

УДК 541.48:66.065

АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ РОСТА ЧАСТИЦ ПОЛИДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ В РАСТВОРЕ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

А. И. Мошинский

Российский научный центр “Прикладная химия”, 197198 Санкт-Петербург

Рассматривается математическая модель непрерывной кристаллизации солей из растворов, в основе которой лежит функция распределения кристаллов по размерам. Получено стационарное решение, проведен анализ устойчивости.

Введение. При определении основных параметров процесса роста полидисперсной системы частиц в растворе при отводе части частиц из системы и зарождении новых частиц в некоторой области параметров наблюдается потеря устойчивости стационарного решения для системы и возникновение автоколебаний [1, 2]. Нахождение этой области, ее “деформации” при учете новых характеристик, частоты возникающих колебаний при мягком режиме потери устойчивости, управление областью устойчивости, определение параметров, характеризующих систему частиц, при потере устойчивости являются основными вопросами, представляющими интерес для практического использования данного процесса. Сходные проблемы возникают при анализе эволюции полидисперсной системы пузырьков [3]. В обоих случаях общим является уравнение для функции распределения частиц (пузырьков) по размеру, а уравнение массопереноса растворенного вещества заменяется уравнением теплопереноса. При этом “движущей силой” процесса является не разность текущей и равновесной концентраций (пересыщение раствора), а разность соответствующих температур (перегрев).

В настоящее время при исследовании процесса кристаллизации основное внимание уделяется влиянию массообменных явлений на характеристики устойчивости системы твердых частиц (кристаллов), растущих в пересыщенном растворе [1, 2]. При этом принимается, что процесс изотермический, тогда как известно, что при кристаллизации выделяется (расходуется) энергия, которая в ряде случаев оказывает существенное влияние на характеристики процесса [4–6].

Математическая модель процесса содержит систему трех нелинейных дифференциальных уравнений (два обыкновенных, одно в частных производных), не имеющую в общем случае аналитического решения. Ситуация упрощается в стационарном варианте, когда задачу можно свести к нелинейным трансцендентным уравнениям. В этом случае возникает проблема анализа устойчивости стационарного решения.

Особенностью задач устойчивости стационарных решений уравнений массовой непрерывной кристаллизации является их многопараметричность, т. е. зависимость характеристик потери устойчивости (частоты возникающих автоколебаний, инкремента нарастания неустойчивой моды решения при потере устойчивости и др.) от большого количества безразмерных параметров. Отметим, что некоторые переменные, слабо влияющие на стационарное решение, могут существенно изменять характеристики потери устойчивости, поскольку в соответствующие уравнения входят производные данных переменных, которые могут быть не малы.

В связи со сказанным выше представляется перспективной разработка общей методики получения уравнений для характеристик потери устойчивости (главным образом многообразий соответствующей размерности, отделяющих области устойчивости стационарного решения от областей неустойчивости) и дальнейшего анализа найденных уравнений. Будем также учитывать влияние теплоты, выделяемой при кристаллизации из растворов, на характеристики устойчивости системы.

1. Постановка задачи. При формулировке основных уравнений задачи не учитываются флуктуации скорости роста кристаллов, а также влияние агрегации и раскалывания кристаллов. Полагаем, что в системе достигается полное перемешивание суспензии. С учетом принятых допущений основная система уравнений массовой непрерывной кристаллизации может быть записана в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + V(C, T) \frac{\partial(r^{1-\alpha} f)}{\partial r} = \frac{f_* - f}{\tau}; \quad (1.1)$$

$$\frac{dC}{dt} = Q(C) - \rho V(C, T) \int_0^{\infty} r^{3-\alpha} f(r, t) dr; \quad (1.2)$$

$$\frac{dT}{dt} = W(C, T) + lV(C, T) \int_0^{\infty} r^{3-\alpha} f(r, t) dr. \quad (1.3)$$

Уравнение (1.1) отражает материальный баланс целевого компонента в твердой фазе. Здесь f — функция распределения кристаллов по размерам; C — концентрация целевого компонента в растворе; T — температура; r — радиус кристалла; t — время; τ — время переноса частиц через систему; f_* — функция распределения на входе в кристаллизатор, которая в реальных ситуациях может быть равной нулю, описывать фракцию кристаллов рецикла и т. д. Будем считать f_* функцией только размера кристалла r . Функция $V(C, T)$ связана с принятым законом роста кристаллов

$$\frac{dr}{dt} = V(C, T)r^{1-\alpha}. \quad (1.4)$$

Обычно эта функция принимается в виде

$$V(C, T) = a(T)[C - C_0(T)]^k, \quad k = \text{const}, \quad (1.5)$$

где разность $C - C_0(T)$ — пересыщение раствора; $C_0(T)$ — равновесное при данной температуре T значение концентрации целевого компонента в растворе; $k \geq 1$. Зависимости $a(T)$ и $C_0(T)$ приведены, например, в работе [6]. Параметр α обычно принимается лежащим в пределах $1 \leq \alpha \leq 2$ [2, 7], хотя иногда рассматривается кристаллизация с постоянной объемной скоростью роста кристаллов, что соответствует значению $\alpha = 3$ [6]. Наиболее часто встречающимися в практике и теоретически обоснованными являются случаи $\alpha = 1$ (кинетический режим) [6] и $\alpha = 2$ (диффузионный режим) [8].

Уравнение (1.2) отражает материальный баланс целевого вещества в растворе. Второе слагаемое в его правой части соответствует оттоку целевого компонента в кристаллы. Согласно [2] параметр ρ есть плотность кристаллов, умноженная на 4π . Иногда в этот множитель включают концентрацию C [7]. При других нормировках (определениях) функций C и f он записывается иначе. Как правило, $\rho \gg C$. Если в этом случае вместо ρ взять значение $\rho - C$ (см. [7]), то отличие от равновесного решения будет небольшим. Однако, поскольку $d(\rho - C)/dC = -1$, такое включение C может существенно влиять на характеристики многообразия нейтральной устойчивости. Далее будем считать $\rho = \text{const}$. Массовый поток вещества в растворе $Q(C)$ может быть принят постоянным (см. [2]), в

виде $(C_* - C)/\tau$ (см. [6]) (C_* — концентрация целевого компонента на входе в реактор) или записан в более сложной форме при возврате части раствора с выхода системы на ее вход (рецикл) и наличии устройств (классификаторов), выводящих из системы определенные фракции кристаллов. Функция Q считается не зависящей от температуры.

Уравнение (1.3) отражает сохранение энергии при кристаллизации. Параметр l представляет собой теплоту, выделяющуюся при кристаллизации единицы массы целевого вещества, умноженную на 4π . При формулировке уравнения (1.3) полагалось допустимым ввести постоянную в процессе кристаллизации теплоемкость двухфазной системы.

Постановку задачи завершают дополнительные условия. В данном случае достаточно одного граничного условия для уравнения (1.1)

$$V(C, T)r^{1-\alpha}f|_{r \rightarrow 0} = J(C, T), \quad (1.6)$$

где J — интенсивность нуклеации. Для функции J типичными будут формула Гиббса — Фольмера [6] и зависимость

$$J(C, T) = b(T)[C - C_0(T)]^m,$$

где функция $b(T)$ имеет “аррениусовский” вид [4].

2. Стационарное решение. Полагая в уравнениях (1.1)–(1.3) $\partial/\partial t = 0$ и считая, что другие параметры, в частности граничное условие (1.6), также не зависят от времени, приходим к соотношениям

$$V_s \frac{d(r^{1-\alpha} f_s)}{dr} = \frac{f_* - f_s}{\tau}, \quad Q(C_s) = \rho V_s \int_0^\infty r^{3-\alpha} f_s(r) dr, \quad (2.1)$$

$$W(C_s, T_s) + lV_s \int_0^\infty r^{3-\alpha} f_s(r) dr = 0, \quad V_s r^{1-\alpha} f|_{r \rightarrow 0} = J_s,$$

где индекс s соответствует стационарному решению. Решение первого уравнения (2.1) с граничным условием (1.6) имеет вид

$$F_s(\zeta) = \frac{J_s}{V_s} \exp\left(-\frac{\zeta}{\tau V_s}\right) + \frac{1}{\tau V_s} \int_0^\zeta F_*(\eta) \exp\left(\frac{\eta - \zeta}{\tau V_s}\right) d\eta, \quad (2.2)$$

где $\zeta = r^\alpha/\alpha$; $F(\zeta, t) = r^{1-\alpha}f(r, t)$, т. е. введенную функцию F можно использовать не только для стационарного решения, но и для преобразования функции f_* . Из второго и третьего уравнений (2.1) следует

$$\rho W(C_s, T_s) + lQ(C_s) = 0. \quad (2.3)$$

Формула (2.2) используется для вычисления момента порядка $3 - \alpha$ функции f_s согласно второму соотношению (2.1):

$$\frac{Q(C_s)}{\rho V_s \alpha^{\gamma-1}} = (\tau V_s)^\gamma \Gamma(\gamma) \left(\frac{J_s}{V_s} + \int_0^\infty F_*(\eta \tau V_s) \Phi(\eta) d\eta \right). \quad (2.4)$$

Уравнения (2.3), (2.4) представляют собой систему трансцендентных уравнений для определения стационарных значений концентрации C_s и температуры T_s . Здесь $\gamma = 3/\alpha$; $\Gamma(z)$ — гамма-функция Эйлера [9]; функция $\Phi(z)$ определяется соотношением

$$\Phi(z) = \Gamma(\gamma)^{-1} \exp(z) \int_z^\infty x^{\gamma-1} \exp(-x) dx = \Gamma(\gamma)^{-1} \int_0^\infty (x+z)^{\gamma-1} \exp(-x) dx.$$

Отметим, что функция $\Phi(z)$ выражается через неполную гамма-функцию, которую в свою очередь можно представить как частный случай вырожденной гипергеометрической функции [9]. Для ее анализа и расчета можно использовать разложения

$$\Phi(z) = \exp(z) - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^{\gamma+n}}{\Gamma(\gamma+1+n)} = z^{\gamma-1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^{-n}}{\Gamma(\gamma-n)}, \quad (2.5)$$

первое из которых представляет собой всюду сходящийся ряд, а второе — асимптотический (расходящийся при нецелых γ) ряд. Первый удобен для расчетов при малых значениях z , второй — при больших. При целых γ функция Φ представляет собой полином, который легко получить из второго ряда (2.5), поскольку в силу равенства $\Gamma^{-1}(-n) = 0$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) [9] ряд превращается в конечную сумму. Фактически функция Φ в (2.5) зависит от аргументов z и γ . Поскольку далее зависимость от γ параметрическая, указывать ее явно не будем.

Решение системы уравнений (2.3), (2.4) относительно C_s , T_s в общем случае может быть получено только численно при задании конкретной функции $f_*(r)$. При обычно используемых параметрах, характеризуемых значениями Q , W , J и V , решение этой системы существует. В настоящее время решение такой задачи не вызывает затруднений. Разработаны многочисленные программные средства для ПЭВМ (например, система Eureka [10]). В настоящей работе параметры C_s и T_s считаются известными.

3. Основное уравнение для исследования характеристик устойчивости стационарного решения. Основное “частотное” уравнение строится аналогично тому, как это сделано в работе [11], где проанализирован изотермический случай кристаллизации в предельном варианте. В уравнениях (1.1), (1.2) и граничном условии (1.6) удобно перейти к переменным F и ζ . Получим

$$\frac{\partial F}{\partial t} + V(C, T) \frac{\partial F}{\partial \zeta} = \frac{F_* - F}{\tau}, \quad (3.1)$$

$$\frac{dC}{dt} = Q(C) - \rho V(C, T) \alpha^{\gamma-1} M(F), \quad \frac{dT}{dt} = W(C, T) + lV(C, T) \alpha^{\gamma-1} M(F);$$

$$V(C, T)F|_{\zeta=0} = J(C, T), \quad (3.2)$$

где $M(F) = \int_0^{\infty} \zeta^{\gamma-1} F(\zeta) d\zeta$ — момент порядка $\gamma - 1$ функции F .

Для установления границ области устойчивости выведем уравнения для описания эволюции малого отклонения от стационарного решения. Нестационарные части возмущения функции распределения кристаллов по размерам, температуры и пересыщения раствора полагаем экспоненциальной функцией времени с комплексным множителем ν . Это позволит получить границу области устойчивости и частоту возникающих колебаний (при обычно реализуемом [2] мягком режиме потери устойчивости) из условия, что действительная часть параметра ν равна нулю:

$$F(\zeta, t) = F_s(\zeta) + \exp(\nu t) \hat{F}(\zeta), \quad C(t) = C_s + \exp(\nu t) \hat{C}, \quad T(t) = T_s + \exp(\nu t) \hat{T}, \quad (3.3)$$

где символ “ \wedge ” соответствует возмущению стационарного решения. Полагается, что $|\hat{F}(\zeta)| \ll F_s(\zeta)$, $|\hat{C}| \ll C_s$ и $|\hat{T}| \ll T_s$. Подставляя выражения (3.3) в (3.1), (3.2), после линеаризации относительно $\hat{F}(\zeta)$, \hat{C} и \hat{T} получаем соотношения

$$\nu \hat{F} + V_s \frac{d\hat{F}}{d\zeta} + \left(\frac{\partial V}{\partial C} \hat{C} + \frac{\partial V}{\partial T} \hat{T} \right) \frac{dF_s}{d\zeta} + \frac{\hat{F}}{\tau} = 0; \quad (3.4)$$

$$\nu \hat{C} = \frac{dQ}{dC} \hat{C} - \rho \alpha^{\gamma-1} \left[V_s M(\hat{F}) + \left(\frac{\partial V}{\partial C} \hat{C} + \frac{\partial V}{\partial T} \hat{T} \right) M(F_s) \right]; \quad (3.5)$$

$$\nu \hat{T} = \frac{\partial W}{\partial C} \hat{C} + \frac{\partial W}{\partial T} \hat{T} + l \alpha^{\gamma-1} \left[V_s M(\hat{F}) + \left(\frac{\partial V}{\partial C} \hat{C} + \frac{\partial V}{\partial T} \hat{T} \right) M(F_s) \right]; \quad (3.6)$$

$$V_s \hat{F}(0) = \hat{C} \left(\frac{\partial J}{\partial C} - \frac{\partial V}{\partial C} \frac{J_s}{V_s} \right) + \hat{T} \left(\frac{\partial J}{\partial T} - \frac{\partial V}{\partial T} \frac{J_s}{V_s} \right). \quad (3.7)$$

Условие (3.7) вытекает из (3.2). При выводе (3.4)–(3.7) производные dQ/dC , $\partial W/\partial C$, $\partial W/\partial T$, $\partial V/\partial C$, $\partial V/\partial T$, $\partial J/\partial C$ и $\partial J/\partial T$ вычислены в точке (C_s, T_s) .

Из уравнений (3.5), (3.6) следует простое соотношение между возмущениями температуры и концентрации

$$\rho \left(\nu - \frac{\partial W}{\partial T} \right) \hat{T} + \left[l \left(\nu - \frac{dQ}{dC} \right) - \rho \frac{\partial W}{\partial C} \right] \hat{C} = 0. \quad (3.8)$$

Проинтегрировав линейное относительно $\hat{F}(\zeta)$ уравнение (3.4) и подставив результат в (3.5) с учетом соотношений (3.7), (3.8), используя формулы (2.2), (2.4) для стационарного случая, получим

$$\begin{aligned} \hat{C} \left\{ \frac{\nu - dQ/dC}{\rho \Gamma(\gamma) \alpha^{\gamma-1}} + \left(\frac{\partial J}{\partial C} - \frac{l\nu/\rho - \partial W/\partial C}{\nu - \partial W/\partial T} \frac{\partial J}{\partial T} \right) \left(\frac{V_s \tau}{1 + \nu \tau} \right)^\gamma + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial V}{\partial C} - \frac{l\nu/\rho - \partial W/\partial C}{\nu - \partial W/\partial T} \frac{\partial V}{\partial T} \right) \left(\frac{V_s \tau}{1 + \nu \tau} \right)^{\gamma-1} \left[\frac{J_s}{\nu} ((1 + \nu \tau)^\gamma - 1) + \right. \right. \\ \left. \left. + V_s \tau \int_0^\infty F_*(V_s \tau x) \exp(x) dx \int_x^\infty \exp(-y) \Phi((1 + \nu \tau)y) dy \right] \right\} = 0. \quad (3.9) \end{aligned}$$

При нецелых значениях параметра γ функции типа $(1 + \nu \tau)^\gamma$ будут неоднозначными функциями комплексного параметра ν . Здесь взята ветвь степенной функции, вещественная при вещественных значениях $\nu > -1/\tau$. При нетривиальности возмущения $\hat{C} \neq 0$, что приводит к равенству нулю выражения в фигурных скобках в (3.9).

Далее ограничимся анализом устойчивости при отсутствии поступления кристаллов извне, т. е. принимаем $F_* \equiv 0$. Запишем уравнение (3.9) при $F_* \equiv 0$, опустив \hat{C} , следующим образом:

$$A p(p + \varepsilon)(p + 1)^\gamma + p \left[1 - \frac{\eta(p + \xi)}{p + \sigma} \right] + \varepsilon(p + 1)[(p + 1)^\gamma - 1] \left[1 - \frac{\mu(p + \xi)}{p + \sigma} \right] = 0, \quad (3.10)$$

$$p = \nu \tau,$$

где $A = J_s/(Q\tau\partial J/\partial C)$; $\varepsilon = (\partial \ln V/\partial C)/(\partial \ln J/\partial C)$; $\eta = (l\partial J/\partial T)/(\rho\partial J/\partial C)$; $\mu = (l\partial V/\partial T)/(\rho\partial V/\partial C)$; $\varepsilon = -\tau dQ/dC$; $\xi = -(\rho\tau/l)\partial W/\partial C$; $\sigma = -\tau\partial W/\partial T$. Такая запись удобна для анализа, так как практически всегда параметр $\varepsilon \in (0, 1)$. Поскольку, как правило, $\varepsilon \ll 1$, можно использовать методы малого параметра [12] для исследования кривой нейтральной устойчивости и других характеристик процесса.

Для построения многообразия нейтральной устойчивости в уравнении типа (3.10) обычно полагают $p = i\omega$ [2, 3, 11] и отделяют в нем действительную и мнимую части. Далее рассматривают два получившихся соотношения. Подстановка $p = i\omega$ в исследуемое на устойчивость стационарного решения уравнение позволяет определить частоту возникающих колебаний при потере устойчивости.

В общем случае рассмотренная процедура может дать не только границу области устойчивости стационарного решения, но и линии, разграничивающие области, в которых число корней уравнения типа (3.10) с отрицательной вещественной частью различно.

Поэтому из нескольких возможных ветвей $\operatorname{Re}(p) = 0$ ($p = \nu\tau$) нужно выбрать те, которые граничат с областями, где $\operatorname{Re}(p) < 0$ для любых значений параметров, т. е. с областями устойчивости. Практические случаи являются более простыми из-за ограничений на параметры, налагаемых из физических соображений (например, некоторые из них могут быть только положительными).

Легко заметить, что уравнение (3.10) всегда имеет корень $p = 0$, следовательно, $\omega = 0$, т. е. возможна потеря устойчивости с нулевой частотой. Этот случай не представляет интереса для приложений [2], поэтому далее вариант $p = 0$ ($\omega = 0$) не рассматривается.

4. Решение уравнения (3.10) при малых значениях ε . Как отмечено выше, обычно параметр ε — малая величина, что связано с более сильной зависимостью интенсивности нуклеации (по сравнению со скоростью роста кристаллов) от пересыщения. Поэтому анализ уравнения (3.10) при $\varepsilon \rightarrow 0$ имеет практическое значение.

Подставим $p = i\omega$ в уравнение (3.10) и будем искать его решение в виде разложений по малому параметру ε [12]:

$$A = A_0 + \varepsilon A_1 + \varepsilon^2 A_2 + \dots, \quad \omega = \omega_0 + \varepsilon \omega_1 + \varepsilon^2 \omega_2 + \dots \quad (4.1)$$

После некоторых преобразований из (3.10), отделяя действительную и мнимую части, получим уравнения

$$A_0[(\varkappa\sigma - \omega_0^2) \cos(\gamma\varphi) - (\sigma + \varkappa)\omega_0 \sin(\gamma\varphi)] + (\sigma - \eta\xi) \cos^\gamma \varphi = 0, \quad (4.2)$$

$$A_0[(\varkappa\sigma - \omega_0^2) \sin(\gamma\varphi) + (\sigma + \varkappa)\omega_0 \cos(\gamma\varphi)] + (1 - \eta)\omega_0 \cos^\gamma \varphi = 0;$$

$$A_1 E(\varkappa, \omega_0, \gamma, \sigma) + \omega_1 H(A_0, \omega_0, \gamma, \sigma, \varkappa, \eta) = L(\omega_0, \gamma, \mu, \sigma, \xi), \quad (4.3)$$

где

$$\varphi = \operatorname{arctg} \omega_0, \quad E = (\varkappa + i\omega_0)(\sigma + i\omega_0)(1 + i\omega_0)^\gamma,$$

$$H = iA_0[(\sigma + i\omega_0)(1 + i\omega_0)^\gamma + (\varkappa + i\omega_0)(1 + i\omega_0)^\gamma + \gamma(\varkappa + i\omega_0)(\sigma + i\omega_0)(1 + i\omega_0)^{\gamma-1}] + i(1 - \eta), \quad (4.4)$$

$$L = [1 + i\omega_0 - (1 + i\omega_0)^{\gamma+1}][1 - \mu - i(\sigma - \mu\xi)/\omega_0].$$

Выделив действительную и мнимую части комплексного уравнения (4.3) и разрешив линейную относительно A_1 и ω_1 систему уравнений, найдем

$$A_1 = \frac{L_{\operatorname{Re}} H_{\operatorname{Im}} - L_{\operatorname{Im}} H_{\operatorname{Re}}}{E_{\operatorname{Re}} H_{\operatorname{Im}} - E_{\operatorname{Im}} H_{\operatorname{Re}}}, \quad \omega_1 = \frac{L_{\operatorname{Im}} E_{\operatorname{Re}} - L_{\operatorname{Re}} E_{\operatorname{Im}}}{E_{\operatorname{Re}} H_{\operatorname{Im}} - E_{\operatorname{Im}} H_{\operatorname{Re}}}, \quad (4.5)$$

где индексы Re , Im соответствуют действительной и мнимой частям функций, определенных формулами (4.4). Ясно, что последующие члены разложений (4.1) A_j , ω_j ($j \geq 2$) определяются подобными (4.3) линейными уравнениями, в коэффициенты которых входят уже вычисленные параметры. Здесь мы ограничимся анализом главного приближения (4.2), определяющего поведение характеристик устойчивости системы и позволяющего находить поправки A_1 , ω_1 по соотношениям (4.4), (4.5).

В свою очередь, в некоторых предельных случаях зависимости (4.2)–(4.5) могут быть упрощены. Влияние тепловых эффектов на устойчивость кристаллизующей полидисперсной системы можно легко проследить в случае малости некоторых параметров, характеризующих эти эффекты.

Рассмотрим случай $|\eta| \ll 1$. При этом будем полагать $\sigma = O(1)$, $\xi = O(1)$ и $\varkappa = 0$, т. е. считаем приток массы в растворе Q не зависящим от пересыщения (см., например, [2, 7]). Выполнив разложение соотношений (4.2) в ряд по степеням η и ограничившись двумя первыми слагаемыми, после некоторых преобразований найдем

$$\varphi = \frac{\pi}{2\gamma} - \frac{\eta\{\sigma - \xi \operatorname{tg}[\pi/(2\gamma)]\}}{\gamma\{\sigma^2 + \operatorname{tg}^2[\pi/(2\gamma)]\}}, \quad (4.6)$$

$$A_0 = \frac{\cos^\gamma[\pi/(2\gamma)]}{\operatorname{tg}[\pi/(2\gamma)]} \left\{ 1 - \eta \left[1 - \frac{(\sigma - \xi) \operatorname{tg}[\pi/(2\gamma)]}{\sigma^2 + \operatorname{tg}^2[\pi/(2\gamma)]} \left(\frac{\sigma}{\operatorname{tg}[\pi/(2\gamma)]} + \operatorname{tg} \frac{\pi}{2\gamma} + \frac{2}{\gamma \sin^2(\pi/\gamma)} \right) \right] \right\}.$$

Данные выражения справедливы, когда параметр γ отличается от единицы. Как уже отмечалось, случай $\gamma = 1$ встречается в практике [6]. В этом случае лучше использовать уравнение (3.10), которое при $\gamma = 1$ становится полиномом четвертой степени с известным корнем $p = 0$, т. е., по существу, полиномом третьей степени. Для полиномов установлены простые критерии (например, критерий Гурвица [13]) для определения положения корней в левой полуплоскости плоскости комплексного переменного p , которые сводятся к ряду неравенств. Эти неравенства легко проверяются, поэтому случай $\gamma = 1$ здесь не рассматривается. В известном смысле это простейший вариант уравнений кристаллизации. В случае, когда параметр γ близок к единице, нахождение поправок к варианту $\gamma = 1$ при помощи метода возмущений особых трудностей не вызывает. Отметим, что уравнение (3.10) сводится к полиному не только при $\gamma = 1$, но и при $\gamma = 2, 3$ ($\gamma = 3$ относится к кинетическому режиму) из интересующего нас диапазона значений параметра γ . Оба этих режима встречаются в практике.

Как соотношения (4.2)–(4.5), так и их предельный вариант (4.6) описывают только одну ветвь кривой нейтральной устойчивости $\operatorname{Re}(p) = 0$, что связано с порядком слагаемых в разложении (4.1). Это следует, например, из соотношений (4.2), которые принимают неопределенный вид при $A_0 \rightarrow 0$, $\varphi \rightarrow \pi/2$, $\omega_0 \rightarrow \infty$. Таким образом, решение в форме (4.1) не исчерпывает всех решений уравнения (3.10). Для построения еще одной ветви нейтральной устойчивости $\operatorname{Re}(p) = 0$ в (3.10) подставим $p = i\omega$, отделим действительную и мнимую части и исключим параметр A из найденной таким способом системы уравнений. После некоторых преобразований получим выражение ($\psi = \arctg \omega$)

$$\begin{aligned} & \sin \psi \cos^\gamma \psi \{ \omega(1 - \eta)[(\varkappa\sigma - \omega^2) \cos(\gamma\psi) - (\sigma + \varkappa)\omega \sin(\gamma\psi)] - (\sigma - \eta\xi)[(\varkappa\sigma - \omega^2) \sin(\gamma\psi) + \\ & + (\sigma + \varkappa)\omega \cos(\gamma\psi)] \} + \varepsilon \{ (1 - \mu)(\varkappa\sigma - \omega^2 - \sigma - \varkappa)\omega \sin \psi - (\sigma - \mu\xi)[(\varkappa\sigma - \omega^2) \{ \cos[(2\gamma + 1)\psi] - \\ & - \cos[(\gamma + 1)\psi] \} \cos^\gamma \psi \} - (\sigma + \varkappa)\omega \{ \sin[(2\gamma + 1)\psi] - \sin[(\gamma + 1)\psi] \} \cos^\gamma \psi \} + \\ & + (1 - \mu)\omega \cos^\gamma \psi \{ (\varkappa\sigma - \omega^2) \sin[(\gamma - 1)\psi] + (\sigma + \varkappa)\omega \cos[(\gamma - 1)\psi] \} = 0. \end{aligned} \quad (4.7)$$

Если в (4.7) положить $\varepsilon = 0$, то равенство нулю выражения в первых фигурных скобках следует из формул (4.2), т. е. разложение (4.1) относится к данной ветви решения уравнения (3.10). Вторая ветвь определяется равенством $\cos^\gamma \psi = 0$, т. е. $\psi = \pi/2$ в главном приближении. Случай $\sin \psi = 0$, т. е. $\omega = 0$, здесь не рассматривается. Записывая новое разложение в форме

$$A = \varepsilon^{1+1/\gamma} (\tilde{A}_0 + \varepsilon \tilde{A}_1 + \dots), \quad \omega = \varepsilon^{-1/\gamma} (\tilde{\omega}_0 + \varepsilon \tilde{\omega}_1 + \dots) \quad (4.8)$$

и считая $1 < \gamma < 3$, получим

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_0 &= [(1 - \eta) \cos(\pi\gamma/2)/(\mu - 1)]^{1/\gamma}, \quad \tilde{A}_0 = (\mu - 1) \operatorname{tg}(\pi\gamma/2), \\ \tilde{\omega}_1 &= \operatorname{tg}(\pi\gamma/2) [\tilde{\omega}_0(\varkappa + \sigma + \gamma) - (\sigma - \eta\xi)/(1 - \eta)]/\gamma; \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\begin{aligned} \tilde{A}_1 &= \tilde{\omega}_0^{-2-\gamma} \left[(\sigma - \eta\xi) \cos \frac{\pi\gamma}{2} + (1 - \eta)\gamma \tilde{\omega}_1 \sin \frac{\pi\gamma}{2} \right] + \\ &+ \frac{(1 - \mu)[1 + \gamma + (\sigma - \mu\xi)/(1 - \mu)]}{\tilde{\omega}_0^2} - \frac{\tilde{A}_1 \tilde{\omega}_1}{\tilde{\omega}_0}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Формулы (4.9), (4.10) получены из (3.10) при $p = i\omega$ после разделения действительной и мнимой частей, разложения по степеням параметра ε и группировки слагаемых одного порядка по ε .

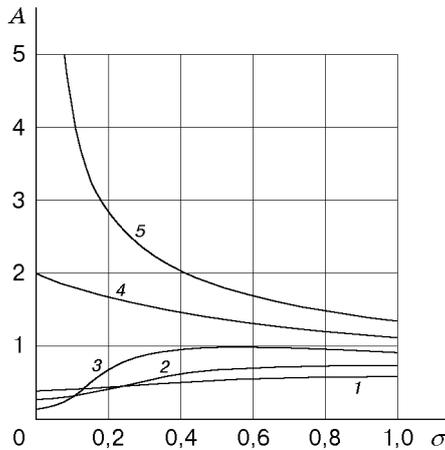


Рис. 1

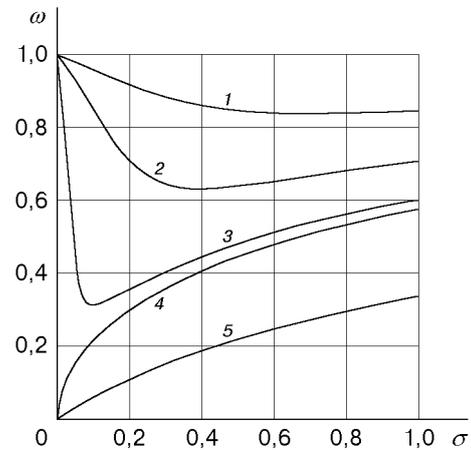


Рис. 2

Формулы (4.8)–(4.10) просты по своей структуре и не требуют дальнейших упрощений. Упрощения уравнения (4.2), связанные с малостью других (не η) параметров, характеризующих тепловые эффекты процесса массовой кристаллизации, здесь не рассматриваются.

5. Примеры расчетов. На рис. 1, 2 представлены решения уравнений (4.2) при $\eta = O(1)$. Сама система уравнений (4.2) несложна для анализа, и проблема ее интерпретации связана только с многопараметричностью. На рис. 1–4 представлены результаты расчетов при $\xi = 0$, $\varepsilon = 0$, $\varkappa = 0$, $\gamma = 2$ ($\alpha = 3/2$). Случай $\alpha = 3/2$ представляет практический интерес, поскольку реализуется в кристаллизаторах при числах Рейнольдса, превышающих 500 [14]. При этом для частоты возникающих колебаний ω и параметра A , характеризующего влияние зарождающихся частиц на устойчивость стационарного решения, из формул (4.2) можно получить аналитические выражения

$$A = \frac{\sigma^3 + 2\sigma^2 + \sigma - 2 + (\sigma + 2)P + \eta(2\sigma^2 + 3\sigma + 2)}{4\sigma(\sigma + 1)^2}, \quad (5.1)$$

$$\omega = \sigma / \{[\sigma^2 - 1 + P + \eta(2\sigma + 1)]/2\}^{1/2},$$

где $P = \{[\sigma^2 + 1 + \eta(2\sigma + 1)]^2 - 4\eta(\sigma + 1)^2\}^{1/2}$. В (5.1) берется арифметическое значение корня. Можно показать, что при выборе знака “минус” перед P выражение для параметра A будет отрицательным. Такой случай ($A < 0$), известный как эффект Гаммана [2, 15], редко встречается в практике. При этом $\partial J/\partial C < 0$, что приводит к неравенству $A < 0$. Здесь этот вариант не рассматривается. Кроме неравенства $\partial J/\partial C > 0$ реализуется также $\partial J/\partial T > 0$, поэтому $\eta = (l\partial J/\partial T)/(\rho\partial J/\partial C) > 0$. Далее рассматривается только случай $\eta > 0$. Интенсивность теплового потока в кристаллизируемую систему обычно определяется выражением [3] $W(T) = K(T_t - T)$, использованным при анализе пузырькового кипения (T_t — температура термостата, K — эффективный коэффициент теплообмена). При кристаллизации эта функция может дополняться слагаемым $(T_* - T)/\tau$, где T_* — температура на входе в систему, которая в общем случае может не совпадать с T_t . Типичной является ситуация, когда $\sigma = -\tau\partial W/\partial T > 0$, поэтому далее σ считаем положительным параметром. Равенство нулю параметра \varkappa означает, что $Q = \text{const}$. Этот случай рассмотрен в [2].

Выражения (5.1) сложны для анализа. Интерес представляют некоторые их предельные случаи. На рис. 1 представлена зависимость $A(\sigma)$ при $\eta = 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25$ (кривые 1–5 соответственно). Область устойчивости лежит выше приведенных линий по

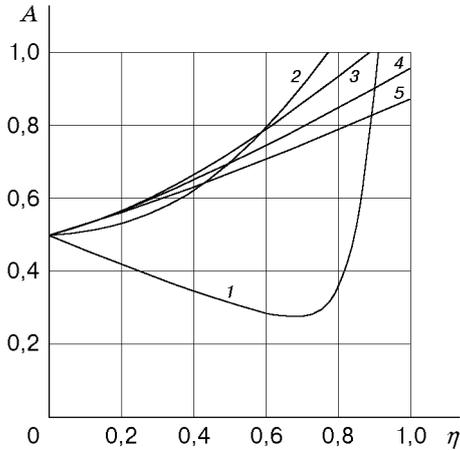


Рис. 3

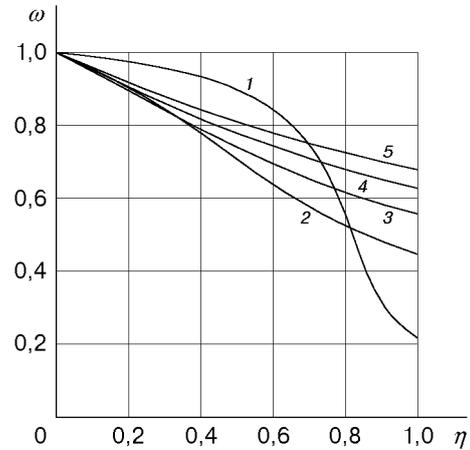


Рис. 4

оси A . Кривая 4 имеет разграничительный характер, отделяя кривые с конечным пределом при $\sigma \rightarrow 0$ ($\eta < 1$) от кривых, для которых ось A является вертикальной асимптотой. Уравнение кривой 4 ($\eta = 1$) имеет вид $A(\sigma, 1) = [(\sigma + 2)/(\sigma + 1)]^2/2$. При $\sigma \rightarrow 0$ (кривые 1–3) функция A имеет следующую асимптотику: $A(\sigma, \eta) = (1 - \eta)/2 + O(\sigma)$. При $\sigma \rightarrow 0$ ($\eta > 1$) функция A имеет вид $A(\sigma, \eta) = (\eta - 1)/\sigma + 2 + O(\sigma)$. При больших значениях σ ($\sigma \rightarrow \infty$) $A(\sigma, \eta) = 1/2 + 2/\sigma + 15/(4\sigma^2) + \eta(1/\sigma + 3/\sigma^2) + O(\sigma^{-3})$. Этот результат не зависит от того, больше или меньше единицы параметр η .

На рис. 2 представлена зависимость частоты возникающих при потере устойчивости автоколебаний от параметра σ при $\eta = 0,3; 0,6; 0,9; 1,0; 3,0$ (кривые 1–5 соответственно). Как и на рис. 1, кривая 4 разграничивает семейства кривых. При $\eta < 1$ кривые выходят из точки ($\sigma = 0, \omega = 1$), при $\eta > 1$ — из начала координат. Уравнение кривой 4 имеет вид $\omega(\sigma, 1) = [\sigma/(\sigma + 2)]^{1/2}$. Асимптотику зависимости $\omega(\sigma, \eta)$ при $\sigma \rightarrow 0$ можно записать следующим образом: $\omega(\sigma, \eta) = 1 - \sigma\eta/(1 - \eta) + O(\sigma^2)$, $\eta < 1$; $\omega(\sigma, \eta) = \sigma(\eta - 1)^{-1/2}[1 + \sigma\eta/(1 - \eta) + O(\sigma^2)]$, $\eta > 1$. При больших значениях параметра σ независимо от того, больше или меньше единицы параметр η , имеет место асимптотическая формула $\omega(\sigma, \eta) = 1 - \eta/\sigma + O(\sigma^{-2})$, $\sigma \rightarrow \infty$. На кривых 1–3 (рис. 2) минимальное значение $\omega_{\min} = \sigma^{1/2}$ достигается в точках $\sigma = 1 - \eta$.

На рис. 3 приведена зависимость $A(\eta)$ при $\sigma = 0,1; 0,6; 1,1; 1,6; 2,1$ (кривые 1–5 соответственно). При $\eta \rightarrow 0$ $A(\sigma, \eta) = 1/2 + \eta(\sigma - 1/2)/(1 + \sigma^2) + O(\eta^2)$. При больших значениях параметра η $A(\sigma, \eta) = [\sigma^2 - 1 + \eta(2\sigma + 1)]/[\sigma(2\sigma + 1)] + O(\eta^{-1})$, т. е. график асимптоты представляет собой прямую линию. Область устойчивости, как и на рис. 1, лежит выше приведенных кривых по направлению оси A .

На рис. 4 представлена зависимость частоты автоколебаний, возникающих при потере устойчивости, от параметра η при $\sigma = 0,1; 0,5; 0,9; 1,3; 1,7$ (кривые 1–5 соответственно). В области малых значений параметра η $\omega(\sigma, \eta) = 1 - \sigma\eta/(1 + \sigma^2) + O(\eta^2)$, $\eta \rightarrow 0$. При больших значениях η и фиксированных σ асимптотика функции $\omega(\sigma, \eta)$ записывается следующим образом: $\omega(\sigma, \eta) = \sigma[\eta(2\sigma + 1)]^{-1/2}\{1 - (2\sigma^3 - 2\sigma - 1)/[\eta(2\sigma + 1)]^2 + O(\eta^{-2})\}$, $\eta \rightarrow \infty$.

На рис. 5 представлена зависимость угла ψ ($\psi = \arctg \omega$) от параметра η при $\varepsilon = 0, \xi = 0, \varkappa = 0, \sigma = 1$ и $\gamma = 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0$ (кривые 1–5 соответственно). Расчет проводился по формуле (4.7), которая при указанных значениях параметров $\varepsilon, \xi, \varkappa$ и σ имеет вид $\omega(1 - \eta)[\omega \cos(\gamma\psi) + \sigma \sin(\gamma\psi)] = \sigma[\sigma \cos(\gamma\psi) - \omega \sin(\gamma\psi)]$. Из рис. 5 следует неоднозначность зависимости $\psi(\eta)$. Необходимо отметить, что кривые 4', 5' соответствуют $A < 0$, что редко реализуется на практике.

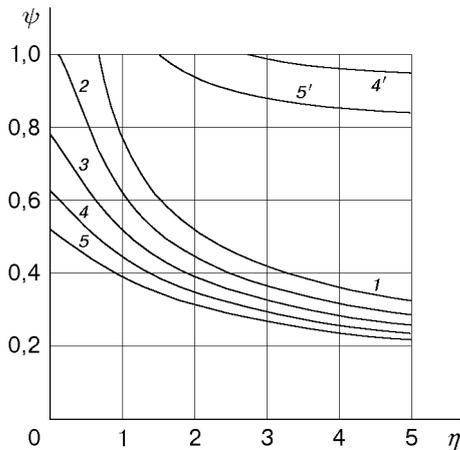


Рис. 5

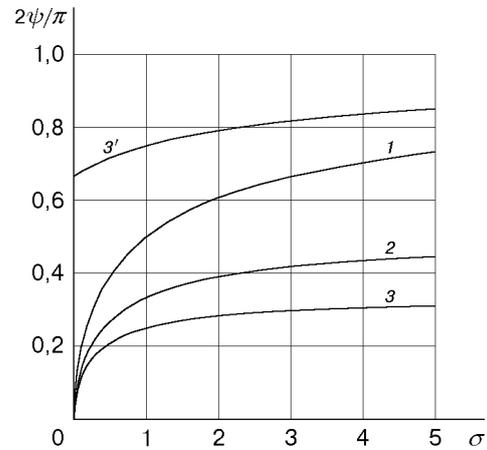


Рис. 6

На рис. 6 представлена зависимость $\psi(\sigma)$ при $\varepsilon = 0$, $\xi = 0$, $\varkappa = 0$, $\eta = 1$ и $\gamma = 1,0; 2,0; 3,0$ (кривые 1–3 соответственно). Кривая 3' соответствует $A < 0$. Расчет проводился по той же формуле, что и для кривых на рис. 5. При выбранных значениях параметра γ для функций $\psi(\sigma)$ могут быть найдены аналитические выражения.

В общем случае исследование устойчивости стационарного решения при $F_* \neq 0$ в уравнении (3.9) сопряжено с рядом трудностей. Отметим наиболее простой случай (имеющий практическое значение) $F_* = N\delta(\zeta + 0)$, где N — число кристаллов; $\delta(\zeta)$ — дельта-функция Дирака. Используя свойства функции Дирака, можно показать, что в переменных f, r функция f_* будет иметь аналогичный вид $f_* = N\delta(r + 0)$. Физический смысл этого выражения соответствует условиям поступления на вход кристаллизатора монодисперсной фракции пренебрежимо малого размера (например, постоянно загружаемой фракции кристаллов из другого кристаллизатора). Вычисление интеграла в формуле (3.9) дает величину $N[(1 + \nu\tau)^\gamma - 1]/(\nu\tau)$, что, как легко заметить, соответствует увеличению интенсивности нуклеации J_s на величину N/τ в этой формуле. Таким образом, подача на вход кристаллизуемой системы монодисперсной фракции пренебрежимо малого размера эквивалентна фиктивной нуклеации интенсивности N/τ , что поясняет физический смысл функции $f_* = N\delta(r + 0)$. Это означает, что уравнение (3.10) сохранит свой вид. Изменится только величина параметра A . Поэтому отдельного исследования устойчивости стационарного решения с данной входной функцией f_* не требуется.

6. Выводы. Таким образом, для исследования устойчивости стационарного решения задачи массовой кристаллизации в неизотермических условиях в общем случае получено трансцендентное уравнение относительно частоты возникающих автоколебаний. Для ряда примеров представлены результаты решения этого уравнения, полученные асимптотическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Буевич Ю. А., Наталуха И. А. Неустойчивость и автоколебания при кипении в объеме // *Теплофизика высоких температур.* 1988. Т. 26, № 3. С. 535–543.

4. **Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др.** Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980.
5. **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.
6. **Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Кольцова Э. М.** Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. М.: Наука, 1983.
7. **Наталуха И. А.** Математическое моделирование динамических режимов массовой кристаллизации // Теорет. основы хим. технологии. 1996. Т. 30, № 4. С. 399–410.
8. **Буевич Ю. А., Иванов А. О.** Об эволюции системы зародышей, растущих в диффузионном режиме с флуктуирующими скоростями // ПМТФ. 1993. Т. 34, № 2. С. 106–113.
9. **Лебедев Н. Н.** Специальные функции и их приложения. М.; Л.: Физматгиз, 1963.
10. **Дьяконов В. П.** Справочник по применению системы Eureka. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 1993.
11. **Мошинский А. И.** Об одном предельном режиме кристаллизации полидисперсной системы из растворов // ПМТФ. 1993. Т. 34, № 6. С. 75–83.
12. **Коул Дж.** Методы возмущений в прикладной математике. М.: Мир, 1972.
13. **Лаврентьев М. А., Шабат Б. В.** Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1973.
14. **Романков П. Г., Рашковская Н. Б., Фролов В. Ф.** Массообменные процессы химической технологии. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1975.
15. **Стрикленд-Констебл Р. Ф.** Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра. Ленингр. отд-ние, 1971.

Поступила в редакцию 24/III 1999 г.
