

03;05;12

## Расчет кинетики роста и дисперсности кристаллов $K_2SO_4$ в каплях испаряющегося раствора

© В.Ю. Федоров

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: v.fedorov@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 2 декабря 2009 г.)

На основе экспериментальных данных по кинетике испарения капель насыщенного раствора  $K_2SO_4$  и кинетике зарождения первых кристаллов разработана простая методика расчета концентрации раствора, количества, размеров и дисперсности растущих кристаллов. Расчеты показывают хорошее сходство с экспериментальными данными по кинетике роста кристаллов  $K_2SO_4$  и их дисперсности после полного испарения воды. Показан линейный характер зависимости дисперсности кристаллов от обратного времени испарения капель различной начальной высоты.

### Введение

Суммарная удельная поверхность (дисперсность) и гранулометрический состав частиц, получаемых в результате многообразных методов массовой кристаллизации из растворов [1] для химической и фармацевтической промышленности [2], для производства минеральных удобрений [3], оказывают существенное влияние на многие физические свойства кристаллических продуктов массового производства [1,4]. Аналогичным образом дисперсность микроструктуры металлических изделий, получаемых кристаллизацией из расплава, оказывает существенное влияние на их механические свойства [5–7]. В наиболее общем случае [8,9] средние размеры неметаллических и металлических кристаллов (и их дисперсность) зависят от продолжительности процесса, скорости возникновения центров кристаллизации и скорости их роста, которые определяются величиной пересыщения раствора (или переохлаждения расплава), изменяющейся во времени по сложному закону [9]. Однако методы прогнозирования дисперсности кристаллического продукта, базирующиеся на физических закономерностях роста кристаллов в растворах, например, уравнении материального баланса [9] или различных методиках математического моделирования [10], оказались достаточно сложными для их практического использования. Сложности связаны не только с самими вычислительными процедурами, но и с трудностями учета реальных условий массо- и теплообмена в многообразных методах кристаллизации и вариантах кристаллизационных установок. Поэтому количественные закономерности формирования дисперсности металлических и неметаллических кристаллов остаются не до конца понятными и любые экспериментальные данные по этой проблеме представляют практическую ценность.

Поиск количественной зависимости дисперсности микроструктуры алюминиевых сплавов от неизменных во времени условий направленной кристаллизации (способ Степанова) дал хорошие результаты. В работах [11,12] найдена зависимость дисперсности различных фаз и

структурных составляющих (со своими коэффициентами) алюминиевых сплавов от обратного времени затвердевания. При этом оказалось, что дисперсность дендритов  $\alpha$  — твердого раствора (металл) и дисперсность полиэдрических частиц кремния (не металл) имеет одинаковый линейный характер зависимости (со своими коэффициентами) от обратного времени затвердевания [12]. Результаты работы [12] позволили сделать предположение о полной количественной аналогии механизмов формирования дисперсности одновременно растущих металлических и неметаллических кристаллов любых форм (о сходстве механизмов и форм роста неметаллических и металлических дендритов уже давно известно [13,14]). Наблюдение роста кристаллитов в затвердевающем металле без вмешательства в сам процесс просто невозможно, и можно наблюдать лишь конечный результат кристаллизации в виде той или иной микроструктуры металла. Поэтому наблюдение за ростом неметаллических кристаллов в растворах может оказаться полезным для понимания общих закономерностей формирования дисперсности.

Исследование роста кристаллов  $K_2SO_4$  в каплях испаряющегося раствора показало [15], что дисперсность этих полиэдрических кристаллов имеет такой же линейный характер зависимости от обратного времени их роста, как и дисперсность фаз и структурных составляющих в алюминиевых сплавах [12]. Найденные экспериментальные зависимости подтверждают гипотезу о едином механизме формирования дисперсности. Для понимания и объяснения найденных экспериментальных зависимостей необходимо их сопоставление с существующими представлениями о закономерностях роста кристаллов. Для этого надо иметь как минимум количественные данные о концентрации раствора и скорости возникновения центров кристаллизации в процессе испарения капель.

Целью настоящей работы является исследование изменения концентрации раствора  $K_2SO_4$  в процессе испарения капель различной начальной высоты до и после зарождения кристаллов, а также исследование

закономерностей зарождения кристаллов в зависимости от концентрации раствора.

## 1. Эксперимент

Насыщенный раствор готовился из химически чистой соли  $K_2SO_4$  и дистиллированной воды. Концентрация насыщения при комнатной температуре  $20^\circ C$  составляла 10 g соли на 90 g чистой воды [16]. На обезжиренные предметные стекла наносились тонкие пленки с отверстиями (одинакового диаметра), края которых служили препятствиями для самопроизвольного растекания каплей раствора. На чистые поверхности стекол, ограниченные отверстиями в пленках, высаживались капли насыщенного раствора с различной начальной высотой. Капли первоначально насыщенного раствора испарялись в спокойном воздухе при постоянной температуре.

Измерялась высота каждой капли через определенные промежутки времени, фиксировались моменты обнаружения и количество первых кристаллов в каждой капле, измерялось время полного испарения каплей. Измерение высоты каплей производилось с помощью механического измерительного инструмента с ценой деления 0.02 mm. Относительная влажность воздуха в различные дни наблюдений не оставалась постоянной, что сказывалось на скорости испарения исследуемых каплей.

## 2. Результаты и их обсуждение

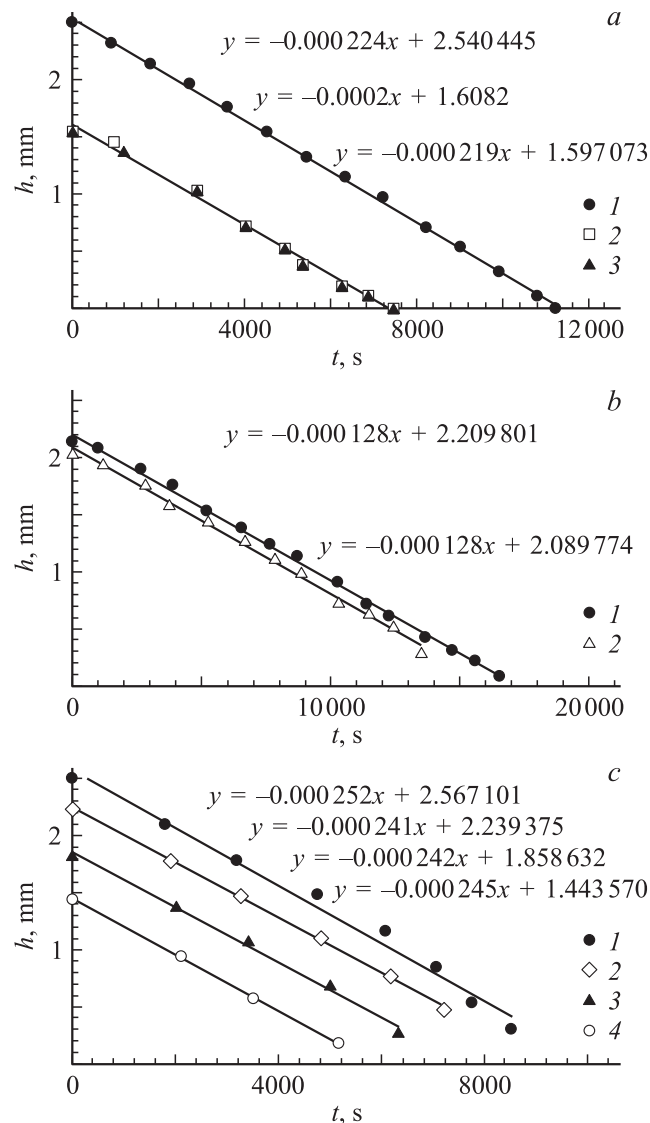
### 2.1. Кинетика испарения каплей различных начальных размеров

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости высоты одновременно испаряющихся каплей различных начальных размеров от времени испарения. Зависимости на рис. 1, *a* получены для каплей чистой дистиллированной воды с различными начальными размерами: высоты  $h$  и радиуса основания  $r$ . Зависимости на рис. 1, *b* получены для одновременно испаряющихся каплей чистой воды (1) и насыщенного раствора  $K_2SO_4$  (2). Все зависимости на рис. 1, *c* относятся к каплям первоначально насыщенного раствора  $K_2SO_4$  с различной начальной высотой. Зависимости на рис. 1 получены при постоянной температуре окружающего воздуха  $21^\circ C$ , но при различной относительной влажности воздуха  $W$  ( $W_c < W_a < W_b$ ).

Из найденных экспериментальных зависимостей можно сделать следующие выводы.

1. При фиксированных условиях испарения (температура и относительная влажность воздуха) скорость уменьшения высоты каплей  $\Delta h/\Delta t$  постоянна и не зависит ни от радиуса основания капли, ни от ее начальной высоты, что согласуется с данными работы [17].

2. Скорость уменьшения высоты каплей  $\Delta h/\Delta t$  чистой воды и первоначально насыщенного раствора  $K_2SO_4$  одинакова (рис. 1, *b*). Это равенство значений скорости



**Рис. 1.** Зависимости высоты каплей  $h$  от времени испарения  $t$ : *a* — капли чистой воды с начальными размерами: 1 — радиус основания  $r = 4$  mm, высота  $h = 2.5$  mm; 2 —  $r = 2.8$ ,  $h = 1.55$ ; 3 —  $r = 4$ ,  $h = 1.55$ . *b* — капли чистой воды (1) с  $r = 4$  mm,  $h = 2.14$  mm; и первоначально насыщенного раствора  $K_2SO_4$  (2) с  $r = 4$  mm,  $h = 2.02$  mm. *c* — капли первоначально насыщенного раствора  $K_2SO_4$  с начальными размерами: 1 —  $r = 2.5$  mm,  $h = 2.5$  mm; 2 —  $r = 3.5$ ,  $h = 2.22$ ; 3 —  $r = 2.5$ ,  $h = 1.82$ ; 4 —  $r = 2.5$ ,  $h = 1.44$ .

испарения объясняется сильной разбавленностью раствора: в насыщенном растворе на одну молекулу  $K_2SO_4$  приходится 87 молекул воды.

3. Увеличение относительной влажности воздуха  $W$  приводит к уменьшению скорости испарения каплей (рис. 1, *b-c*,  $W_b > W_c$ ,  $(\Delta h_b/\Delta t) < (\Delta h_c/\Delta t)$ ).

В уравнениях для линий тренда  $h = h_0 - At$  (рис. 1) скорость уменьшения высоты каплей  $\Delta h/\Delta t$  численно равна коэффициенту  $A$ . Рассмотрим, от чего зависит эта скорость.

Поскольку высота капле не превышала радиус их основания, капли можно считать сферическими сегментами. Объем сферического сегмента  $V$  равен [17]:

$$V = \frac{\pi h(3r^2 + h^2)}{6}, \quad (1)$$

где  $h$  — высота сегмента (капли),  $r$  — радиус основания сегмента (капли).

Тогда по формулам для сферического сегмента [17] уменьшение объема капли  $\Delta V$ , вызванное испарением воды, можно найти через уменьшение ее высоты на  $\Delta h$ :

$$\Delta V = S\Delta h/2,$$

где  $S$  — поверхность капли, с которой происходит испарение воды. Плотность потока испарения воды  $q$  равна отношению объема испарившейся воды  $\Delta V$  к площади поверхности капли  $S$  и интервалу времени  $\Delta t$ , за которое произошло испарение:

$$q = \frac{\Delta V}{S\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta h}{\Delta t}. \quad (2)$$

Таким образом, скорость уменьшения высоты капли  $\Delta V/\Delta t = A$  постоянна и равна удвоенной плотности потока испарения воды  $A = 2q$ , что и объясняет линейный характер зависимостей на рис. 1. Уменьшение относительной влажности окружающего воздуха должно приводить к увеличению плотности потока испарения воды и скорости испарения капли, что также подтверждается экспериментальными данными на рис. 1.

## 2.2. Расчет концентрации раствора (без кристаллов) в испаряющихся каплях различных начальных размеров

Линейная зависимость высоты капли от времени (рис. 1) позволяет рассчитать концентрацию раствора в любой момент времени для фиксированных условий испарения ( $A = 2q = \text{const}$ ). Принимаем, что испарением соли из раствора можно пренебречь. Тогда для капли в форме сферического сегмента начальный  $V_0$  и текущий объем  $V_i$  капли вычисляются на основании (1) по измеренным значениям  $h_0$  — начальной и  $h_1$  — текущей высоты капли (радиус основания капли остается постоянным).

Для упрощения расчетов в нашей задаче для соли  $K_2SO_4$  принимаем, что объем раствора любой концентрации равен сумме объемов чистой воды и твердой соли. Это допущение основано на том, что объем реального раствора при концентрации насыщения (при 20°C) [16] лишь на 1.4% меньше объема, находящего по сумме чистых компонентов. Это означает, что объем растворенной соли  $K_2SO_4$  практически равен объему твердой соли, который возникнет после кристаллизации из этого раствора. (При большей разнице объемов растворенной и твердой соли сам процесс кристаллизации должен приводить к увеличению объема

раствора. В таком случае вместо прямых на рис. 1 были бы получены более сложные кривые). Поэтому для дальнейших расчетов удобнее использовать не массовую, а объемную концентрацию раствора:

$$C = \frac{V_s}{V_s + V_h},$$

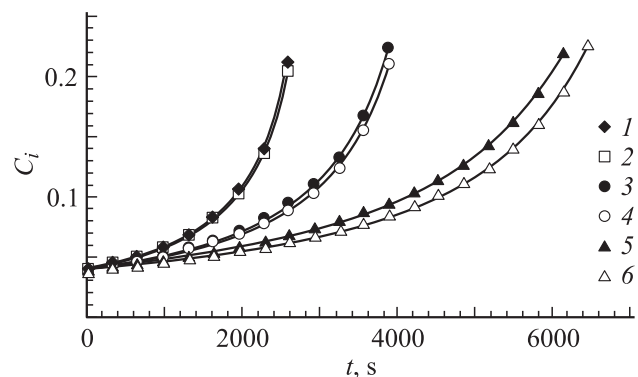
где  $V_s$  — объем соли,  $V_h$  — объем воды.

В объеме  $V_0$  капли, высаживаемой на стекло, содержится  $V_0C_0$  количество соли,  $C_0$  — концентрация насыщения. В процессе последующего испарения воды из капли количество соли в ней остается неизменным ( $V_0C_0 = \text{const}$ ), уменьшается лишь текущий объем  $V_i$  раствора. Поэтому текущая концентрация раствора  $C_i$  рассчитывается по формуле

$$C_i = \frac{V_0C_0}{V_i}. \quad (3)$$

Выбрав начальные размеры капли ( $r, h_0$ ), скорость ее испарения ( $A = 2q = \text{const}$ ) и шаг по времени ( $\Delta t$ ), находим текущую высоту капли  $h_i$  (по уравнению для линии тренда), ее текущий объем  $V_i$  (по формуле (2)), и текущую концентрацию раствора  $C_i$  (по формуле (3)). Выполнив такие расчеты, с заданным шагом по времени, до момента полного испарения воды из капли, получаем зависимость концентрации раствора  $C_i$  от времени испарения капли.

На рис. 2 представлены расчетные зависимости текущей концентрации раствора  $C_i$  без кристаллов от времени  $t$  испарения капле, имеющих разные начальные размеры. Испарение происходит при одной температуре и скорости испарения капли  $A = 3.09 \cdot 10^{-4}$  мм/с. Из рисунка видно, что за одинаковое время испарения концентрация раствора окажется выше в каплях с меньшими начальными размерами. В каплях с меньшей начальной высотой увеличение концентрации раствора



**Рис. 2.** Расчетные зависимости текущей концентрации раствора  $C_i$  (без кристаллов) от времени  $t$  испарения капле, имеющих разные начальные размеры. Испарение происходит в одинаковых условиях  $A = 3.09 \cdot 10^{-4}$  мм/с. Кривые 1, 3, 5 получены для капле с радиусом основания  $r = 2.5$  мм и начальными высотами 1.0, 1.5 и 2.5 мм соответственно. Кривые 2, 4, 6 получены для капле с радиусом основания  $r = 4.0$  мм и такими же начальными значениями высоты.

происходит с большей скоростью. Увеличение диаметра основания капли при равных начальных высотах способствует уменьшению скорости роста концентрации раствора. Однако влияние диаметра более слабое, чем влияние высоты капли.

Таким образом, начальные размеры капли ( $r, h_0$ ) и известные условия испарения ( $A = 2q$ ) определяют не только время полного испарения капли, но и скорость изменения текущей концентрации раствора  $\Delta C_i/\Delta t$  от времени испарения.

Кроме текущей концентрации раствора в испаряющейся капле полезной характеристикой является величина объема избыточной соли  $V_{si}$ . Эта величина находится как разность между объемом соли, содержащимся в капле, и объемом соли, обеспечивающим концентрацию насыщения  $C_0$  в капле с текущим объемом  $V_i$ . Другими словами, величина  $V_{si}$  показывает, какой объем соли должен выделяться в виде кристаллов, чтобы концентрация раствора по мере испарения воды не превышала концентрации насыщения  $C_0$

$$V_{si} = \frac{\Delta V_{hi} C_0}{(1 - C_0)}, \quad (4)$$

где  $\Delta V_{hi}$  — объем испарившейся воды на  $i$ -м шаге по времени.

Так как испарением соли пренебрегаем, вся потеря воды связана с уменьшением объема капли от начального  $V_0$  до текущего  $V_i$  объема:  $\Delta V_{hi} = V_0 - V_i$ . Величина объема избыточной соли  $V_{si}$  понадобится нам в дальнейшем для сравнения с расчетными значениями объема кристаллов.

Поскольку скорость изменения текущей концентрации раствора  $\Delta C_i/\Delta t$  существенным образом зависит от размеров капли и условий ее испарения, естественно предположить, что именно эта величина должна влиять на размеры и дисперсность кристаллов.

### 2.3. Расчет концентрации раствора и размеров первой группы кристаллов, растущих в испаряющейся капле

Простота расчета концентрации раствора  $K_2SO_4$  в испаряющихся каплях позволяет использовать эту методику для решения более сложной задачи. Если к расчету концентрации раствора на каждом шаге по времени добавить условие роста кристаллов в зависимости от найденной концентрации, то получим расчет размеров кристаллов по мере испарения капли.

Наличие режимов быстрого и медленного роста кристаллов  $K_2SO_4$  [15], большая суммарная продолжительность этого процесса и малые размеры кристаллов после полного испарения воды позволяют предположить, что диффузия соли в растворе не ограничивает скорости роста кристаллов и не является лимитирующим фактором.

Считаем, что первые кристаллы зарождаются при максимально возможной величине пересыщения раствора  $K_2SO_4$  [9], отвечающей объемной концентрации

$C_k = 0.057 \text{ mm}^{-3}$ . В экспериментах, описываемых в настоящей работе, как и по данным [15], количество первых кристаллов для аналогичных размеров капли и условий испарения лежало в узком диапазоне от 45 до 55 штук. Для расчетов принимаем его равным 50. Выделением следующих кристаллов пока пренебрегаем и считаем, что в капле растут только первые выделившиеся кристаллы.

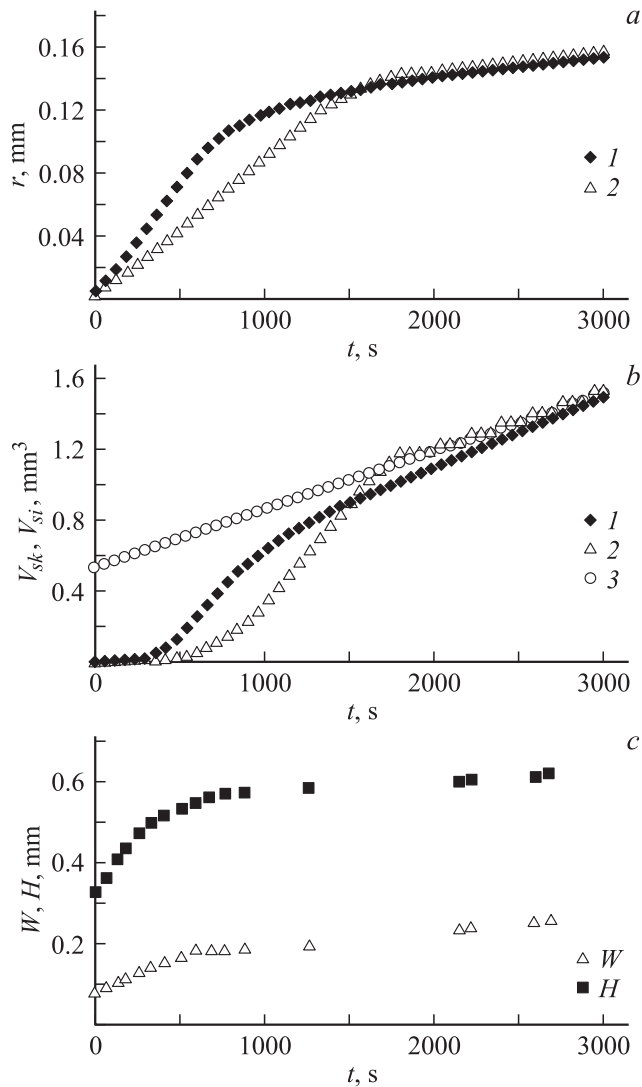
При выборе движущей силы процесса кристаллизации сравниваем два подхода. В первом, наиболее распространенном подходе [9], движущей силой процесса является величина пересыщения раствора  $(\Delta C)_i$ , которая равна разности текущей концентрации  $C_i$  и концентрации насыщения  $C_0$ ,  $(\Delta C)_i = C_i - C_0$ . Во втором подходе в качестве движущей силы процесса рассматриваем величину текущей концентрации раствора  $C_i$ . В обоих случаях для соли  $K_2SO_4$  [9] скорость нормального роста кубических (для упрощения) граней пропорциональна квадрату движущей силы процесса. В первом подходе скорость нормального роста граней равна  $v_1 = \beta_1 (\Delta C)_i^2$ , во втором —  $v_2 = \beta_2 C_i^2$ . Значения кинетических коэффициентов находятся из экспериментальных кривых роста кристаллов [15] по максимальным скоростям, отвечающим максимальной концентрации раствора:  $\beta_1 = 0.298$ ,  $\beta_2 = 0.0216 \text{ mm/s}$ .

Расчет ведется для фиксированных промежутков времени  $\Delta t = 60 \text{ s}$ , в течение которых концентрация раствора считается постоянной. Принимаем, что за прошедшие 60 s диффузионные и конвективные потоки успевают выравнять концентрацию в растворе в соответствии с новой высотой и объемом капли. По мере дальнейшего испарения капли концентрация раствора в ней растет в соответствии с формулой (3). После достижения раствором предельной концентрации  $C_k$ , в капле возникают 50 кристаллов, которые увеличиваются в размере на величину  $\Delta r_i = \Delta t v_i$ . Текущий размер кристалла  $r_i$  (половина ребра куба) находим как  $r_i = (r_{i-1} + \Delta r_i)$ , текущий объем  $v_{ki}$  одного кристалла равен  $v_{ki} = 8r_i^3$ . Возникновение в растворе 50 кристаллов с определенным объемом и продолжающееся испарение воды приводят к изменению текущей концентрации раствора на следующем шаге по времени, что рассчитывается по формуле

$$C_i = \frac{V_0 C_0 - \Sigma V_{sk}}{V_i - \Sigma V_{sk}}, \quad (5)$$

где  $\Sigma V_{sk}$  — суммарный объем твердой соли, образовавшейся в результате кристаллизации в конце  $i$ -го и предыдущих шагов по времени.

На рис. 3, *a, b* представлены расчетные зависимости размера  $r_i$  и суммарного объема  $V_{sk}$  кристаллов от времени испарения капли  $t$  для двух вариантов расчета. Кривые 1 отвечают расчетам, в которых движущей силой процесса является величина пересыщения раствора  $(\Delta C)_i$ . Кривые 2 отвечают расчетам, в которых движущей силой является текущая концентрация раствора  $C_i$ . Кривая 3 на рис. 3, *b* иллюстрирует зависимость объема избыточной соли  $V_{si}$ , вычисленного по формуле (4), от



**Рис. 3.** Расчетные зависимости размера  $r_i$  (a) и суммарного объема  $V_{sk}$  (b) кристаллов от времени  $t$  для двух вариантов расчета (кривые 1 и 2). Кривая 3 — зависимость объема избыточной соли  $V_{si}$  от времени испарения капли, c — экспериментальная зависимость высоты  $H$  и ширины  $W$  кристалла K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от времени наблюдения [15].

времени испарения капли. Для сопоставления на рис. 3, c представлена экспериментальная [15] зависимость высоты  $H$  и ширины  $W$  кристалла K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от времени наблюдения.

Из рис. 3, a видно, что характер расчетных кривых 1 и 2 существенно различается. Если на кривой 1 наблюдается монотонное изменение размера кристаллов от времени, то на кривой 2 наблюдается явный излом, указывающий на резкое изменение режима роста кристаллов. Сравнение расчетных (a) и экспериментальных (c) кривых роста кристаллов показывает, что расчетные кривые 2 в большей степени отвечают характеру экспериментальных зависимостей.

Из рис. 3, b видно, что суммарный объем кристаллов  $V_{sk}$ , рассчитанный по величине пересыщения рас-

творы  $(\Delta C)_i$  (кривая 1), никогда не достигнет объема избыточной соли  $V_{si}$  (кривая 3). Согласно этому варианту расчета, рост кристаллов всегда происходит при некоторой величине пересыщения раствора, асимптотически приближающейся к нулю. В этом варианте расчета не наблюдается причин для резкого изменения режимов роста.

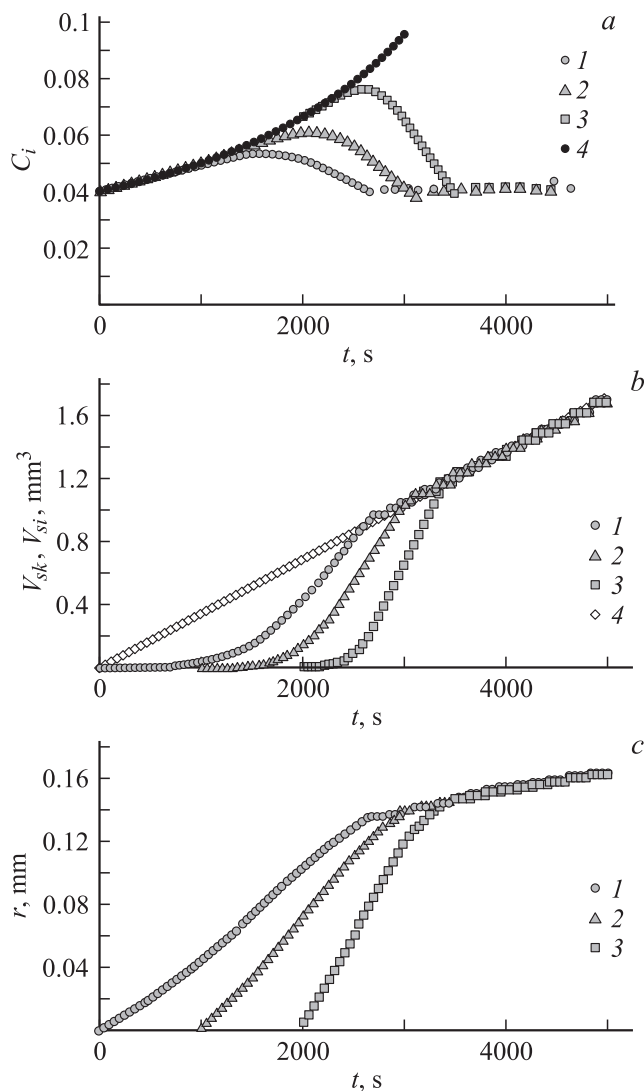
Суммарный объем кристаллов  $V_{sk}$  (кривая 2, на рис. 3), рассчитанный по величине текущей концентрации раствора  $C_i$ , всегда догоняет объем избыточной соли  $V_{si}$  (кривая 3). Это означает, что в таком варианте расчета кристаллы активно растут до тех пор (режим быстрого роста), пока не поглотят весь объем избыточной соли в растворе и не снимут пересыщение раствора. После чего кристаллы начинают расти в конкуренции между собой за новые порции пересыщенного раствора (режим медленного роста). В этом режиме дальнейшее увеличение суммарного объема кристаллов  $V_{sk}$  (кривая 2) практически совпадает с увеличением объема избыточной соли  $V_{si}$  (кривая 3). Поэтому можно считать, что процесс медленного роста кристаллов происходит в квазиравновесных условиях.

Таким образом, при расчете роста кристаллов соли K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в качестве движущей силы процесса целесообразно использовать не величину пересыщения  $(\Delta C)_i$ , а величину текущей концентрации раствора  $C_i$ . Такой подход позволяет получить хорошее качественное совпадение характера расчетных (рис. 3, a, кривая 2) и экспериментальных (рис. 3, c) зависимостей роста кристаллов от времени и указывает на полное снятие пересыщения в растворе как на главную причину смены режима быстрого роста на режим медленного роста. Совпадение характера расчетных и экспериментальных кривых подтверждает корректность принятых допущений. Поэтому этот подход будет использоваться во всех дальнейших расчетах.

#### 2.4. Влияние концентрации зарождения первых кристаллов на их конечные размеры

В предыдущем расчете в качестве условия зарождения кристаллов была использована величина предельной концентрации соли  $C_k$  [9], по достижении которой в растворе обязательно начинается зарождение кристаллов. В реальных условиях процесс зарождения кристаллов может начаться и при меньшей концентрации раствора [9,13]. Рассмотрим, как условия зарождения кристаллов повлияют на концентрацию раствора и конечные размеры кристаллов в испаряющейся капле.

Выполним расчет для трех капель с одинаковыми начальными размерами и условиями испарения, полагая также, что вначале зарождается 50 кристаллов. Изменяем лишь время появления первых кристаллов в каждой капле, которое однозначно связано с текущей концентрацией раствора. Результаты расчетов представлены на рис. 4. Кривые относятся к каплям, в которых кристаллы



**Рис. 4.** Расчетные зависимости: *a* — текущей концентрации раствора  $C_i$ , *b* — суммарного объема 50 кристаллов  $V_{sk}$ . *c* — размера  $r_i$  каждого из 50 кристаллов от времени  $t$  испарения капли. Кривые 1 и 2 относятся к каплям, в которых кристаллы зарождаются в различные моменты времени. На рис. 4, *a* кривая 4 отвечает текущей концентрации раствора без кристаллов. На рис. 4, *b* кривая 4 относится к объему избыточной соли  $V_{si}$ .

зарождаются в различные моменты времени: 1 — сразу после высаживания на стеклянную подложку, 2 — через 1000 s после начала испарения, 3 — через 2000 s после начала испарения. На рис. 4, *a* кривая 4 отвечает текущей концентрации раствора без кристаллов. На рис. 4, *b* кривая 4 относится к объему избыточной соли  $V_{si}$ .

Из рис. 4 видно, что концентрация зарождения первых кристаллов в каплях заметно влияет на скорость изменения концентрации (*a*), суммарного объема (*b*) и размера кристаллов (*c*) в режиме быстрого роста кристаллов. Чем раньше и при меньшей концентрации зарождаются кристаллы, тем ниже скорости изменения концентрации раствора (и ее максимальные значения), суммарного объема кристаллов и скорости роста граней.

Продолжительность режима быстрого роста больше в капле, зарождение кристаллов в которой произошло при меньшей концентрации раствора.

После того как кристаллы, растущие в каплях, поглощают весь объем избыточной соли (рис. 4, *b*) и концентрация раствора приблизится к концентрации насыщения  $C_0$  (рис. 4, *a*), начинается режим медленного роста. В этом режиме дальнейшее изменение значений  $C_i, V_{sk}, r_i$  в каждой из трех капель происходит по одинаковым траекториям, независимо от момента и концентрации зарождения первых кристаллов. Совпадение расчетных кривых указывает на то, что размеры и объемы кристаллов, зародившихся при различных концентрациях раствора, становятся равными не в конце, а уже с момента выхода на режим медленного роста.

Поскольку в режиме медленного роста приращение объема кристаллов всегда идет по кривой  $V_{si}(t)$ , конечные размеры кристаллов и их дисперсность правильнее сопоставлять не со временем роста кристаллов, которое зависит от концентрации их зарождения (кривые 1 и 3 на рис. 4, *b*), а с полным временем испарения капли.

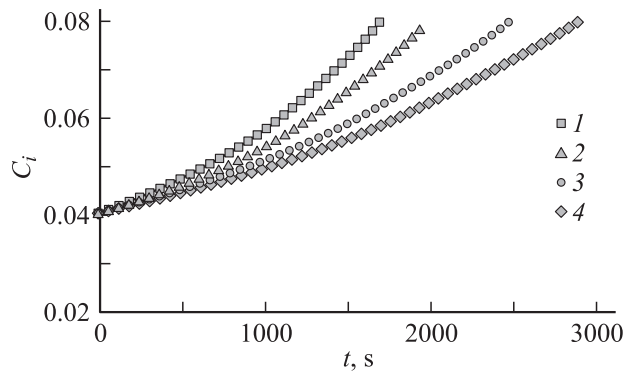
Независимость конечных размеров кристаллов от концентрации их зарождения означает, что при одинаковых начальных размерах капель и условиях их испарения основным фактором, определяющим конечные размеры кристаллов, является количество растущих кристаллов.

В реальных каплях, имеющих различные начальные размеры и условия испарения, количество первых и последующих кристаллов может существенно различаться. Однако можно предположить, что и в реальных каплях концентрация зарождения кристаллов оказывает более слабое влияние на конечные размеры кристаллов, чем их суммарное количество.

## 2.5. Анализ условий возникновения первых кристаллов в каплях различной начальной высоты

Несмотря на возможность зарождения кристаллов при различных концентрациях раствора количество первых кристаллов, обнаруживаемых в каплях различной начальной высоты, подчиняется определенной закономерности. Чем меньше начальная высота капли, тем раньше и в большем количестве появляются первые кристаллы. При этом размеры первых обнаруженных кристаллов оказываются примерно одинаковыми, что отмечают и другие авторы [9]. Кроме того, чем больше первых кристаллов появляется в капле, тем выше дисперсность кристаллов после полного испарения воды. Таким образом, время обнаружения и количество первых кристаллов предопределяют конечные размеры и дисперсность кристаллов.

Эксперимент по одновременному испарению капель с различной начальной высотой ( $h_1 = 1.25$ ,  $h_2 = 1.5$ ,  $h_3 = 2.0$ ,  $h_4 = 2.5$  mm) и одинаковым радиусом основания ( $r = 2.5$  mm) дает следующие результаты. Время  $t$  обнаружения первых кристаллов составляет  $t_1 = 27$ ,



**Рис. 5.** Расчетные зависимости текущей концентрации раствора  $C_i$  без кристаллов от времени  $t$  испарения каплей начальной высотой:  $h$ , мм: 1 — 1,25, 2 — 1,5, 3 — 2,0, 4 — 2,5 для всех капель радиуса основания  $r = 2.5$  мм.

$t_2 = 28$ ,  $t_3 = 41$ ,  $t_4 = 42$  min. Количество  $N$  первых кристаллов соответственно  $N_1 = 50$ ,  $N_2 = 35$ ,  $N_3 = 23$ ,  $N_4 = 17$ . Характерные размеры первых кристаллов составляют 0,05–0,1 мм. Скорость испарения каплей одинакова и равна  $A = 3.5 \cdot 10^{-4}$  мм/с.

Подставив начальные размеры реальных каплей и скорость их испарения в отработанную методику расчета (разд. 2.2), получаем зависимость текущей концентрации раствора  $C_i$  без кристаллов от времени  $t$  испарения каплей различной начальной высоты. Эта зависимость представлена на рис. 5, наибольший номер кривой 4 соответствует капле с наибольшей начальной высотой. Из рис. 5 видно, что любое значение концентрации раствора быстрее достигается в капле, имеющей меньшую начальную высоту. Это значит, что при одинаковой концентрации зарождения кристаллов они раньше зародятся в более низкой капле.

Подставив значения предельной концентрации  $C_k$  и соответствующее количество первых кристаллов  $N$  в расчет, представленный в разд. 2.3, получим зависимости размеров кристаллов от времени испарения каплей различной начальной высоты. Из этих зависимостей находим размеры кристаллов, отвечающие моментам их обнаружения  $t_1$ – $t_4$  в каплях различных начальных размеров. Оказалось, что расчетные размеры кристаллов для соответствующих моментов их обнаружения в каплях различной высоты лежат в узком диапазоне размеров 0,07–0,1 мм, совпадающем с экспериментальными значениями. Сравнение расчетных и экспериментальных данных о моментах обнаружения и размерах первых кристаллов в каплях различной высоты приводит к выводу о высокой вероятности зарождения первых кристаллов  $K_2SO_4$  именно вблизи предельной концентрации пересыщения раствора  $C_k = 0.057$ .

Но наибольший интерес представляет расследование причин зарождения различного количества кристаллов при одинаковой концентрации пересыщенного раствора.

## 2.6. Зависимость скорости возникновения центров кристаллизации от концентрации раствора в испаряющихся каплях различной высоты

В соответствии с термодинамической теорией зарождения кристаллов [9] в растворах, имеющих одинаковую величину пересыщения, должна наблюдаться одинаковая скорость зарождения центров кристаллизации и одинаковое количество первых кристаллов. Потому что в растворах, имеющих одинаковую плотность, вероятность встречи ионов соли одинакова. Однако эксперименты (см. разд. 2.5) дают различное количество первых кристаллов, зародившихся при одинаковой концентрации. Вместе с тем надо помнить, что эта теория разработана для случая постоянной концентрации пересыщенного раствора.

В реальных экспериментах с каплями используется раствор, концентрация которого увеличивается по степенному закону (рис. 2, 5). При этом скорость увеличения концентрации раствора  $\Delta C_i / \Delta t$  и его плотности растет на каждом шаге по времени. Из рис. 5 хорошо видно, что в каплях различной начальной высоты одна и та же концентрация раствора достигается при различных значениях скорости роста концентрации  $\Delta C_i / \Delta t$ . Чем ниже начальная высота капли, тем выше скорость роста плотности раствора, при которой достигается любое заданное значение концентрации, например  $C = 0.06$ . Это означает, что в более низких каплях, в сравнении с более высокими, за один и тот же промежуток времени концентрация раствора и его плотность увеличатся на большую величину. Поэтому, не сильно отступая от логики термодинамической теории, можно предположить, что в растворах с увеличивающейся концентрацией скорость зарождения центров кристаллизации пропорциональна не абсолютной концентрации пересыщенного раствора, а скорости увеличения концентрации раствора  $\Delta C_i / \Delta t$  и его плотности.

По уравнениям кинетики химических реакций [9] скорость образования зародышей  $J$  описывается выражением

$$J = K_c C_i^n,$$

где  $K_c$  — константа скорости для реакции  $n$ -го порядка,  $C_i$  — концентрация пересыщенного раствора. Для соли  $K_2SO_4$ , по аналогии с разд. 2.3, принимаем  $n = 2$ . В соответствии с ранее обоснованным предположением вместо текущей концентрации раствора  $C_i$  подставляем скорость увеличения концентрации  $\Delta C_i / \Delta t$  и получаем новое выражение для скорости возникновения центров кристаллизации:

$$J = K \left( \frac{\Delta C_i}{\Delta t} \right)^2. \quad (6)$$

Количество кристаллов, которое зародится за промежуток времени  $\Delta t$ , при увеличении концентрации на  $\Delta C_i$ , составит

$$N_i = J \Delta t = K \frac{\Delta C_i^2}{\Delta t}. \quad (7)$$

Значение константы  $K$  в формулах (6), (7) заранее не известно. Но из эксперимента известно количество первых кристаллов  $N_0$ , зародившихся в каплях различной начальной высоты, и соответствующие расчетные зависимости  $C_i$  от времени испарения (рис. 5). Считаем, что первые кристаллы зарождаются при концентрации  $C_k = 0.06$ , а их количество описывается формулой (7). Приращение концентрации  $\Delta C_k$  за время  $\Delta t$  находим как разницу  $C_k$  и предыдущего значения концентрации  $C_{k-1}$ . Из формулы (7) выделим выражение для коэффициента  $K$ :

$$K = \frac{N_0 \Delta t}{\Delta C_k^2}. \quad (8)$$

Подставив экспериментальные  $N_0$  и расчетные  $\Delta C_k$  значения для соответствующих капель в формулу (8), найдем величину коэффициента  $K$  для каждой из четырех капель. Оказалось, что четыре капли с различной начальной высотой имеют достаточно близкие значения коэффициента  $K$  (1.31, 1.25, 1.31, 1.32). Близость значений коэффициента  $K$  в реальных каплях различной начальной высоты подтверждает справедливость гипотезы о зависимости скорости зарождения центров кристаллизации не от абсолютной концентрации раствора  $C_i$ , а от скорости увеличения этой концентрации  $\Delta C_i / \Delta t$ . Это позволяет использовать формулы (6)–(8) для вычисления количества как первых, так и вновь возникающих кристаллов на каждом шаге по времени.

## 2.7. Расчет концентрации раствора, количества, размеров и дисперсности кристаллов $K_2SO_4$ в процессе испарения капель

Расчет производится для капель с одинаковым радиусом основания  $r = 2.5 \text{ mm}$  и четырех значений начальной высоты  $h_{01} = 1.25$ ,  $h_{02} = 1.5$ ,  $h_{03} = 2.0$ ,  $h_{04} = 2.5 \text{ mm}$  (см. разд. 2.5). К алгоритму расчета, описанному в разд. 2.3, добавляется расчет количества вновь зародившихся кристаллов по формуле (7) и дальнейший расчет приращения размеров, величины поверхности и объема происходит уже для каждой группы кристаллов, растущих при одинаковой концентрации  $C_i$ .

Выполнив расчеты для каждого шага по времени (и высоте) до момента полного испарения воды из капли, получаем зависимости геометрических характеристик кристаллов от времени испарения капли для каждой группы кристаллов. Произведя суммирование площади поверхности кристаллов во всех группах, получаем суммарную площадь поверхности всех кристаллов  $\Sigma S$ , завершивших свой рост в капле после полного испарения воды. Разделив суммарную поверхность кристаллов  $\Sigma S$  на объем соли  $V_s = V_0 C_0$  в капле с начальным объемом  $V_0$ , получаем величину дисперсности  $D$  кристаллов,

$$D = \frac{\Sigma S}{V_0 C_0}.$$

На рис. 6 представлены расчетная 1 и экспериментальная 2 [15] зависимости дисперсности  $D$  кристаллов

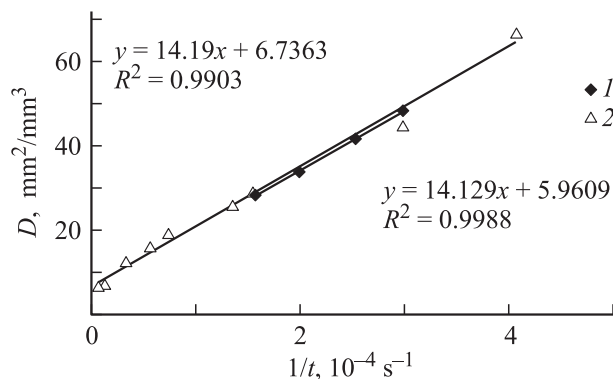


Рис. 6. Расчетная (1) и экспериментальная (2) [15] зависимости дисперсности  $D$  кристаллов  $K_2SO_4$  в каплях различной начальной высоты от обратного времени  $1/t$  испарения капель.

в каплях различной начальной высоты от обратного времени  $1/t$  испарения капель. Из рис. 6 видно, что расчетная и экспериментальная зависимости имеют одинаковый характер:

$$D - D_0 = \frac{k_d}{t}. \quad (9)$$

Значения  $D_0$  и коэффициента  $k_d$  в расчетной и экспериментальной зависимостях также оказываются достаточно близкими. Выразив полное время испарения капли через ее начальную высоту  $h_0$  и плотность потока испарения воды  $q$  (см. соотношение (2)), формулу (9) можно написать в виде:

$$D - D_0 = \frac{2k_d q}{h_0}. \quad (10)$$

Из этой формулы видно, как начальные размеры капли и условия испарения влияют на дисперсность кристаллов. Увеличение плотности потока испарения воды (уменьшение относительной влажности воздуха) и уменьшение начальной высоты капли всегда способствуют увеличению дисперсности кристаллов. Кроме того, зная начальную высоту капли и скорость ее испарения, можно еще до начала эксперимента предсказать величину дисперсности будущих кристаллов. Помимо дисперсности кристаллов разработанная методика расчета позволяет находить гранулометрический состав кристаллов в процессе их роста, вплоть до полного испарения воды. Расчеты показывают, что дисперсность  $D$  всех кристаллов в капле стремится к дисперсности кристаллов той группы, которая включает в себя наибольшее количество кристаллов.

Из расчетов следует, что дисперсность будущих кристаллов в каплях различной начальной высоты обусловлена следующими факторами. До появления первых кристаллов скорость увеличения концентрации раствора однозначно определяется начальными размерами капли и скоростью ее испарения (рис. 2 и 5). Значение этой скорости в момент достижения предельной концентрации раствора однозначно задает количество кристаллов



(см. соотношение (7)) в первой и последующих группах. Таким образом, режим быстрого роста кристаллов в пересыщенном растворе предопределяет суммарное количество кристаллов в испаряющейся капле. А режим медленного роста задает величину объема соли, на которую увеличится объем уже имеющихся кристаллов к моменту полного испарения воды, определяя тем самым конечные размеры кристаллов.

## Заключение

Постоянство скорости испарения капель первоначально насыщенного раствора  $K_2SO_4$ , при фиксированной влажности воздуха позволило найти простое выражение для расчета зависимости текущей концентрации раствора от времени испарения капель. Использование текущей концентрации раствора  $C_i$  в качестве движущей силы процесса стало основой для расчета размеров кристаллов, растущих в испаряющейся капле с известными начальными размерами и условиями испарения. Расчет подтверждает экспериментальный факт [15] существования режимов быстрого и медленного роста кристаллов  $K_2SO_4$ , дает качественное сходство расчетных и экспериментальных кривых роста и показывает, что режим быстрого роста происходит в пересыщенном растворе до тех пор, пока растущие кристаллы не поглотят весь объем избыточной соли. В следующем режиме медленного роста кристаллы растут при концентрации, очень близкой к концентрации насыщения  $C_0$ . Найденная в работе зависимость скорости зарождения центров кристаллизации от темпа увеличения концентрации раствора  $\Delta C_i / \Delta t$  помогла рассчитать количество первых и следующих кристаллов, возникающих в капле по мере ее дальнейшего испарения.

В результате разработана простая методика расчета концентрации раствора, количества и размеров кристаллов в процессе испарения капель различных начальных размеров. Расчет позволяет получать значения дисперсности кристаллов и их гранулометрического состава в процессе их роста, вплоть до полного испарения растворителя. Расчетная и экспериментальная [15] зависимости дисперсности кристаллов от обратного времени испарения капель различной начальной высоты имеют не только одинаковый линейный характер, но и близкие численные значения.

Таким образом, в результате исследований концентрации раствора и анализа условий возникновения кристаллов в каплях различной начальной высоты удалось получить простую расчетную методику, результаты которой достаточно близки к экспериментальным. Поэтому разработанная методика может быть использована как основа для дальнейших исследований процесса роста кристаллов, в частности для выяснения физического содержания констант найденной линейной зависимости.

Возвращаясь к аналогии процессов кристаллизации в металлах и солях, можно предположить, что и в металлах скорость зарождения центров кристаллизации

должна зависеть не от абсолютной величины переохлаждения, а от скорости охлаждения расплава. Это предположение хорошо согласуется с экспериментальными данными о кристаллизации отливок в формах [8,12] и при выращивании изделий направленной кристаллизацией из расплава (по способу Степанова) [6,11,12]: чем больше времени затрачивается на выведение теплоты кристаллизации, содержащейся в затвердевающем металле, тем крупнее зерна и меньше дисперсность микроструктуры.

Автор выражает благодарность С.И. Бахолдину за обсуждение работы.

## Список литературы

- [1] Клубович В.В., Толочко Н.К. Методы выращивания кристаллов из растворов. Минск: Наука і техника, 1991. 296 с.
- [2] Vekilov P.G. // Crystal Growth & Design 2007. Vol. 7. N 12. P. 2796–2810.
- [3] Трейбус Е.Б. Кинетика роста и растворения кристаллов. М.: Изд-во ЛГУ, 1979. 249 с.
- [4] Хамский Е.В. Кристаллические вещества и продукты. М.: Химия, 1986. 286 с.
- [5] Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. М.: Металлургия, 1970. 376 с.
- [6] Федоров В.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 1994. Т. 58. № 9. С. 148–157.
- [7] Федоров В.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 6. С. 865–869.
- [8] Гуляев Б.Б. Теория литейных процессов. М.: Машиностроение, 1976. 216 с.
- [9] Хамский Е.В. Кристаллизация из растворов. М.: Наука, 1967. 150 с.
- [10] Веригин А.Н., Щупляк И.А., Михалев М.Ф. Кристаллизация в дисперсных системах. Л.: Химия, 1986. 248 с.
- [11] Федоров В.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 1999. Т. 63. № 9. С. 1847–1853.
- [12] Федоров В.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 2004. Т. 68. № 6. С. 859–864.
- [13] Шубников А.В., Парвов В.Ф. Зарождение и рост кристаллов. М.: Наука, 1969. 74 с.
- [14] Галенко П.К. Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук. Ижевск, 2006. 42 с.
- [15] Федоров В.Ю. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 5. С. 54–58.
- [16] Перельман В.И. Краткий справочник химика. М.: ГХИ, 1955. 560 с.
- [17] Тарасевич Ю.Ю., Православнова Д.М. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 2. С. 17–21.