от x, y, z , будем указывать переменные и функции под знаком S , поскольку ниже рассматриваются случаи, когда переменные интегрирования x, y, z объединяются с некоторыми параметрами. При этом представляет интерес зависимость оператора S от этих параметров.

Уравнения (1.2), (1.3) следует дополнить начальными условиями

$$f|_{t=0} = f_0(x, y, z), \quad C|_{t=0} = C_0 \quad (C_0 < C^*), \quad (1.5)$$

описывающими соответственно гранулометрический состав и концентрацию целевого компонента в начале процесса. Что касается граничных условий, то для нестационарных задач растворения их ставить не нужно [14] (в отличие от аналогичных задач массовой кристаллизации из растворов). Это связано со знаком скорости роста (растворения), который в задачах растворения таков, что характеристики уравнения (1.2) приходят на плоскости $x = 0, y = 0, z = 0$ (в общем случае конкретная характеристика приходит на одну из этих плоскостей). Действительно, характеристики (1.2) представляют собой решения системы уравнений (1.1), и, поскольку $C < C^*$, все координаты x_j уменьшаются. Поэтому из области $x > 0, y > 0, z > 0$, где из физических соображений определено начальное условие f_0 , характеристические линии выходят. Для стационарных задач растворения следует применять условие стремления к нулю ФРЧПР при неограниченном увеличении размеров x_j кристалла. Фактически ФРЧПР становится равной нулю при увеличении x_j после пересечения некоторой поверхности в первом квадранте системы координат (x, y, z) . Это справедливо и для функций f_* и f_0 .

Отсутствие граничных условий на плоскостях $x_j = 0$ ($j = 1, 2, 3$) в задачах растворения вносит существенные изменения в анализ проблемы по сравнению с задачами массовой кристаллизации, хотя в основных уравнениях меняются только знаки скоростей изменения размеров. В частности, при растворении не могут возникать автоколебания. При кристаллизации появление автоколебаний происходит при достаточно быстро возрастающей функции интенсивности нуклеации в граничном условии для уравнения ФРЧПР [15, 16]. Автору неизвестны доказательства устойчивости или потери устойчивости для конкретных моделей растворения. (Ниже для модели (1.2), (1.3) доказано, что ее стационарное решение устойчиво.) В данной работе анализируется массовое растворение на основе ФРЧПР. Другие методы анализа предложены, в частности, в [11, 17]. В связи с отсутствием граничных условий на плоскостях $x_j = 0$ ($j = 1, 2, 3$) для анализа задачи растворения нельзя непосредственно использовать моментный подход [1, 18], который применяется при анализе кинетического режима роста частиц.

2. Стационарное решение. В стационарном режиме в уравнениях (1.2), (1.3) необходимо отбросить производные по времени. Дополнительным условием для стационарной системы (1.2), (1.3) будем считать условие стремления к нулю ФРЧПР при $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} \rightarrow \infty$. Параметрам стационарного решения соответствует индекс s . Условие $C = C_s$ упрощает интегрирование уравнения (1.2). Интеграл стационарного уравнения (1.2) принимает вид

$$f_s(x, y, z) = \frac{1}{\tau U \Delta C} \int_x^\infty \exp\left(\frac{x - \eta}{\tau U \Delta C}\right) f_*\left(\eta, y + \frac{V}{U}(\eta - x), z + \frac{W}{U}(\eta - x)\right) d\eta =$$

$$= \int_0^\infty \exp(-\mu) f_*(x + \mu\tau U \Delta C, y + \mu\tau V \Delta C, z + \mu\tau W \Delta C) d\mu. \quad (2.1)$$

Здесь $\Delta C = C^* - C_s$.

В (2.1) неизвестная величина ΔC , точнее, C_s определяется с использованием стационарного уравнения (1.3), которое с учетом (2.1) можно записать в виде

$$\alpha C_s = \beta\tau\Delta C \int_0^\infty \exp(-\eta) d\eta S[f_*(x + \eta\tau U \Delta C, y + \eta\tau V \Delta C, z + \eta\tau W \Delta C)]. \quad (2.2)$$

Покажем, что при физически реализуемых распределениях f_* и реалистичных параметрах задачи (в частности, параметры $\alpha, \beta, \tau, U, V$ и W положительны) уравнение (2.2) имеет по крайней мере один корень C_s . Стационарное значение концентрации C_s меняется в интервале $C_s \in [0, C^*]$. Следует отметить, что при $C_s = 0$ правая часть уравнения (2.2) положительна, тогда как левая равна нулю, т. е. правая часть больше левой. При $C_s \rightarrow C^*$ ($\Delta C \rightarrow 0$) правая часть (2.2) равна $\beta\tau\Delta C S[f_*(x, y, z)]$, т. е. стремится к нулю, так как множитель $\Delta C \rightarrow 0$. Левая часть (2.2) $\alpha C^* > 0$, т. е. больше правой части. При реализуемых на практике распределениях $f_*(x, y, z)$ правая часть (2.2) будет непрерывной функцией C_s , поэтому в силу теоремы Больцано — Коши [19, с. 168] в некоторой точке $C_s \in (0, C^*)$ уравнение (2.2) будет справедливо. Это доказывает существование стационарного режима. При задании конкретной функции $f_*(x, y, z)$ корень C_s легко находится современными численными методами.

На рис. 1 показан графический способ определения корня C_s . Рассмотрен случай, когда на вход системы подается монодисперсная фракция кристаллов с размерами X_*, Y_*, Z_* , т. е. $f_*(x, y, z) = N_*\delta(x - X_*)\delta(y - Y_*)\delta(z - Z_*)$ ($\delta(z)$ — дельта-функция Дирака; N_* — число кристаллов, поступающих на вход системы). Отметим, что данный пример представляет практический интерес. Уравнение (2.2) после преобразований приводится к виду

$$G_s = g(G_s) = A\Delta G(B^2(uy_*z_* + vx_*z_* + wx_*y_*)[1 - \exp(-B/\Delta G)] -$$

$$- 2B\Delta G(uvz_* + vwx_* + uwy_*)[1 - (1 + B/\Delta G)\exp(-B/\Delta G)] +$$

$$+ 6(\Delta G)^2uvw\{1 - [1 + B/\Delta G + 0,5(B/\Delta G)^2]\exp(-B/\Delta G)\}), \quad (2.3)$$

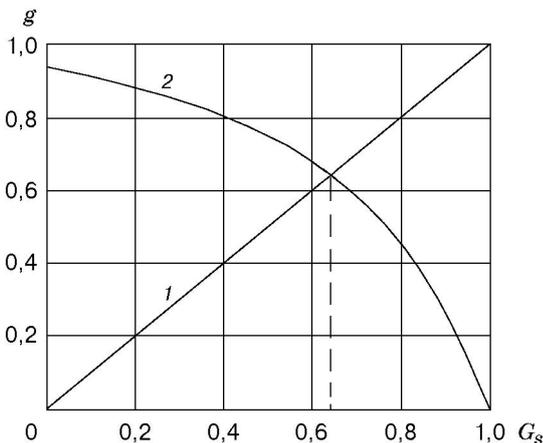


Рис. 1. Графическое представление решения уравнения (2.3) при $\tau = 1, u = 1, v = 1,2, w = 1,5, A = 0,45, C^* = 1$:
 1 — $g = G_s, 2 — g(G_s)$

где

$$A = \frac{\beta N_*(C^*)^2 (\tau U_*)^3}{\varkappa}, \quad B = \frac{1}{\tau C^*} \min \left(\frac{X_*}{U}, \frac{Y_*}{V}, \frac{Z_*}{W} \right), \quad G_s = \frac{C_s}{C^*}, \quad \Delta G = \frac{\Delta C}{C^*} = 1 - G_s. \quad (2.4)$$

Параметры U, V, W, X_*, Y_*, Z_* приведены к безразмерному виду $u_1 = u = U/U_*$, $u_2 = v = V/U_*$, $u_3 = w = W/U_*$, $x_* = X_*/r_*$, $y_* = Y_*/r_*$, $z_* = Z_*/r_*$, где в качестве масштабов U_* и r_* выбраны значения U, V, W, X_*, Y_*, Z_* , при которых значение параметра B в (2.4) минимальное. При таком выборе масштабов одна из величин x_*, y_*, z_* и соответственно одна из величин u, v, w равны единице. Если указанное минимальное значение B реализуется при нескольких значениях отношений $X_*/U, Y_*/V, Z_*/W$, то можно взять любое из этих равных отношений для определения масштабов U_* и r_* . Например, если $X_*/U = Y_*/V < Z_*/W$, то можно выбрать $U_* = U, r_* = X_*$ или $U_* = V, r_* = Y_*$.

Для выполнения расчетов важно знать, какой из размеров кристалла (x, y или z) в процессе его растворения первым обратится в нуль, т. е. каким образом кристалл исчезнет. Ясно, что кристаллы в форме параллелепипеда могут исчезнуть, имея в момент перед полным растворением форму пластинки, один из размеров которой существенно меньше остальных. В рассматриваемом примере это обстоятельство учитывается масштабами U_* и r_* (из отношений $X_*/U, Y_*/V, Z_*/W$ выбирается минимальное). Поскольку члены вида $X_*/(UC^*)$ имеют размерность времени, параметр B в (2.4) представляет собой безразмерное время достижения одним из размеров кристалла нулевого значения. Например, если $B = X_*/(UC^*)$, то $U_* = U, r_* = X_*$ и первой обратится в нуль координата x . Если $X_*/U = Y_*/V < Z_*/W$, то одновременно обратятся в нуль размеры x и y , т. е. в момент исчезновения кристалл имеет “игольчатую” форму с ненулевым значением размера z . В наиболее “вырожденном” случае $X_*/U = Y_*/V = Z_*/W$ все три размера кристалла x, y, z обратятся в нуль одновременно при полном растворении.

Приведенным на рис. 1 данным соответствуют следующие значения параметров: $x_* = 1, y_* = 1,5, z_* = 1,8$. При этом $U_* = 1, r_* = 1$ и $B = 1$. Кривая, соответствующая правой части уравнения (2.3), пересекает вертикальную ось при $g = 0,936$. Значение корня $G_s = 0,643$.

3. Доказательство устойчивости стационарного решения (2.1). Для сходного с растворением процесса массовой кристаллизации проведены исследования по выявлению границ устойчивости [15, 16, 18, 20]. Аналогичного анализа для процесса массового растворения, насколько известно автору, ранее не проводилось.

При построении основного “частотного” уравнения будем следовать [20], где анализировалось влияние неизотермичности процесса на устойчивость работы кристаллизатора. Выведем уравнения для описания эволюции малого отклонения от стационарного решения. Нестационарную часть возмущения ФРЧПР и недосыщения раствора полагаем экспоненциальной функцией времени с комплексным множителем p у времени. Это позволит получить уравнение, по расположению корней которого в плоскости ($\text{Re } p, \text{Im } p$) можно судить об устойчивости системы (или о характеристиках неустойчивости). Имеем

$$f(x, y, z, t) = f_s(x, y, z) + \exp(pt)\varphi(x, y, z), \quad C(t) = C_s + \exp(pt)c. \quad (3.1)$$

Предполагается, что $|\varphi| \ll f_s$ и $|c| \ll C_s$. Подставляя выражения (3.1) в (1.2) и (1.3), после линеаризации относительно φ и c получаем следующие соотношения:

$$p\varphi - \Delta C U_j \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} + c U_j \frac{\partial f_s}{\partial x_j} + \frac{\varphi}{\tau} = 0, \quad \left(p + \frac{\varkappa}{\tau} \right) \frac{c}{\beta} - \Delta C S[\varphi(x, y, z)] = c S[f_s(x, y, z)], \quad (3.2)$$

где оператор S определен в (1.4). Проинтегрировав линейное относительно $\varphi(x, y, z)$ первое

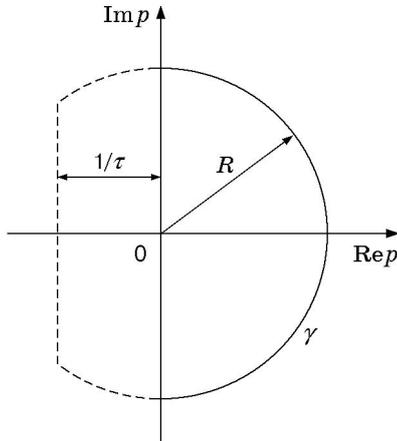


Рис. 2. Контур для определения числа корней уравнения (3.4)

уравнение (3.2) при условиях $\varphi \rightarrow 0$ при $x, y, z \rightarrow \infty$, получим

$$\varphi = \frac{c}{\Delta C} \left(f_s(x, y, z) - \int_0^\infty \exp(-\eta) f_s(x + U\chi\eta, y + V\chi\eta, z + W\chi\eta) d\eta \right), \quad (3.3)$$

где $\chi = \tau \Delta C / (1 + p\tau)$. Подставив (3.3) во второе уравнение (3.2), после преобразований с учетом $c \neq 0$ получим уравнение для определения частот возникающих колебаний

$$p + \frac{\varkappa}{\tau} + \beta S[f_s(x, y, z)] = -\beta \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\eta}{\chi}\right) S\left[U_j \frac{\partial f_s}{\partial x_j}(x + U\eta, y + V\eta, z + W\eta)\right] d\eta. \quad (3.4)$$

Чтобы убедиться в устойчивости системы, необходимо показать, что уравнение (3.4) не имеет корней с положительной вещественной частью. Для этого воспользуемся теоремой Руше [21, с. 454]. Выражение в левой части (3.4) имеет единственный корень $p = -\varkappa/\tau - \beta S[f_s(x, y, z)]$, который находится в левой полуплоскости плоскости комплексной переменной p , т. е. в правой полуплоскости корней нет. Покажем, что в правой полуплоскости, т. е. при $\text{Re } p \geq 0$, левая часть (3.4) по абсолютной величине превосходит правую. Это необходимо для построения контура γ , позволяющего применить теорему Руше. Контур включает полуокружность радиуса R , проведенную из точки $p = 0$, и вертикальную линию $p = iy, y \in (-R, R)$, где i — мнимая единица (рис. 2). Фактически мы устанавливаем отсутствие корней уравнения (3.4) при $\text{Re } p > -1/\tau$ ($\tau > 0$), используя прямолинейную границу контура, сдвинутую по отношению к линии $\text{Re } p = 0$ на $1/\tau$ влево, т. е. граница контура есть $\text{Re}(1/\chi) = 0$ (рис. 2).

Комплексная переменная p входит в уравнение (3.4) только под знаком экспоненты (через параметр χ) в правой части. Следует отметить, что при заменах переменных, необходимых при выводе (3.4), в случае $\text{Re } p \geq 0$ интегрирование по η поворотом контура всегда можно свести к вещественному интервалу $(0, \infty)$. Оценим правую часть (3.4) при $\text{Re } p \geq -1/\tau$. Имеем

$$\begin{aligned} \left| \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\eta}{\chi}\right) S\left[U_j \frac{\partial f_s}{\partial x_j}(x + U\eta, y + V\eta, z + W\eta)\right] d\eta \right| &\leq \\ &\leq - \int_0^\infty \frac{d}{d\eta} S[f_s(x + U\eta, y + V\eta, z + W\eta)] d\eta = S[f_s(x, y, z)]. \end{aligned} \quad (3.5)$$

При выводе (3.5) учитывалось, что производная по η от $S[f_s(x + U\eta, y + V\eta, z + W\eta)]$ всюду отрицательна, в чем можно убедиться, используя выражение

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\eta}[f_s(x + U\eta, y + V\eta, z + W\eta)] &= U_j S\left[\frac{\partial f_s}{\partial x_j}(x + U\eta, y + V\eta, z + W\eta)\right] = \\ &= -U^2 \int_0^\infty \int_0^\infty yx f_s(U\eta, y + V\eta, z + W\eta) dy dz - V^2 \int_0^\infty \int_0^\infty xz f_s(x + U\eta, V\eta, z + W\eta) dx dz - \\ &\quad - W^2 \int_0^\infty \int_0^\infty xy f_s(x + U\eta, y + V\eta, W\eta) dx dy - \\ &\quad - 2 \int_Q (UVz + VWx + UWy) f_s(x + U\eta, y + V\eta, z + W\eta) dQ < 0. \end{aligned}$$

При выводе этого выражения учитывались условия $U > 0$, $V > 0$, $W > 0$, $f_s > 0$, форма области интегрирования и зависимость (1.4).

Из (3.5) следует, что правая часть уравнения (3.4) не больше третьего слагаемого $\beta S[f_s(x, y, z)]$ в левой части (которое вещественно). (Из физических соображений параметры \varkappa , β , τ , U , V и W положительны.) Неравенство (3.5) будет выполняться и при $\operatorname{Re} p \geq 0$. В этой области

$$\left| p + \frac{\varkappa}{\tau} + \beta S[f_s(x, y, z)] \right| > \left| \beta \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\eta}{\chi}\right) S\left[U_j \frac{\partial f_s}{\partial x_j}(x + U\eta, y + V\eta, z + W\eta)\right] d\eta \right|. \quad (3.6)$$

Полагаем, что функция f_* такая (например, непрерывная), что при подстановке f_s из (2.1) в (3.4) обеспечивается аналитичность по χ правой части (3.4) при $\operatorname{Re} p \geq 0$. Поскольку правая и левая части (3.4) аналитичны внутри контура γ и непрерывны на нем, а также выполняется неравенство (3.6), применима теорема Руше [21]. Из этой теоремы следует, что внутри контура, ограниченного линией γ и отрезком линии $\operatorname{Re} p = 0$, что делает контур замкнутым, левая часть (3.4) $p + \varkappa/\tau + \beta S[f_s(x, y, z)] = 0$ и полное уравнение (3.4) имеют одинаковое число корней. Однако уравнение $p + \varkappa/\tau + \beta S[f_s(x, y, z)] = 0$ при любых значениях параметров не имеет корней внутри данного контура. Значит, и уравнение (3.4) не имеет здесь корней. При $R \rightarrow \infty$ уравнение (3.4) не имеет корней в правой полуплоскости $\operatorname{Re} p > 0$, т. е. стационарное решение (2.1) устойчиво по отношению к малым возмущениям. Используя неравенство (3.5), можно показать, что вещественная часть корней (3.4) будет не больше $-1/\tau$, т. е. имеется определенный запас устойчивости.

4. Нестационарный режим. При устойчивости стационарного решения нестационарный режим описывает процесс перехода к стационарному режиму. Для решения задачи (1.2)–(1.5) удобно ввести переменные, связанные с характеристиками уравнения (1.2):

$$\begin{aligned} \frac{d\lambda_x}{dt} &= U(C^* - C), \quad \frac{d\lambda_y}{dt} = V(C^* - C), \quad \frac{d\lambda_z}{dt} = W(C^* - C), \\ \lambda_x(0) &= \lambda_y(0) = \lambda_z(0) = 0. \end{aligned} \quad (4.1)$$

От уравнений характеристик (1.1) для (1.2) [14] формулы (4.1) отличаются только знаком, но (4.1) задает также начальные условия для функций λ_x , λ_y , λ_z . Вдоль характеристики уравнение (1.2) можно записать в виде

$$\frac{df}{dt} = \frac{f_*(x(t), y(t), z(t)) - f(x(t), y(t), z(t), t)}{\tau}.$$

Формальное решение ($C(t)$, а значит, и $\lambda_j(t)$ считаем известными функциями времени) имеет вид

$$f(x, y, z, t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \left(f_0(x + \lambda_x(t), y + \lambda_y(t), z + \lambda_z(t)) + \frac{1}{\tau} \int_0^t \exp\left(\frac{\eta}{\tau}\right) f_*(x + \lambda_x(t) - \lambda_x(\eta), y + \lambda_y(t) - \lambda_y(\eta), z + \lambda_z(t) - \lambda_z(\eta)) d\eta \right). \quad (4.2)$$

Функция f в (4.2) удовлетворяет уравнению (1.2) и начальному условию (1.5), что легко проверить непосредственным вычислением, используя определение функций $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ согласно (4.1). Вычислив интегралы по Q в уравнении (1.3), получим

$$\frac{dC}{dt} = \beta(C^* - C) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \left(S[f_0(x + \lambda_x(t), y + \lambda_y(t), z + \lambda_z(t))] + \frac{1}{\tau} \int_0^t \exp\left(\frac{\eta}{\tau}\right) S[f_*(x + \lambda_x(t) - \lambda_x(\eta), y + \lambda_y(t) - \lambda_y(\eta), z + \lambda_z(t) - \lambda_z(\eta))] d\eta \right) - \alpha \frac{C}{\tau}, \quad (4.3)$$

$$C(0) = C_0.$$

Уравнения (4.3) и (4.1) образуют замкнутую систему для определения концентрации $C(t)$ и вспомогательных функций $\lambda_x(t), \lambda_y(t), \lambda_z(t)$. Решив задачу (4.1), (4.3), функцию f в (4.2) можно считать определенной, поскольку необходимые для ее вычисления функции $\lambda_j(t)$ ($j = 1, 2, 3$) найдены.

В качестве примера решения данной задачи рассмотрим случай, когда на вход системы подается монодисперсная фракция кристаллов с размерами X_*, Y_*, Z_* , т. е. $f_*(x, y, z) = N_* \delta(x - X_*) \delta(y - Y_*) \delta(z - Z_*)$. Начальную функцию $f_0(x, y, z)$ считаем равной нулю. Интеграл от дельта-функций в (4.3) легко вычисляется. В результате получаем частный случай уравнения (4.3) в безразмерном виде

$$\begin{aligned} \frac{dG}{d\zeta} = \alpha \left[A(1 - G) \exp(-\zeta) \int_0^\zeta \exp(\mu) d\mu \left(u[\hat{y} + \omega_y(\mu) - \omega_y(\zeta)][\hat{z} + \omega_z(\mu) - \omega_z(\zeta)] + \right. \right. \\ \left. \left. + v[\hat{x} + \omega_x(\mu) - \omega_x(\zeta)][\hat{z} + \omega_z(\mu) - \omega_z(\zeta)] + \right. \right. \\ \left. \left. + w[\hat{x} + \omega_x(\mu) - \omega_x(\zeta)][\hat{y} + \omega_y(\mu) - \omega_y(\zeta)] \right) \prod_{j=1}^3 H(\hat{x}_j + \omega_j(\mu) - \omega_j(\zeta)) - G \right], \quad (4.4) \end{aligned}$$

$$G|_{\zeta=0} = G_0 = \frac{C_0}{C^*};$$

$$\frac{d\omega_j}{d\zeta} = u_j(1 - G), \quad \omega_j|_{\zeta=0} = 0 \quad (j = 1, 2, 3), \quad (4.5)$$

где параметры u_j определены при формулировке уравнений (2.3), (2.4); $H(z)$ — функция Хевисайда ($H(z) = 1$ при $z \geq 0$, $H(z) = 0$ при $z < 0$); $\zeta = t/\tau$ — безразмерное время; $G = C/C^*$ — безразмерная концентрация; $\omega_j(\zeta) = \lambda_j(t)/(\tau U_* C^*)$ — безразмерные функции $\lambda_j(t)$ ($j = 1, 2, 3$); параметр A определяется согласно (2.4); $\hat{x}_j = X_{*j}/(\tau U_* C^*)$.

Появление в (4.4) функций Хевисайда связано с изменением характера решения в момент полного растворения (исчезновения) в системе определенной фракции кристаллов,

т. е. когда первые кристаллы с размерами X_* , Y_* , Z_* , введенные в аппарат, полностью растворились. При этом интегрирование в (4.4) проводится начиная с некоторого значения $\mu = \mu_*(\zeta)$ (а не с нуля) по достижении определенного момента. Отметим, что речь идет о частном случае выбора функций f_* и f_0 . В общем случае при наличии в системе кристаллов очень малого размера исчезновение частиц может начаться сразу после их ввода в аппарат.

Линейная зависимость скоростей растворения (1.1) от недосыщения позволяет упростить задачу, при этом можно получить два интеграла системы (4.5). Обезразмеривание параметров согласно (2.3), (2.4) предполагает, что одна пара значений U_j , X_{*j} ($j = 1, 2, 3$), при которых значение параметра B в (2.4) минимально, обуславливает равенство единице соответствующих безразмерных величин. Для определенности считаем $u = 1$, $x_* = 1$, т. е. $U_* = U$, $r_* = X_*$ (см. рис. 1). Тогда функции $\omega_y(\zeta)$ и $\omega_z(\zeta)$ в (4.5) целесообразно выразить через $\omega_x(\zeta)$. Получим

$$\omega_y(\zeta) = v\omega(\zeta), \quad \omega_z(\zeta) = w\omega(\zeta), \quad \omega(\zeta) = \omega_x(\zeta), \quad (4.6)$$

где у функции $\omega_x(\zeta)$ для краткости опущен индекс. Отметим, что соотношения (4.6) справедливы в общем случае при выполнении (1.1), а не только для рассматриваемых условий. Использование (4.6) позволяет свести задачу (4.4), (4.5) к системе уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dG}{d\zeta} = \varkappa \left[A(1 - G) \exp(-\zeta) \int_0^\zeta \exp(\mu) d\mu [u[\hat{y} + v(\omega(\mu) - \omega(\zeta))][\hat{z} + w(\omega(\mu) - \omega(\zeta))] + \right. \\ \left. + v[B + \omega(\mu) - \omega(\zeta)][\hat{z} + w(\omega(\mu) - \omega(\zeta))] + \right. \\ \left. + w[B + \omega(\mu) - \omega(\zeta)][\hat{y} + v(\omega(\mu) - \omega(\zeta))] H(B + \omega(\mu) - \omega(\zeta)) - G \right], \quad (4.7) \\ G(0) = G_0; \end{aligned}$$

$$\frac{d\omega}{d\zeta} = 1 - G, \quad \omega(0) = 0, \quad (4.8)$$

где $B = \hat{x}$. Кроме того, из трех “обрезающих” интегрирование функций Хевисайда в (4.4) оставлена только та, которая определяет нижний предел интегрирования по μ .

В общем случае задача (4.7), (4.8) решается численно. Для аналитического решения этой задачи можно использовать метод итераций, взяв в качестве начального приближения стационарное решение. В этом случае функция ω легко определяется из (4.8): $\omega(\zeta) = \Delta G \zeta$. Подстановка этого выражения в (4.7) (в интегральное слагаемое) приводит к достаточно сложному уравнению (что характерно для метода итераций) при $\zeta < \xi = B/\Delta G$ (см. (2.4)) и простому при $\zeta > \xi$:

$$\frac{dG}{d\zeta} = \varkappa(G_s - G) \quad (\zeta > \xi). \quad (4.9)$$

Из результатов расчетов следует, что если уравнение (4.9) использовать во всем диапазоне времени, то при начальном условии (4.7) его решение

$$G(\zeta) = G_s + (G_0 - G_s) \exp(-\varkappa\zeta) \quad (4.10)$$

ближе к точному решению, чем решение, полученное методом итераций, в котором при $\zeta < \xi$ вместо (4.9) используется другое уравнение, вытекающее из (4.7) и равенства $\omega(\zeta) = \Delta G \zeta$. Это обусловлено тем, что в качестве первого приближения метода итераций использовалось стационарное решение, более соответствующее действительности

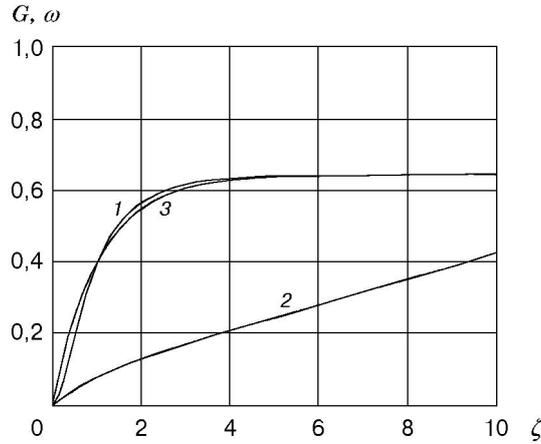


Рис. 3. Зависимости $G(\zeta)$ и $\omega(\zeta)$ для нестационарного решения уравнений (4.7), (4.8) при $G_0 = 0$, $\varkappa = 0,95$, $U_* = 1$, $\tau = 1$, $x_* = 1$, $y_* = 1,5$, $z_* = 1,8$, $u = 1$, $v = 1,2$, $w = 1,5$, $A = 0,45$, $C^* = 1$:
 1, 3 — $G(\zeta)$ (1 — численное решение, 3 — расчет по формуле (4.10)); 2 — $0,1\omega(\zeta)$

при достаточно больших значениях времени. В результате приближение (4.9) для полного уравнения (4.7) в области $\zeta < \xi$ может быть точнее, чем приближение итерационного метода в этом интервале.

Отмеченное обстоятельство позволяет использовать выражение (4.10) в качестве аппроксимации точного решения и далее применять его для приближенного представления функции $\omega(\zeta)$ на основе решения (4.8) в виде

$$\omega(\zeta) = (1 - G_s)\zeta - (G_0 - G_s)[1 - \exp(-\varkappa\zeta)]/\varkappa. \tag{4.11}$$

Это, в свою очередь, позволяет получить приближенное выражение для ФРЧПР. Очевидно, что формулу (4.11) можно использовать и для приближенного определения ФРЧПР (4.2) (с учетом зависимости между λ_j и ω_j и соотношения (4.6)) в общей задаче массового растворения. В безразмерных переменных это решение имеет вид

$$f(x, y, z, t) = \exp(-\zeta) \left(f_0(\hat{x} + u\omega(\zeta), \hat{y} + v\omega(\zeta), \hat{z} + w\omega(\zeta)) + \int_0^\zeta \exp(\mu) f_*(\hat{x} + u[\omega(\zeta) - \omega(\mu)], \hat{y} + v[\omega(\zeta) - \omega(\mu)], \hat{z} + w[\omega(\zeta) - \omega(\mu)]) d\mu \right), \tag{4.12}$$

где для симметрии записи введен множитель u , который в силу (4.6) равен единице. Таким образом, приближенное решение задачи (1.2)–(1.5) дают формулы (4.10)–(4.12) с учетом (4.6). При этом для определения приближенного решения необходимо найти стационарную концентрацию G_s из уравнения (2.2). Однако следует отметить, что при малых значениях времени определенное влияние на решение оказывает функция f_0 , которая не учитывалась при выводе (4.11).

Результаты расчетов представлены на рис. 3. Видно, что приближенные значения $G(\zeta)$ хорошо согласуются с результатами численного решения. Приближенная зависимость $\omega(\zeta)$ на рис. 3 не показана, поскольку при данных параметрах и масштабах переменных численное и приближенное (4.11) решения практически совпадают.

При построении численного алгоритма интегральное слагаемое в (4.7) аппроксимировалось по формуле трапеций, а производные в (4.7) и (4.8) — конечными разностями

первого порядка $dG/d\zeta = [G(\zeta + h) - G(\zeta)]/h$, $d\omega/d\zeta = [\omega(\zeta + h) - \omega(\zeta)]/h$, где $h > 0$ — шаг разностной схемы. Следует отметить, что зависимость $\omega(\zeta)$ достаточно близка к прямой линии практически на всем интервале.

5. Интенсивность исчезновения частиц. Для процесса массовой кристаллизации важной характеристикой является интенсивность возникновения зародышей новой фазы, для растворения — интенсивность исчезновения частиц. Составим уравнение изменения числа кристаллов N , определяемого величиной $\int_Q f(x, y, z) dQ$. Для этого проинтегрируем

по Q уравнение (1.2). В результате получим

$$\frac{dN}{dt} = -I + \frac{N_* - N}{\tau}, \quad (5.1)$$

где $N_* = \int_Q f_*(x, y, z) dQ$ — число кристаллов, поступающих в систему. Интенсивность

исчезновения частиц I в (5.1) определяется соотношением

$$I = (C^* - C) \left(U \int_0^\infty \int_0^\infty f(0, y, z, t) dy dz + V \int_0^\infty \int_0^\infty f(x, 0, z, t) dx dz + W \int_0^\infty \int_0^\infty f(x, y, 0, t) dx dy \right). \quad (5.2)$$

Для периодического процесса (в основных уравнениях $\tau \rightarrow \infty$) согласно (5.1) эта величина характеризует скорость изменения числа частиц dN/dt в системе. В данном случае (периодический процесс) не рассматривается ни приток частиц в систему с интенсивностью N_*/τ , ни их отток со скоростью N/τ , как это имеет место в общем случае. В этой связи можно рассматривать эффективность процесса растворения в данной системе (аппарате). Под этой величиной (коэффициент интенсивности ν) удобно понимать отношение интенсивности исчезновения кристаллов в стационарном процессе к интенсивности их проникания в систему, т. е. согласно (2.1)

$$\nu = \frac{\tau I_s}{N_*} = 1 - \frac{N_s}{N_*} = \frac{1}{N_*} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\eta}{\tau \Delta C}\right) d\eta \left(U \int_0^\infty \int_0^\infty f_*(\eta U, y + \eta V, z + \eta W) dy dz + \right. \\ \left. + V \int_0^\infty \int_0^\infty f_*(x + \eta U, \eta V, z + \eta W) dx dz + W \int_0^\infty \int_0^\infty f_*(x + \eta U, y + \eta V, \eta W) dx dy \right). \quad (5.3)$$

Для рассматриваемого в данной работе случая поступления монодисперсной фракции кристаллов с размерами X_* , Y_* , Z_* функция $f_*(x, y, z) = N_* \delta(x - X_*) \delta(y - Y_*) \delta(z - Z_*)$. При этом из формулы (5.3) следует

$$\nu = \exp(-B/\Delta G). \quad (5.4)$$

Для параметров, соответствующих примеру на рис. 1, имеем $\nu \approx 0,061$.

Параметр ν вводится для определения в системе доли исчезнувших кристаллов.

Выражение (5.3) можно упростить. Например, если $\tau U_* \Delta C \ll 1$, то функцию f_* в (5.3) можно разложить в ряд Тейлора по степеням η в окрестности точки (x, y, z) . Ограничившись двумя первыми слагаемыми данного разложения, получим приближенное равенство

$$\nu \simeq \frac{\tau \Delta C}{N_*} \left(U \int_0^\infty \int_0^\infty f_*(0, y, z) dy dz + V \int_0^\infty \int_0^\infty f_*(x, 0, z) dx dz + W \int_0^\infty \int_0^\infty f_*(x, y, 0) dx dy \right). \quad (5.5)$$

Формулы (5.3)–(5.5) выражают числовую эффективность растворения, поскольку определяют долю растворившихся частиц. Можно ввести также коэффициент массовой (или объемной) эффективности. Определим его для стационарного процесса как отношение объема частиц, перешедших в раствор $M(f_s) - M(f_*)$, к объему поступивших в систему частиц $M(f_*)$:

$$\sigma = 1 - M(f_s)/M(f_*).$$

Здесь $M(f) = \int_Q xyz f(x, y, z) dQ$ — моментная характеристика ФРЧПР, зависящая от среднего объема кристаллов. Умножив стационарное уравнение (1.2) на xyz и проинтегрировав по этим переменным (по Q) в пределах $(0, \infty)$, получим

$$\tau \Delta C \int_Q (Uyz + Vxz + Wxy) f_s(x, y, z) dQ = M(f_*) - M(f_s).$$

Отсюда с использованием стационарного уравнения (1.3) получим величину коэффициента объемной интенсивности растворения

$$\sigma = \frac{\tau \Delta C}{M(f_*)} \int_Q (Uyz + Vxz + Wxy) f_s(x, y, z) dQ = \frac{\alpha C_s}{\beta M(f_*)}.$$

В случае монодисперсной функции f_* (см. рис. 1) имеем $\sigma = G_s = 0,643$. При $\tau U \Delta C \ll 1$ можно получить формулу, аналогичную (5.5):

$$\begin{aligned} \sigma \simeq \frac{\tau \Delta C}{M(f_*)} & \left[S[f_*(x, y, z)] - \tau \Delta C \left(U^2 \int_0^\infty \int_0^\infty yz f_*(0, y, z) dy dz + V^2 \int_0^\infty \int_0^\infty xz f_*(x, 0, z) dx dz + \right. \right. \\ & \left. \left. + W^2 \int_0^\infty \int_0^\infty xy f_*(x, y, 0) dx dy + 2 \int_Q (UVz + VWx + UWy) f_*(x, y, z) dQ \right) \right], \end{aligned}$$

содержащую характеристики функции f_* на входе.

Зависимость интенсивности исчезновения кристаллов от времени, построенная с использованием соотношения (5.2), показана на рис. 4 (кривая 2). Как и следовало ожидать,

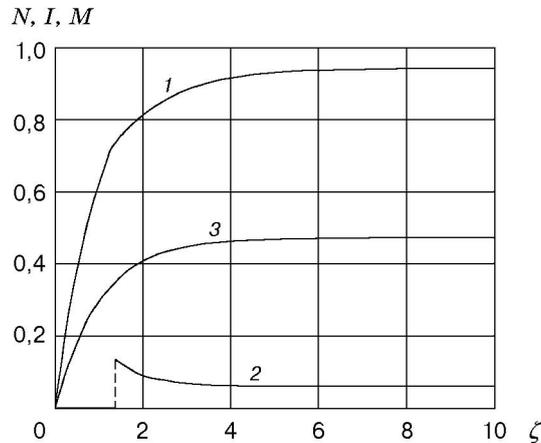


Рис. 4. Результаты нестационарного решения уравнений (4.7), (4.8):

1 — число частиц $N(\zeta)$, 2 — интенсивность исчезновения частиц $I(\zeta)$, 3 — суммарный объем частиц $M(\zeta)$

исчезновение частиц начинается через некоторое время ($\zeta \simeq 1,35$) после начала процесса. Это время соответствует полному растворению первых кристаллов, поступивших в систему. На рис. 4 представлены также зависимости числа частиц N (кривая 1) и объема M (кривая 3) от времени. При $\zeta \simeq 1,35$ на кривой 1 имеется излом (разрыв производной). При $\zeta \rightarrow \infty$ зависимости принимают значения, соответствующие стационарному решению ($N_s \simeq 0,94$; $I_s \simeq 0,06$; $M_s \simeq 0,47$), которые можно получить также с использованием (2.1).

Заключение. Задача массового растворения (1.2)–(1.5) сводится к системе уравнений (4.7), (4.8) при использовании равенств (4.6), которые, в свою очередь, следуют из законов растворения (1.1). Отметим, что изложенная теория легко обобщается на случай более общий, чем рассмотренный в данной работе закон уменьшения размеров кристалла. Некоторые преобразования и результаты работы справедливы, если параметры U, V, W в (1.1) считать нелинейными функциями $C - C^*$, обращающимися в нуль при $C = C^*$. Если эти функции различные, то соотношения (4.6) не выполняются.

Пропорциональный рост граней кристалла (4.6) позволяет описать растворение кристаллов в форме параллелепипеда однопараметрической моделью, применимой для описания массового растворения сферических частиц. Задача (1.2)–(1.5) включает такой вариант как частный случай. Функцию f представим в виде $f = F(x, y, z, t)\delta(yU - xV)\delta(zU - xW)$. При подстановке этой зависимости в (1.2) слагаемые, содержащие производные δ -функций, сократятся, а регулярная часть функции f будет удовлетворять уравнению

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} + U(C - C^*) \frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{\psi_*(x) - \psi(x, t)}{\tau}, \quad \psi(x, t) = F\left(x, x \frac{V}{U}, x \frac{W}{U}, t\right),$$

где функция $\psi_*(x) = F_*(x, xV/U, xW/U)$ связана с функцией f_* . Второе уравнение модели растворения (1.3) можно записать в виде

$$\frac{dC}{dt} = \frac{\beta(C^* - C)VW}{U^3} \int_0^\infty x^2 \psi(x, t) dx - \frac{\alpha C}{\tau}.$$

Эти уравнения с модифицированным начальным условием (1.5) для ψ представляют собой модель растворения сферических частиц и описывают растворение частиц, для размеров которых справедливы соотношения $x : y : z = U : V : W$, т. е. по одной из величин x, y, z легко определяются остальные. Это вытекает из начальной структуры функции f и соотношений (4.6).

Из системы (1.2), (1.3) следует закон сохранения вещества при растворении. Для его вывода нужно умножить (1.2) на xyz и проинтегрировать по Q . С учетом (1.3) получим уравнение

$$\frac{d}{dt}(C + \beta M(f)) = \frac{\beta(M(f_*) - M(f)) - \alpha C}{\tau},$$

из которого, в частности, следует зависимость между стационарными значениями C_s и $M(f_s)$.

В частном случае $f_* \equiv 0$ задачу (4.1), (4.3) можно свести к системе обыкновенных дифференциальных уравнений в случае возможности аналитического интегрирования f_0 по Q в (4.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тодес О. М., Себалло В. А., Гольцикер А. Д.** Массовая кристаллизация из растворов. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1984.
2. **Бувич Ю. А.** О кинетике массообмена полидисперсной системы частиц с окружающей средой // ПМТФ. 1966. № 1. С. 50–57.

3. Лукин А. Я., Степанов А. М. Динамика формирования аэрозоля из пересыщенного пара // ПМТФ. 1984. № 3. С. 94–104.
4. Буевич Ю. А., Наталуха И. А. Неустойчивость и автоколебания при кипении в объеме // Теплофизика высоких температур. 1988. Т. 26, № 3. С. 535–543.
5. Нигматулин Р. И. Основы механики гетерогенных сред. М.: Наука, 1978.
6. 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. С. 103–110.
7. Дорохов И. Н., Кафаров В. В., Кольцова Э. М. Уравнения термогидромеханики для описания процессов массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы // ПМТФ. 1981. № 6. С. 152–160.
8. Мелихов И. В., Небылицын Б. Д. О флуктуациях формы кристаллов // Рост кристаллов. Ереван: Изд-во Ереван. ун-та, 1977. Т. 12. С. 108–115.
9. Меньшов В. Н., Клименко Е. Т. Исследование массовой кристаллизации парафинов из раствора // Теорет. основы хим. технологии. 1987. Т. 21, № 4. С. 549–552.
10. Мошинский А. И. Описание массового роста кристаллов из раствора при учете исчезновения граней кристалла в процессе его роста // ПМТФ. 1998. Т. 39, № 2. С. 121–134.
11. Аксельруд Г. А., Молчанов А. Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977.
12. Мошинский А. И. О растворении полидисперсной системы кристаллов при учете флуктуаций скорости растворения // Инж.-физ. журн. 1988. Т. 55, № 6. С. 980–989.
13. Буевич Ю. А., Ясников Г. П. Кинетика растворения полидисперсной системы частиц // Теорет. основы хим. технологии. 1982. Т. 16, № 5. С. 597–603.
14. Годунов С. К. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1971.
15. Буевич Ю. А., Мансуров В. В., Наталуха И. А. Слабонелинейные автоколебания при кристаллизации в объеме // Инж.-физ. журн. 1985. Т. 49, № 2. С. 233–242.
16. Song Y. H., Douglas J. M. Self-generated oscillations in continuous crystallizers. Pt 2. An experimental study of an isothermal system // AIChE J. 1975. V. 21, N 5. P. 924–930.
17. Фролов В. Ф. Растворение дисперсных материалов // Теорет. основы хим. технологии. 1998. Т. 32, № 4. С. 398–410.
18. Берлинер Л. Б., Горин В. Н. Исследование динамики непрерывного изотермического кристаллизатора // Теорет. основы хим. технологии. 1973. Т. 7, № 5. С. 643–650.
19. Фихтенгольц Г. М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. М.: Наука, 1969. Т. 1.
20. Мошинский А. И. Анализ устойчивости роста частиц полидисперсной системы в растворе в неизотермических условиях // ПМТФ. 2000. Т. 41, № 6. С. 95–105.
21. Лаврентьев М. А., Шабат Б. В. Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1973.

Поступила в редакцию 29/1 2001 г.