01

Влияние условий испарения на количество кристаллов, формируемых в микронных каплях хлорида натрия

© Ю.Л. Кузнецова

Институт механики сплошных сред УрО РАН,
Пермь, Россия
e-mail: julyas@icmm.ru

Поступило в Редакцию 29 октября 2025 г.
В окончательной редакции 10 октября 2026 г.
Принято к публикации 11 октября 2026 г.

Установлена количественная зависимость между условиями испарения микронных капель раствора хлорида натрия и числом монокристаллов в образующихся сухих частицах. В основе работы лежит математическая модель испарения и кристаллизации, учитывающая диффузионный перенос соли, неоднородность концентрационного поля, зарождение и рост кристаллов, а также формирование пористой корки с изменением доступной для испарения площади поверхности. Проведена идентификация феноменологических параметров модели: количества монокристаллов, критического пересыщения, минимальной доли пор и аспектного отношения кристаллов. Для оценки критического пересыщения использован стохастический подход на основе классической теории нуклеации и алгоритма Монте–Карло, а для расчета пористости корки предложена геометрическая оценка упаковки кристаллитов на сферической поверхности. Ключевым результатом является построение регрессионных уравнений второго и третьего порядка, связывающих число кристаллов с числом Пекле в момент начала кристаллизации. Верификация зависимостей выполнена на независимых экспериментальных данных, при этом показано их удовлетворительное качественное согласие в диапазоне чисел Пекле менее единицы. Установлено, что увеличение числа Пекле, обусловленное снижением влажности воздуха, ростом температуры или начальной концентрации раствора, приводит к монотонному росту количества кристаллов в сухой частице. Предложенные регрессионные соотношения расширяют предсказательные возможности модели и позволяют прогнозировать морфологию частиц для режимов испарения с числом Пекле меньше единицы.

Ключевые слова: математическое моделирование, капли раствора хлорида натрия, число Пекле, морфология частиц, классическая теория нуклеации.

DOI: 10.61011/JTF.2027.01.64175.300-25

Введение

Процесс испарения капель водорастворимых солей играет ключевую роль в различных технологических областях, включая производство микро- и нанопорошков для технического и фармацевтического применений. В данном контексте особую важность приобретает проблема прогнозирования морфологии, т. е. формы и структуры, образующихся кристаллических частиц, поскольку она напрямую определяет механические свойства, скорость растворения и вкусовые характеристики конечного продукта [1–3].

Экспериментальные исследования демонстрируют существенную зависимость кинетики кристаллизации и морфологии образующихся частиц от начальных параметров капель и условий сушки.

Так, при сушке капель при пониженном давлении (метод LPSP — low pressure spray pyrolysis) интенсивное испарение приводит к значительному испарительному охлаждению капли. В этих условиях пересыщение достигается за счет падения температуры во всем объеме, что вызывает гомогенную нуклеацию наночастиц по всему объему капли. Дальнейшая эволюция системы определяется броуновской диффузией, коалесценцией и оствальдовским созреванием наночастиц, что требует описания эволюции их распределения по размерам. Данные задачи рассмотрены в работах [4–6].

В настоящей работе рассматривается испарение капель при атмосферном давлении и постоянной температуре воздуха, когда пересыщение в отличие от метода LPSP достигается за счет испарения воды с поверхности. Для микронных капель, не содержащих примесей, кинетика кристаллизации в таком случае преимущественно определяется скоростями зародышеобразования и роста кристаллов, которые тесно связаны с распределением концентрации соли в объеме капли.

В частности, при интенсивном испарении высока вероятность множественных событий зародышеобразования на поверхности капли в течение очень короткого интервала времени. Поскольку броуновская диффузия зародышей уступает скорости сжатия капли, они остаются локализованными в приповерхностной области, и их последующий рост может быть описан исключительно диффузионным потоком соли из объема. В результате формируется жесткая пористая кристаллическая корка, через которую продолжается испарение оставшегося

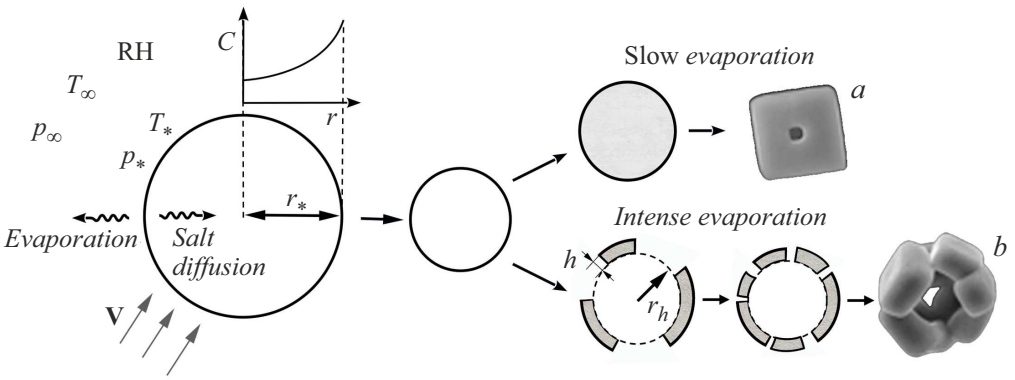


Рис. 1. Схема испарения капли раствора соли и характерная форма образующихся частиц. Фотографии взяты из работы [7]: *a* — RH = 40 %, *b* — RH = 10 %.

раствора (рис. 1). При медленном испарении, когда броуновская диффузия зародышей становится сопоставимой со скоростью сжатия капли, зародыши успевают перераспределяться по объему. Однако радиальный градиент концентрации при этом невелик, а количество формируемых зародышей значительно уменьшается (в пределе до 1–2), поскольку рост первичных кристаллов снижает концентрацию раствора и тем самым подавляет образование новых зародышей. В этой ситуации распределение зародышей можно считать равномерным по объему капли, что и предполагается в настоящей работе.

Экспериментальные данные [7] подтверждают описанную закономерность: испарение при низкой относительной влажности приводит к формированию полых частиц с множеством мелких кристаллов на поверхности (рис. 1, *b*), тогда как увеличение влажности способствует уменьшению количества кристаллов вплоть до образования монокристаллических структур (рис. 1, *a*). Для крупных (миллиметровых) капель описанная кинетика осложняется дополнительными эффектами, такими как конвективные течения внутри капли, которые приводят к активному перемещению зародышей кристаллов [8], а также формирование дендритных структур на поверхности при интенсивном испарении [9]. Данные эффекты слабо проявляются у капель меньших размеров.

Несмотря на проведенные исследования, в настоящее время нет строгой теории, которая бы устанавливала кинетику кристаллизации испаряющихся капель и закономерность морфологии образующихся частиц в зависимости от условий испарения даже для капель микронного размера. Одним из подходов является введение безразмерных параметров, характеризующих условия сушки. Так, в работах [4–6] для прогнозирования морфологии частиц, формирующихся при пониженном давлении (метод LPSP), вводится ключевой безразмерный параметр $D_b/\upsilon R_d$, где D_b – коэффициент броуновской диффузии зародышей, υ – скорость уменьшения радиуса капли, а R_d – ее начальный радиус.

В исследованиях [7,10–12] для описания распределения концентрации соли в капле и типа формирующихся частиц при испарении в условиях атмосферного давления и постоянной температуры воздуха применяется схожий по структуре, но обратный по значению параметр, который называют числом Пекле (Pe) и определяют как отношение скорости испарения влаги с поверхности капли к скорости диффузии соли в растворе. Отметим, что это определение является обобщением классического числа Pe на нестационарные условия испаряющейся капли. Тем не менее, поскольку данный параметр традиционно используется в литературе по испарению капель [7,10–12], чтобы сохранить преемственность в настоящей работе для него также используется название — число Pe.

Поскольку обе эти скорости изменяются во времени, число Pe не является постоянным и существенно зависит от стадии процесса испарения. Так, в работе [11] были рассчитаны начальные значения числа Pe (до начала испарения), оказавшиеся значительно меньше единицы. Это указывает на то, что скорость диффузии соли существенно превышает скорость испарения, что в теории должно приводить к формированию однородного концентрационного поля. Однако полученные авторами экспериментальные данные продемонстрировали поверхностный характер кристаллизации, что противоречит этому теоретическому прогнозу. Также в работе [12] отмечается, что порядок величины числа Pe коррелирует с количеством кристаллов в образующихся сухих частицах. При этом самих значений Pe для конкретных экспериментальных условий в этой работе не приводится. В более позднем исследовании [7] те же авторы построили зависимости числа Pe от времени, но для этого использовали математическую модель SADKAT [13], которая не учитывает изменение концентрации соли внутри капли и не описывает процесс кристаллизации.

Целью настоящей работы является установление зависимости между условиями испарения микронных капель (числом Pe) и количеством кристаллов в образующихся сухих частицах. Для этого в работе при построении эволюции числа Pe используется более точная модель [14], которая учитывает неоднородность концен-

трации раствора соли и многостадийность процесса кристаллизации, начиная от зарождения кристаллов, их постепенного роста и заканчивая формированием пористой кристаллической корки на поверхности капли. Проведенная ранее верификация модели показала ее хорошую предсказательную способность для описания основных закономерностей высыхания капель раствора хлорида натрия микронного размера при различных режимах испарения. Преимуществом данной модели является введение феноменологических (управляющих) параметров, которые напрямую связаны с морфологией образующейся частицы и имеют явную физическую интерпретацию. Это позволяет определять значения данных параметров на основе результатов экспериментов, и, как следствие, обобщать их значения на различные условия экспериментов.

1. Модель испарения и кристаллизации капли раствора соли

Подробное описание использованной в настоящей работе модели испарения и кристаллизации аэрозольных капель микронного размера, состоящих из раствора соли, приведено в статье [14]. Ниже представлены лишь краткое описание и итоговая система уравнений.

В модели состояние капли описывается четырьмя переменными: T_* — средняя температура капли, n_w – число молекул воды и $n_{s,c}$, $n_{s,d}$ – количество молекул соли, находящихся в кристаллическом и растворенном состоянии соответственно. Воздух, параметры которого считаются известными, рассматривается как смесь неконденсирующегося пассивного газа и конденсирующихся паров воды, с относительной влажностью $\mathrm{RH} = p_\infty / p_{sat}(T_\infty)$, где p_∞ — давление пара вдали от капли, а $p_{sat}(T_\infty)$ — равновесное давление насыщенного пара при заданной температуре окружающего воздуха T_∞. Капля обдувается воздухом со скоростью V (рис. 1).

При построении математической модели не учитываются конвективные течения, температурный градиент в объеме капли, броуновская диффузия зародышей и их диффузионное взаимодействие. Предполагается, что форма капли — сферическая, поток воздуха, обдувающий каплю, — ламинарный, процесс испарения происходит при температуре ниже температуры кипения раствора и разрушения пористой оболочки из-за повышения давления парогазовой смеси. В результате эволюция капли описывается следующей системой уравнений:

Изменение количества молекул воды в капле

$$\frac{dn_w}{dt} = \begin{cases} \dfrac{4\pi r_* D_{w,a} p_{sat}(T_\infty)}{k_B} \dfrac{\mathrm{RH}}{T_\infty}, & n_w < n_{w,ad}, \\ \alpha f_m \dfrac{4\pi r_h D_{w,a} p_{sat}(T_\infty)}{k_B} \left(\dfrac{\mathrm{RH}}{T_\infty} - \dfrac{1}{T_*} \right. & \\ \left. \times \dfrac{p_*(n_w, n_{s,c}, T_*)}{p_{sat}(T_\infty)} \right), & n_w \geqslant n_{w,ad}. \end{cases} \tag{1}$$

Изменение количества молекул соли, находящихся в кристаллическом состоянии:

$$\frac{dn_{s,c}}{dt} = \begin{cases} 0, & n_w < n_{w,ad}, \\ -4\pi D_{s,l} r_* \dfrac{N_A}{M_s} (C_{sat} - C_{r_*}), & n_w \geqslant n_{w,ad}, \\ & \text{и } C_{mean} < C_{sat}, \\ F(C_0, \delta, C_{s.sat}, n_w), & n_w \geqslant n_{w,ad}, \\ & \text{и } C_{r_h} > C_{s.sat}, \end{cases} \tag{2}$$

Изменение количества молекул соли, находящихся в растворенном состоянии:

$$n_s = n_{s,c} + n_{s,d} = \text{const}. \tag{3}$$

Изменение температуры капли

$$\frac{dT_*}{dt} = \frac{1}{c'_p m'} \left[f_T 4\pi r_* \varkappa_{a,wet} (T_\infty - T_*) + L\rho_w v_w \frac{dn_w}{dt} \right]. \tag{4}$$

Здесь $n_{w,ad.}$ — количество молекул воды, адсорбированной на поверхности сухой частицы:

$$n_{w,ad.} = n_{w,ad.1} \frac{c\mathrm{RH}}{(1-\mathrm{RH})(1+(c-1)\mathrm{RH})},$$

$$\text{где} \quad n_{w,ad.1} = \frac{16}{d_w^2} \left(\frac{3 n_s v_s}{4\pi} \right)^{2/3},$$

p_* – парциальное давление пара на поверхности капли:

$$p_*(n_w, n_{s,c}, T_*) = p_{sat}(T_\infty) a_w(n_w, n_{s,c}) \times \exp\left[\frac{LM_w}{R_g} \left(\frac{1}{T_\infty} - \frac{1}{T_*} \right) + \frac{2\sigma_w v_w}{r_h k_B T_*} \right], \tag{5}$$

k_B — константа Больцмана, N_A — число Авогадро, R_g — универсальная газовая постоянная, M_w, v_w, ρ_w и M_s, v_s, ρ_s — молярная масса, объем, плотность воды и соли соответственно, $D_{w,a}$ — коэффициент диффузии пара в воздухе, $D_{s,l}$ — коэффициент диффузии соли в растворе, f_m и f_T — ветровые множители, отражающие изменение массы и теплообмена за счет движения воздуха, обдувающего каплю [15], d_w — эффективный диаметр молекулы воды, C_{sat}, $C_{s.sat}$ — массовые концентрация насыщенного и пересыщенного растворов, L — удельная теплота парообразования/конденсации, σ_w — поверхностное натяжение воды, a_w — активность воды в растворе, отражающая уменьшение давления пара на поверхности капли при повышении концентрации раствора, $F(C_0, \delta, C_{s.sat}, n_w)$ — алгоритм определения количества молекул соли, перешедших в кристаллическое состояние.

Соотношения для определения значений входящих в модель физических параметров для случая испарения капель раствора хлорида натрия в воздухе представлены в Приложении.

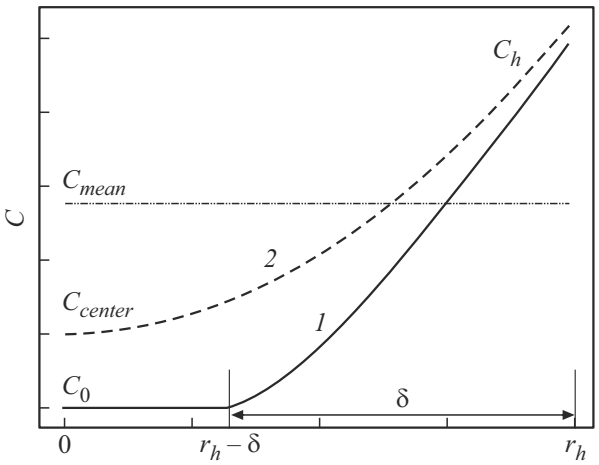


Рис. 2. Характерный вид профиля концентрации (6): *1* – когда $\delta < r_h$, *2* – если $\delta = r_h$.

Распределение массовой концентрации C (kg/m^3) в капле задается соотношением (рис. 2):

$$C(r) = \begin{cases} C_0, \delta < r_h \quad \text{и} \quad 0 \leqslant r < (r_h - \delta) \\ C_0 + (C_{r_h} - C_0)\left(1 - \dfrac{r_h - r}{\delta}\right)^2, \ \delta < r_h \\ \quad \text{и} \quad (r_h - \delta) \leqslant r \leqslant r_h \\ C_{center} + (C_{r_h} - C_{center})\left(\dfrac{r}{r_h}\right)^2, \ \delta = r_h \\ \quad \text{и} \quad 0 \leqslant r \leqslant r_h, \end{cases} \tag{6}$$

где $r_h = r_* - h$, δ — толщина градиентной зоны концентрации, C_{r_h}, C_0 — значение массовой концентрации соли на поверхности и центре капли соответственно. Значения параметров C_{r_h}, C_0 и δ определяются из граничного условия для градиента концентрации на поверхности капли:

$$D_{s,l}\frac{\partial C}{\partial r}\bigg|_{r=r_h} = -C_{r_h}\frac{dr_h}{dt}, \quad \text{где} \quad \frac{dr_h}{dt} = \frac{v_w}{4\pi r_h^2}\frac{dn_w}{dt}, \tag{7}$$

и по значению средней концентрации раствора соли C_{mean}:

$$\frac{3}{r_h^3}\int_0^{r_h} r^2 C(r)dr = C_{mean},$$

$$\text{где} \quad C_{mean} = \frac{M_s}{N_A}\frac{(n_s - n_{s,c})}{(n_w v_w + (n_s - n_{s,c})v_s)}. \tag{8}$$

Согласно уравнению (2), если массовая концентрация соли на поверхности капли C_{r_h} оказывается больше концентрации пересыщения $C_{s.sat}$, то происходит кристаллизация, при этом количество молекул соли, которые перешло в кристаллическое состояние, определяется по следующему алгоритму $F(C_0, \delta, C_{s.sat}, n_w)$:

1) формируется новый профиль концентрации с параметрами C_{center}, δ, $C_{s.sat}$, соответствующий пересыщенному раствору на поверхности капли (6);

2) по соотношению (8) определяется средняя концентрация для нового профиля концентрации раствора C_{mean}^{new};

3) по найденному C_{mean}^{new} определяется искомое значение количества молекул соли в кристаллическом состоянии $n_{s,c}$.

В результате испарения и кристаллизации капель формируются поликристаллические агрегаты (рис. 3). В модели предполагается, что в результате роста зародышей образуются кристаллы, имеющие форму параллелепипедов с квадратным основанием со стороной d и высотой h (толщина кристаллической корки). Для учета сокращения площади поверхности капли, через которую происходит испарение влаги при формировании кристаллической корки, в модели вводится переменная α — доля поверхности, доступная для испарения:

$$\alpha = \begin{cases} 1, & n_{s,c} = 0, \\ \min\left(\dfrac{4\pi r_*^2 - k_{nucleus}d^2}{4\pi r_*^2}, \ \alpha_{crust}\right), & n_{s,c} \neq 0. \end{cases} \tag{9}$$

которая выражается через феноменологические параметры: α_{crust} — минимальная доля поверхности капли, которая не покрывается кристаллической коркой (доля пор); $k_{nucleus}$ — количество формирующихся кристаллов. Следует отметить, что в предельном случае медленного испарения, когда броуновская диффузия зародышей становится сопоставимой со скоростью сжатия капли, зародыши успевают перераспределяться по объему. Однако в этом случае радиальный градиент концентрации невелик, а количество формируемых зародышей значительно уменьшается. В модели это реализовано следующим образом: при $k_{nucleus} = 1$ или 2 предполагается, что зародыши равномерно распределены по объему капли и растут внутри нее, поэтому сокращения площади

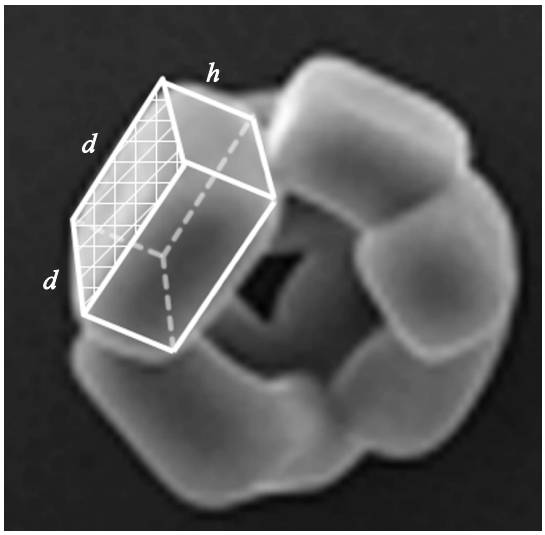


Рис. 3. Изображение частицы, образовавшейся при испарении капли NaCl при $T = 294$ K, RH=20 % [7].

испарения не происходит ($\alpha_{crust} = 1$ на протяжении всего процесса).

Поскольку при формировании жесткой корки ($\alpha = \alpha_{crust}$) достигается окончательный размер частицы r_{crust}, радиус капли r_* определяется:

$$r_* = \begin{cases} \left(\frac{3}{4\pi}(n_w v_w + n_s v_s)\right)^{1/3}, & \alpha < \alpha_{crust}, \\ r_{crust}, & \alpha = \alpha_{crust}. \end{cases} \quad (10)$$

Система уравнений (1)–(8) решалась численно, методом последовательного интегрирования дифференциальных уравнений с использованием явного метода Эйлера. Данный алгоритм является условно устойчивым. Сходимость наблюдается для шага по времени $dt < 5 \cdot 10^{-4}$ s. В расчетах преимущественно использовалось значение $dt = 10^{-4}$ s.

Начальное состояние капли задается ее радиусом r_0, температурой T_{*0} и массовой долей соли MFS (отношение массы соли к массе раствора). По значениям r_0 и MFS определяются начальное количество молекул воды n_{w0}, общее содержание молекул соли n_s, а также начальная массовая концентрация раствора в капле C_0.

2. Идентификация феноменологических параметров модели

В модель входит четыре феноменологических параметра, описывающие процесс кристаллизации аэрозольной капли раствора соли. Эти параметры имеют явный физический смысл:

– $k_{nucleus}$ — количество монокристаллов в образующейся сухой частице;

– $\varepsilon = d/h$ — аспектное отношение длин ребер монокристалла;

– α_{crust} — минимальная доля поверхности капли, доступная для испарения (доля площади пор);

– $S_{\text{cr}} = C_{s.sat}/C_{sat}$ — критическое пересыщение раствора (безразмерный аналог абсолютной концентрации пересыщенного раствора $C_{s.sat}$). Физически S_{cr} задает порог, при достижении которого в капле начинается образование зародышей.

В настоящей работе средние значения параметров $k_{nucleus}$ и ε определяются на основе экспериментальных данных — по фотографиям частиц, формирующихся при испарении микронных капель раствора соли (см. разд. 2.3). Для оценки значений параметров S_{cr} и α_{crust} введены дополнительные соотношения.

2.1. Соотношение для критического пересыщения S_{cr}

Критический коэффициент пересыщения S_{cr} — это пороговое значение, при котором в системе начинается активное спонтанное зарождение кристаллов. Известно, что S_{cr} не является параметром материала, хотя для некоторых солей часто приводят „типичные“ значения. Так, в работе [16] на основе экспериментов по контролируемому испарению раствора хлорида натрия в микрокапиллярах различного размера и формы установлено критическое пересыщение $\approx (1.6 \pm 0.2)$. Авторы работы [17], используя результаты натурных экспериментов, численного моделирования и соотношения классической теории нуклеации, пришли к выводу, что критическое пересыщение для капель хлорида натрия равно 1.8, независимо от скорости испарения, размера капли и начальной концентрации соли в капле. В работе [18] наблюдения за испарением капель на гидрофобных субстратах показали, что формирование первичных кристаллов NaCl происходит при $S_{\text{cr}} = 2.31$, что на 44 % превышает результаты [16]. Авторы связали это расхождение с влиянием граничных условий.

Одним из основных подходов к теоретическому определению критического пересыщения является стохастическое моделирование процесса зародышеобразования в рамках классической теории нуклеации [19–21].

Классическая теория нуклеации дает выражение для скорости зародышеобразования $J(\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$:

$$J(S, T) = J_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^{\text{cr}}}{k_B T}\right), \quad \text{где} \quad \Delta G^{\text{cr}} = \frac{4\pi\gamma (r_c^{\text{cr}})^2}{3},$$

$$(r_c^{\text{cr}})^2 = \frac{4\gamma^2 v_s^2}{k_B^2 T^2 \nu^2 \left[\ln\left(\frac{a_\pm}{a_{0\pm}} S\right)\right]^2}. \quad (11)$$

Здесь J_0 — кинетический предэкспоненциальный множитель, который отражает динамические аспекты процесса нуклеации, r_c^{cr} — радиус зародыша, который соответствует максимуму энергии Гибсса ΔG^{cr}, v_s — объем молекулы соли, ν — количество ионов в молекуле соли, $a_\pm/a_{0\pm}$ — отношение коэффициентов ионной активности.

Наиболее сложным для определения является параметр γ, характеризующий поверхностное натяжение на границе кристалл–раствор. В случае хлорида натрия экспериментальные данные для этого параметра демонстрируют значительный разброс. В исследовании [22] с помощью методов молекулярного моделирования был установлен диапазон 0.057–0.063 N/m. В то же время в работе [16] используется значение 0.08 N/m. Поскольку в соотношении (11) значение γ входит в третьей степени (γ^3), то даже небольшие его изменения могут значительно изменять скорость зародышеобразования. В настоящей работе параметр γ определялся на основе линейной интерполяции модельно-экспериментальных данных статьи [19], которые были получены для серии капель раствора NaCl с различными радиусами в момент кристаллизации: для $r \approx 5\,\mu$m — $\gamma \approx 0.0475\,\text{J/m}^2$, $r \approx 7\,\mu$m — $\gamma \approx 0.0645\,\text{J/m}^2$, $r \approx 11\,\mu$m — $\gamma \approx 0.0619\,\text{J/m}^2$.

Таблица 1. Режимы испарения капель раствора NaCl и соответствующие им параметры модели

Источник	Условия эксперимента				S_{cr}	α_{crust}	$k_{nucleus}$			Рисунок
	r_0, μm	MFS	T_∞, K	RH, %			Эксперимент	для Pe_{t_1}	для $\text{Pe}_{\max}$	№ кривой
[7]	19.4	0.05	294	0	1.637	0.35	27 ± 2	26 (27)	26 (27)	8, *1*
	19.3	0.05	294	5	1.631	0.35	20 ± 2	20 (19)	20 (20)	8, *2*
	18.7	0.05	294	10	1.626	0.34	14 ± 5	16 (15)	15 (15)	6 *a* и 8, *3*
	17.9	0.05	294	20	1.608	0.33	10 ± 3	8 (8)	8 (8)	7 и 8, *4*
	19.4	0.05	294	30	1.599	0.29	5 ± 3	6 (7)	6 (7)	6 *b* и 8, *5*
	18	0.05	294	40	1.575	0.24	1	3 (4)	4 (4)	8, *6*
[12]	17.5	0.1	295	40	1.578	0.27	1	4 (5)	4 (5)	10 *a*, *1*
	18.0	0.1	295	30	1.595	0.30	–	6 (7)	6 (7)	10 *a*, *2*
	18.0	0.1	295	25	1.600	0.32	8–10	8 (8)	8 (8)	–
	18.0	0.1	295	20	1.608	0.33	–	10 (10)	10 (10)	10 *a*, *3*
	18.0	0.02	318	0	1.616	0.36	50–56	54 (86)	57 (80)	–
[11]	21.6	0.23	293	2	1.619	0.35	–	21 (20)	21 (20)	10 *b*, *1*
	22.1	0.02	293	3	1.638	0.35	–	20 (19)	20 (19)	10 *b*, *2*
	22.5	0.23	308	0	1.598	0.38	–	39 (50)	40 (48)	10 *b*, *3 (3')*
	21.5	0.02	308	1	1.619	0.36	–	39 (51)	41 (49)	10 *b*, 4 (4')

Примечание: S_{cr}, α_{crust} и $k_{nucleus}$. $k_{nucleus}$ определялись: из эксперимента на основе регрессионных уравнений $k_{nucleus}(\text{Pe})$ 2-го (3-го) порядка в момент начала кристаллизации $t = t_1$ и при $t = t_{\max}$, соответствующий максимуму на кривой $\text{Pe}(t)$.

Для кинетического предэкспоненциального множителя используется соотношение:

$$J_0 = n^2 Z D_{s,l} r_c^{\text{cr}}, \quad \text{где} \quad Z = \sqrt{\frac{\Delta G^{\text{cr}}}{3\pi k_B T (n_c^{\text{cr}})^2}}, \qquad (12)$$

$n\,(\text{m}^{-3})$ — числовая концентрация ионов в растворе, $D_{s,l}$ — коэффициент диффузии соли в растворе, Z — фактор Зельдовича, который отражает отклонение системы от равновесного состояния из-за тепловых флуктуаций вблизи вершины энергетического барьера, $n_c^{\text{cr}} = 4/3\pi (r_c^{\text{cr}})^3 / \upsilon_s$ — количество молекул соли образующих зародыш с радиусом r_c^{cr}.

Для определения параметра S_{cr} используется алгоритм Монте–Карло, который на каждом временном шаге состоит из следующей последовательности действий:

1) по полученным значениям $S(r) = C(r)/C_{sat}$ и T с использованием соотношений (11)–(12) определяется средняя скорость формирования зародышей в единице объема за единицу времени $J(S(r), T)$;

2) на основе полученного соотношения $J(S(r), T)$ вычисляется Λ — интенсивность формирования зародышей в объеме капли за шаг интегрирования dt:

$$\Lambda = dt \int_0^{r_p} 4\pi r^2 J(S(r), T) dr; \qquad (13)$$

3) предполагая, что процесс формирования зародышей является пуассоновским, определяется вероятность появления зародыша: $P = 1 - \exp(-\Lambda)$;

4) данная вероятность P сравнивается со случайным значением x, имеющим равномерное распределение в диапазоне $[0, 1]$.

Если $P > x$, то считается, что началось формирование зародышей, итерационный процесс завершается, а текущее значение пересыщения раствора принимается за критическое $S_{\text{cr}} = S$. В противном случае выполняется переход к следующему временному шагу, на котором повторяются шаги *1–4*.

Поскольку найденное таким образом значение S_{cr} является случайным, в качестве итогового значения параметра S_{cr} принимается среднее арифметическое, рассчитанное по 100 реализациям, полученным при одинаковых начальных и граничных условиях.

Результаты расчета значений параметра S_{cr} для всех рассмотренных в работе режимов испарения капель раствора NaCl представлены в табл. 1. Как следует из таблицы, с увеличением относительной влажности воздуха значение S_{cr} монотонно уменьшается, что отражает стохастическую природу нуклеации. При медленном испарении (более высокое RH) капля дольше находится в области слабого пересыщения, где возможна спонтанная нуклеация; при быстром испарении время пребывания в этой области сокращается, и кристаллизация сдвигается в область более высоких значений S_{cr}. Убывание S_{cr} с ростом температуры окружающего воздуха объясняется ускорением кинетики нуклеации: увеличение температуры снижает энергетический барьер образования критического зародыша, что компенсирует сокращение времени пребывания капли в области пересыщения при более интенсивном испарении.

2.2. Соотношение для параметра α_{crust}

В результате испарения и роста кристаллов формируется жесткий сферический поликристалл (рис. 4). Так



Рис. 4. Модельное представление покрытия капли монокристаллами.

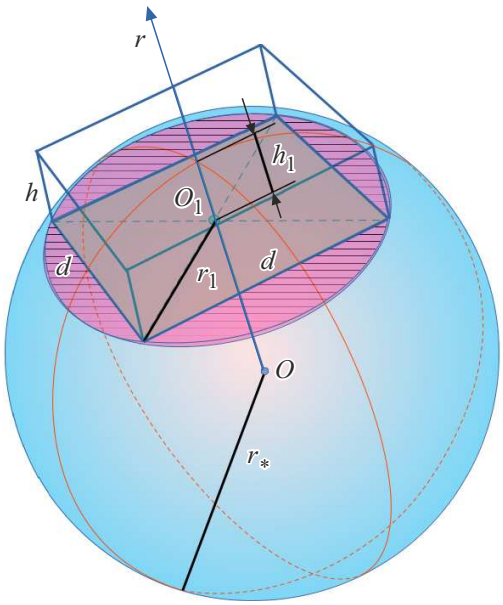


Рис. 5. Схема покрытия капли одним монокристаллом.

как основания каждого из монокристаллов плоские и квадратные (согласно предположениям модели), они не могут идеально покрыть искривленную сферу без зазоров. Доля площади поверхности жесткого сферического поликристалла, не покрытая монокристаллами — α_{crust}, определяется геометрий упаковки $k_{nucleus}$ параллелепипедов в квадратным основанием d и высотой h на сфере радиуса r_*. В настоящей работе используется упрощенный (оценочный) подход, не учитывающий глубину погружения каждого кристалла, изменения расположения и формы кристаллов во времени.

Чтобы оценить α_{crust}, вычисляется увеличенная площадь, занимаемая одним монокристаллом на поверхности сферы. Предполагается, что она равна площади сферического сегмента, $S_{1\text{crust}} = 2\pi r_* h_1$, с основанием πr_1^2, где радиус r_1 равен половине диагонали квадратного основания параллелепипеда, т.е. $r_1 = d/\sqrt{2}$ (рис. 5).

В качестве критерия столкновения монокристаллов выступает условие, что суммарная увеличенная площадь, занимаемая $k_{nucleus}$ монокристаллами, начинает превышать площадь сферы, т. е.:

$$k_{nucleus} \cdot S_{1crust} = k_{nucleus} \cdot 2\pi r_* h_1$$

$$= k_{nucleus} \cdot 2\pi r_* \left(r_* - \sqrt{r_*^2 - \frac{d^2}{2}} \right) \geq 4\pi r_*^2. \qquad (14)$$

Значение параметра α (9), при котором впервые выполняется условие (14), принимается как значение параметра α_{crust}, т. е. как минимальная доля поверхности, доступная для испарения (до этого момента $\alpha_{crust} = 1$).

Результаты расчета значений параметра α_{crust} для всех рассмотренных в работе режимов испарения капель раствора NaCl представлены в табл. 1. Как следует из таблицы, на формирование корки наиболее сильно влияет интенсивность испарения. При ускорении испарения (уменьшении RH или увеличении T_∞) α_{crust} возрастает, что соответствует формированию более рыхлой и пористой корки. Следует отметить, что условие (14) является оценкой для параметра α_{crust}, поскольку оно не учитывает асимметричность зарождения и роста кристаллов вследствие обдува капли потоком воздуха, которое, как показывает эксперимент, может приводить к увеличению минимальной площади поверхности, доступной для испарения.

2.3. Связь параметров $k_{nucleus}$ и ε с процессом испарения

В работе [7] представлены экспериментальные данные по испарению падающих капель раствора хлорида натрия в широком диапазоне значений относительной влажности окружающего воздуха. Важной отличительной чертой данной работы являются микрофотографии репрезентативных выборок, содержащих около 10–15 частиц, образующихся после завершения процесса испарения капель. Эти данные позволяют установить некоторые закономерности морфологии частиц хлорида натрия:

1. Форма монокристаллов хорошо аппроксимируется параллелепипедом с квадратным основанием, что согласуется с предположениями модели.

2. Характерное значение аспектного отношения ε (отношение длины стороны основания к высоте кристалла) составляет приблизительно 2. Это значение принимается в настоящей работе в качестве оценки параметра ε для всех рассмотренных режимов испарения капель NaCl.

3. При влажности воздуха 40 % (близкой к пороговому значению RH, при котором возможна кристаллизация) образуются частицы, состоящие из одного цельного

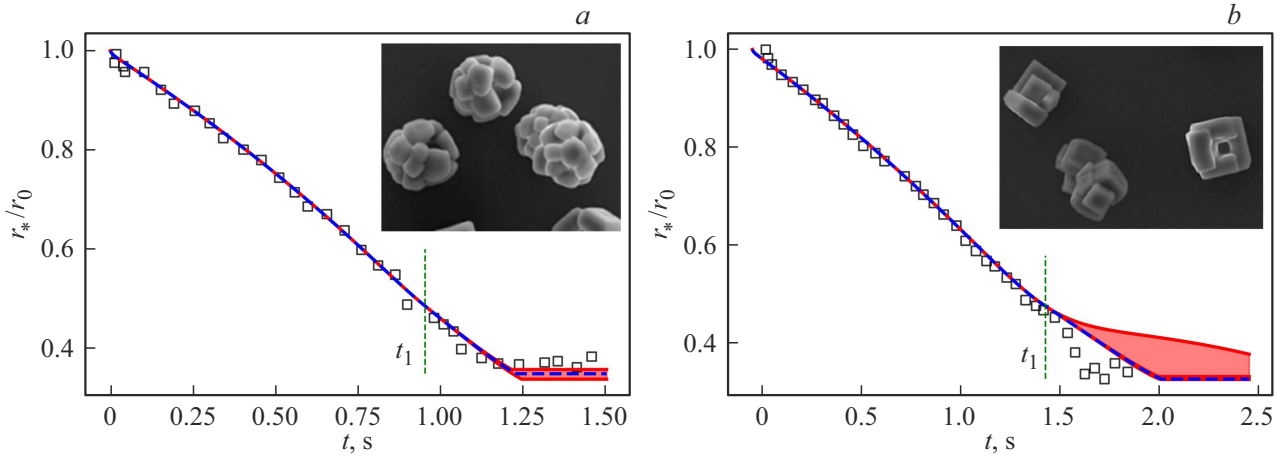


Рис. 6. Изменения нормированного радиуса капли раствора NaCl в процессе испарения при $T = 294$ K, MFS $= 0.05$: *a* — RH $= 10\,\%$, $r_0 \approx 18.7\,\mu$m, $t_1 = 0.93$ s; *b* — RH $= 30\,\%$, $r_0 \approx 19.4\,\mu$m, $t_1 = 1.36$ s. Фотографии и маркеры — экспериментальные данные [7], штриховые линии и закрашенные области — предсказания модели при $k_{nucleus} = \overline{k_{nucleus}}$ и между границами доверительного интервала $k_{nucleus} = \overline{k_{nucleus}} \pm \Delta k_{nucleus}$. Параметры модели, используемые для расчета, приведены в табл. 1.

кристалла, а с уменьшением RH формируются полые частицы с несколькими кристаллами на периферии.

4. На основе данных фотографий можно составить числовые выборки для параметра $k_{nucleus}$ — количества кристаллов, формируемых в результате испарения капли при различных фиксированных значениях влажности воздуха. На основе этих выборок определить доверительные интервалы для среднего значения параметра $k_{nucleus}$, а также установить статистическую взаимосвязь между влажностью окружающего воздуха и значением $k_{nucleus}$.

В табл. 1 (восьмой столбец – $k_{nucleus}$, эксперимент) представлены оценки для значения параметра $k_{nucleus}$, вычисленные на основе выборок, составленных по фотографиям частиц, в виде $\overline{k_{nucleus}} \pm \Delta k_{nucleus}$, где $\overline{k_{nucleus}}$ — выборочное среднее, $\Delta k_{nucleus}$ полуширины 95 %-го доверительного интервала для математического ожидания параметра $k_{nucleus}$.

Оцененные по фотографиям значения доверительного интервала использовались при сопоставлении предсказаний модели с экспериментальными данными по эволюции радиуса капли, представленными в работе [7]. На рис. 6 приведены экспериментальные данные и результаты расчета зависимости нормированного радиуса капли $r_*(t)/r_0$ для RH $= 10\,\%$ с $k_{nucleus} \in [14 \pm 5]$ и RH $= 30\,\%$ с $k_{nucleus} \in [5 \pm 3]$. Из рисунка видно хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными зависимостями в интервале $t < t_1$, где t_1 — момент начала кристаллизации, определяемый численно из условия, когда концентрация раствора в капле достигает значения $C_{s.sat}$. Поскольку параметр $k_{nucleus}$ вводится в модель для описания процесса кристаллизации, изменение его значения проявляется только после того, как концентрация раствора становится пересыщенной, т. е. при $t > t_1$. Вариация кривой $r_*(t)$ при изменении $k_{nucleus}$ внутри доверительного интервала наиболее явно проявляется при RH $= 30\,\%$, так как в этом случае нижнее значение $k_{nucleus} = 2$ соответствует формированию цельного кристалла внутри капли, в результате не происходит сокращения площади поверхности, доступной для испарения.

Согласно представленным в табл. 1. экспериментальным данным, для $\overline{k_{nucleus}}$ прослеживается заметная тенденция увеличения количества монокристаллических зерен при уменьшении влажности окружающего воздуха, которая также отмечается в работах [7,12]. Обратная зависимость между $\overline{k_{nucleus}}$ и RH обусловлена тем фактом, что уменьшение влажности воздуха приводит к более интенсивному испарению воды с поверхности капли и, как следствие, к большей неоднородности концентрации раствора соли внутри капли. Это, в свою очередь, обусловливает формирование бóльшего количества более мелких зародышей на поверхности капли. Очевидно, что влажность воздуха не единственный фактор, влияющий на распределение концентрации раствора внутри капли, поэтому на количество образующихся кристаллов, и, как следствие, на морфологию образующейся частицы, будут также влиять другие параметры испарения: температура окружающего воздуха, начальная концентрация раствора, скорость обдувающего потока, химические свойства соли, размер капли. Для комплексного учета этих факторов используется число Pe.

3. Описание зависимости числа Pe от времени

Для характеристики процесса испарения капель используется модифицированное число Pe, являющееся обобщением классического число Pe на случай нестационарного испарения капли, которое определяется как отношение скорости испарения воды к скорости диффу-

зии соли в растворе [7,10–12]:

$$\mathrm{Pe} = -r_* \frac{dr_*}{dt} \Big/ D_{s,l}.$$

В случае, когда скорость испарения мала по сравнению со скоростью диффузии соли (т.е. $\mathrm{Pe} \to 0$), концентрация раствора внутри капли успевает выравниваться. В результате образуется однородный профиль концентрации. Напротив, при интенсивном испарении ($\mathrm{Pe} > 1$) у границы капли концентрация раствора соли повышается из-за испарения влаги с ее поверхности, и этот градиент усиливается по мере процесса испарения. Однако рост концентрации не может продолжаться бесконечно. При достижении предельного насыщения происходит кристаллизация, что накладывает верхний предел на допустимое число Pe.

Согласно представленной в настоящей работе модели при подстановке соотношения для профиля концентрации (6), когда $\delta = r_*$, в граничное условие (7) можно получить выражение для числа Pe через отношение концентраций раствора соли в центре и на периферии капли:

$$C_{r_h} = \frac{2C_{center}D_{s,l}}{2D_{s,l} + (dr_*/dt)r_*},$$

откуда

$$\mathrm{Pe} = 2\left(1 - \frac{C_{center}}{C_{r_h}}\right). \qquad (16)$$

Отсюда следует, что число Pe при $\delta = r_*$ может принимать значение в диапазоне от 0 до 2. Когда $\mathrm{Pe} = 0$, концентрация раствора в капле равномерная ($C_{center} = C_{r_h}$), при $\mathrm{Pe} \to 2$, концентрация раствора на периферии капли значительно превосходит концентрацию внутри капли.

Следует отметить, что, поскольку размер капли со временем изменяется, а ее температура и концентрация раствора, и, как следствие, коэффициент диффузии $D_{s,l}$, в общем случае не однородны по ее объему, то число Pe является функцией как времени, так и координаты. Характерный вид изменения числа Pe на поверхности капли, Pe_*, и осредненного по объему, Pe_{mean}, при испарении капель хлорида натрия с начальными параметрами $r_0 = 17.9\,\mu$m, $\mathrm{MFS} = 0.05$ при $\mathrm{RH} = 20\,\%$ и $T_\infty = 294$ K представлен на рис. 7.

Как следует из рис. 7 изменение Pe_*, построенного на основе соотношения (15) с $D_{s,l}(C_*, T_*)$, качественно совпадает с поведением Pe_{mean}, вычисленного по (15) с использованием среднего значения концентрации соли для определения коэффициента диффузии $D_{s,l}(C_{mean}, T_*)$. Количественное отличие кривых Pe_* и Pe_{mean} наиболее ярко выражено в области максимумов рассматриваемых зависимостей, поскольку в этой области разность между средней и поверхностной концентрациями наибольшая. Зависимость $\mathrm{Pe}(t)$, найденная по соотношению (16), качественно отличается от рассмотренных выше зависимостей в начале процесса испарения, когда толщина градиентной зоны для профиля

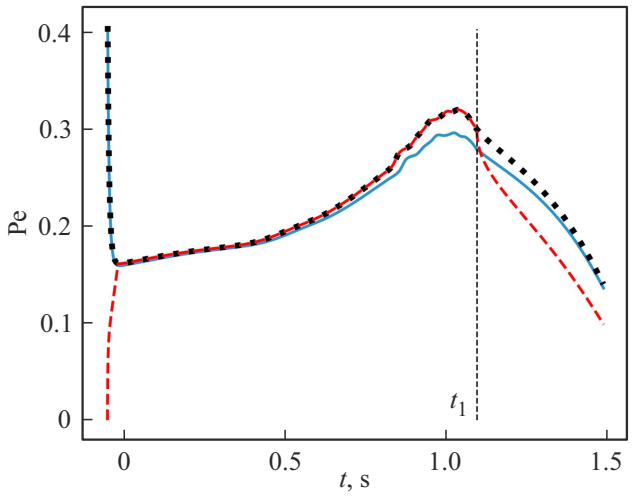


Рис. 7. Эволюция чисел Pe: сплошная линия — Pe_{mean}, вычисленное по (15); пунктирная и штриховая линии — Pe_*, рассчитанные по (15) и (16) соответственно. $t_1 = 1.12$ s — время начала кристаллизации. Параметры модели, используемые для расчета, приведены в табл. 1.

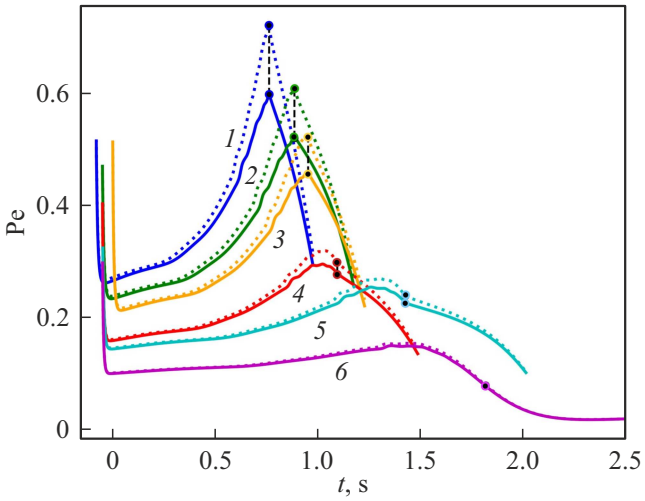


Рис. 8. Изменение числа Pe_{mean} (сплошные линии) и Pe_* (пунктирные) при различных RH: *1* — 0 %, *2* — 5 %, *3* — 10 %, *4* — 20 %, *5* – 30 %, *6* — 40 %. Точкой на кривых отмечено время начала кристаллизации t_1. Параметры модели, используемые для расчета, приведены в табл. 1.

концентрации еще меньше радиуса капли $\delta < r_*$, а также после достижения пересыщенной концентрации на поверхности капли, т.е. $t > t_1$. Последнее несоответствие связано с тем, что в отличие от (16) в соотношение (15) явно входит значение радиуса капли r_*, в то время как с началом формирования и последующим ростом кристаллической корки, концентрация раствора определяется на области с радиусом $r_h < r_*$, занимаемой раствором соли.

На рис. 8 показано влияние относительной влажности окружающего воздуха на зависимости $\mathrm{Pe}_*(t)$ и $\mathrm{Pe}_{mean}(t)$.

Как видно из рисунка, для всех RH кривые имеют максимум, который соответствует моменту $t_{\max}$, когда относительная скорость диффузии соли в растворе становится равной относительной скорости испарения пара. Разница в значениях Pe_* и Pe_{mean} в точке максимума наибольшая и увеличивается по мере уменьшения влажности воздуха. Следует отметить, что точка максимума в общем случае не совпадает с моментом начала формирования зародышей и это отличие увеличивается с ростом RH. При этом максимум на зависимости числа Pe от времени предшествует моменту начала кристаллизации t_1.

Согласно соотношениям (15) и (16), число Pe косвенно характеризует форму профиля концентрации раствора соли в капле. В то же время распределение концентрации раствора в момент начала кристаллизации t_1 влияет на количество и расположение зародышей, формируемых в капле при испарении. Таким образом, значение числа Pe в момент кристаллизации, $\mathrm{Pe}_{t_1} = \mathrm{Pe}_*(t_1)$, можно использовать в качестве критерия для прогнозирования числа зародышей, формируемых при испарении капли $k_{nucleus}$. Помимо Pe_{t_1}, в настоящей работе исследуется возможность применения максимального значения числа Pe, $\mathrm{Pe}_{\max} = \mathrm{Pe}_*(t_{\max})$, для предсказания морфологии частицы. Как было установлено ранее (см. рис. 8), при низкой влажности воздуха Pe_{t_1} совпадает с $\mathrm{Pe}_{\max}$. Однако с ростом влажности воздуха максимум на зависимости $\mathrm{Pe}(t)$ появляется до начала кристаллизации. С одной стороны, это может приводить к погрешности в предсказание морфологии, но с другой — означает, что значение $\mathrm{Pe}_{\max}$ не зависит от феноменологического параметра модели S_{crust}, определяющего момент начала кристаллизации.

На рис. 9 для экспериментальных данных работы [7] представлены доверительные интервалы параметра $k_{nucleus}$ при различных значениях влажности воздуха (табл. 1) и соответствующее им значение Pe_{t_1} и $\mathrm{Pe}_{\max}$, вычисленные с помощью разработанной модели при $k_{nucleus} = \overline{k_{nucleus}}$. Поскольку отличие между значениями Pe_{t_1} и $\mathrm{Pe}_{\max}$ появляется только с увеличением влажности воздуха (рис. 8), их значения для RH $< 20\,\%$ (т.е. $\mathrm{Pe} \gtrsim 0.4$) совпадают. Ввиду того, что однородность концентрации в капле, достигаемая при $\mathrm{Pe} \to 0$, способствует зарождению и росту одного кристалла, экспериментальные данные были экстраполированы до предельного значения $k_{nucleus} = 1$ в точке $\mathrm{Pe} = 0$.

Для установления функциональной зависимости между числом Pe и количеством кристаллов, образующихся при испарении капли, $k_{nucleus}$, на основе представленных экспериментально-расчетных данных построены полиномиальные уравнения регрессии. Показано, что наименьшие (наилучшие) значения статистических метрик AIC (информационный критерий Акаике) и BIC (байесовский критерий), оценивающих качество регрессионной модели с учетом штрафа за излишнюю сложность, соответствуют полиномам второй и третьей степени. При этом скорректированный коэффициент детерминации adj.R^2 и среднеквадратичная ошибка RMSE при увеличении порядка полинома изменяются незначительно. Коэффициенты уравнений второго и третьего порядков, найденные методом наименьших квадратов отдельно для экспериментальных значений $\mathrm{Pe}_{\max}$ и Pe_{t_1}, а также соответствующие им метрики, приведены в табл. 2.

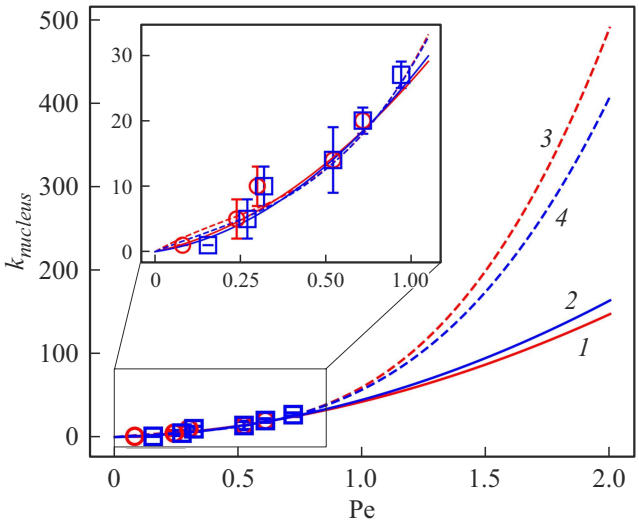


Рис. 9. Взаимосвязь между количеством монокристаллов в частице и значениями чисел Pe: круглые маркеры – Pe_{t_1}, квадратные – $\mathrm{Pe}_{\max}$. Маркеры — средние значения $\overline{k_{nucleus}}$, найденные на основе экспериментальных данных [7]. Усы — ширина доверительного интервала $k_{nucleus}$. Линии — регрессионные уравнения, построенные по значениям: *1* — $\{\mathrm{Pe}_{t_1}; \overline{k_{nucleus}}\}_i$; *2* — $\{\mathrm{Pe}_{\max}; \overline{k_{nucleus}}\}_i$ (табл. 2).

Из представленных на рис. 9 данных видно, что в диапазоне $\mathrm{Pe} \in [0, 0.8]$ полученные регрессионные зависимости практически совпадают: различия между предсказаниями полиномов второй и третьей степени здесь не превышают нескольких процентов. Однако при $\mathrm{Pe} > 1$ наблюдается существенное расхождение предсказаний этих двух моделей, что свидетельствует о высокой чувствительности уравнений к выбору порядка полинома за пределами области калибровки. Важно подчеркнуть, что поскольку в настоящее время отсутствуют доступные экспериментальные данные, в которых бы число Pe превышало еденицу, предсказания моделей в этой области ненадежны и имеют низкую предсказательную способность. В связи с этим рекомендуется применять построенные соотношения исключительно при значениях $\mathrm{Pe} < 1$, что тем не менее охватывает широкий диапазон практически значимых режимов испарения капель растворов соли.

4. Верификация функциональной зависимости $k_{nucleus}(\mathrm{Pe})$

Для построения регрессионных уравнений ранее была использована работа [7], в которой приведены как данные по эволюции размера капли, так и фотографии выбо-

Таблица 2. Регрессионные уравнения и метрики, характеризующие качество модели

Данные	Регрессионные уравнения	AIC	BIC	adj.R^2	RMSE	Рис. 9, № кривой
$\{\mathrm{Pe}_{t_1}; \overline{k_{nucleus}}\}_i$	$1 + 11.39\mathrm{Pe}_{t_1} + 31.13\mathrm{Pe}_{t_1}^2$	179.69	185.87	0.69	4.47	*1*
	$1 + 29.38\mathrm{Pe}_{t_1} - 46.92\mathrm{Pe}_{t_1}^2 + 77.51\mathrm{Pe}_{t_1}^3$	179.67	187.91	0.71	4.39	*3*
$\{\mathrm{Pe}_{\max}; \overline{k_{nucleus}}\}_i$	$1 + 7.67\mathrm{Pe}_{\max} + 37.08\mathrm{Pe}_{\max}^2$	179.01	185.19	0.70	4.44	*2*
	$1 + 21.03\mathrm{Pe}_{\max} - 19.61\mathrm{Pe}_{\max}^2 + 55.53\mathrm{Pe}_{\max}^3$	180.08	188.33	0.70	4.4	*4*

рок образующихся сухих частиц. Других исследований, содержащих одновременно оба типа экспериментальных данных, автору найти не удалось. В связи с этим проверка предсказательной способности соотношений, представленных в табл. 2, проводилась косвенным методом. Она заключалась в качественном сравнении экспериментальных данных об изменении размера микронных капель хлорида натрия, взятых из работ [11,12], с предсказаниями разработанной автором модели, дополненной найденными регрессионными уравнениями (рис. 8). Условия соответствующих экспериментов и результаты расчета параметра $k_{nucleus}$ по значениям Pe_{t_1} и $\mathrm{Pe}_{\max}$ приведены в табл. 1. Количественная оценка отклонений не выполнялась. Основное внимание уделялось воспроизведению характерного вида кривых, включая положение перегибов, скорость уменьшения радиуса и момент начала кристаллизации. Во всех рассмотренных режимах наблюдается удовлетворительное визуальное согласие предсказаний модели с экспериментом, что подтверждает адекватность модели на качественном уровне.

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений $k_{nucleus}$, представленное в табл. 1, позволяет сделать следующие выводы.

Для данных [7] расчетные значения $k_{nucleus}$ по регрессионным уравнениям второго и третьего порядков попадают в доверительные интервалы экспериментальных значений во всем диапазоне $\mathrm{RH} = 0\,\%{-}40\,\%$, что подтверждает адекватность полученных регрессионных зависимостей в пределах калибровочных данных.

Для данных [12] при $\mathrm{RH} = 25\,\%$ достигнуто полное совпадение с экспериментом. При $\mathrm{RH} = 40\,\%$ наблюдается расхождение (1 против 4–5), обусловленное малой абсолютной величиной $k_{nucleus}$. Наиболее показательным является режим [12] при $\mathrm{RH} = 0\,\%$ и $T_\infty = 318\,\mathrm{K}$, для которого отсутствуют экспериментальные измерения размера капли в процессе испарения, но есть фотография сухой частицы. В этом случае расчетные значения числа Pe превышают единицу. Поэтому, поскольку регрессионные зависимости были получены по калибровочным данным, в которых $\mathrm{Pe} < 1$, то оба полинома работают в режиме экстраполяции за пределы исходного диапазона. В таких условиях ни одна из аппроксимаций не может гарантировать количественную точность, хотя качественно обе предсказывают рост $k_{nucleus}$ с увеличением Pe, что физически обосновано. Тем не менее уравнение второго порядка дает значения, более близкие к экспериментальному интервалу $k_{nucleus} = 50{-}56$, тогда как уравнение третьего порядка приводит к заметно большему расхождению.

Для данных [11], где экспериментальные значения $k_{nucleus}$ отсутствуют, расчет предсказывает физически обоснованное увеличение Pe при повышении температуры с 293 K до 308 K. Помимо отмеченной ранее обратной зависимости количества кристаллов в сухой частице от влажности воздуха, результаты расчетов демонстрируют выраженное влияние на параметр $k_{nucleus}$ температуры капли. Так, повышение температуры на 15 K приводит к значительному (порядка 100 %) росту $k_{nucleus}$ (табл. 1). Однако, как следует из рисунка (10 *b*, кривые *3, 3'* и *4, 4'*), увеличение значение параметра $k_{nucleus}$, за счет использования регрессионных уравнений 2-го и 3-го порядков, незначительно влияет на зависимость r^*/r_0 от времени. Отличие проявляются только в моменте начала горизонтального участка, который соответствует формированию жесткой кристаллической корки. Влияние начальной концентрации солевого раствора на морфологию частицы слабее: десятикратное увеличение концентрации вызывает рост числа кристаллов лишь на 10 %.

Следует отметить, что рассмотренные экспериментальные данные не позволяют провести полноценную проверку найденных регрессионных уравнений, поскольку в работе [11] представлена временная зависимость изменения радиуса капли только на начальной стадии кристаллизации капли, а в работе [12] режимы испарения близки к исследованным в статье [7], по которым строились зависимости $k_{nucleus}(\mathrm{Pe})$.

Заключение

В настоящей работе выполнено комплексное исследование влияния условий испарения на количество кристаллов, формирующихся в микронных частицах хлорида натрия. На основе ранее разработанной модели испарения и кристаллизации аэрозольных капель, включающей уравнения баланса молекул воды и соли, температуры капли, а также профиль концентрации с переменной толщиной градиентной зоны, было проведено численное моделирование процесса испарения и

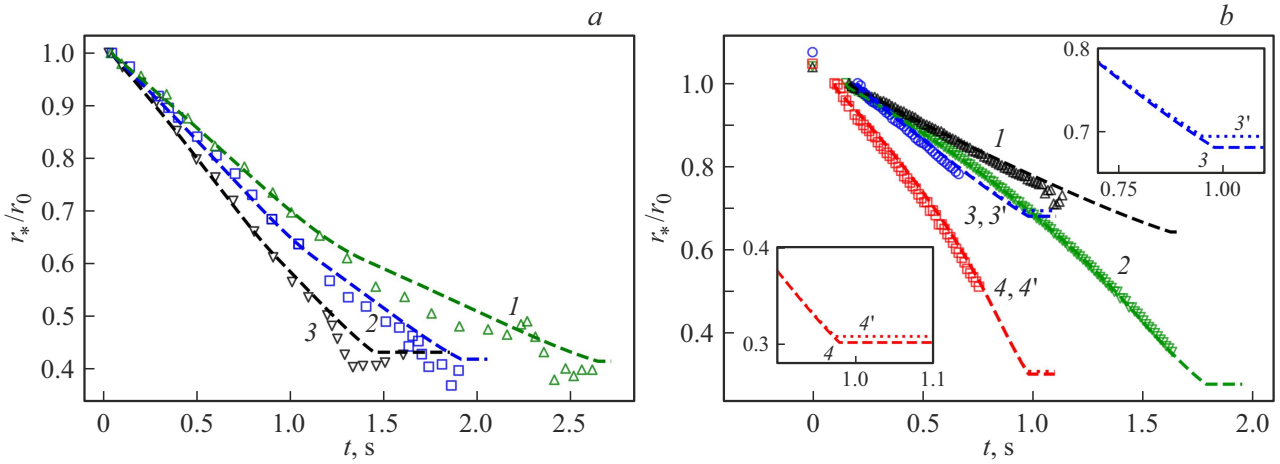


Рис. 10. Изменения нормированного радиуса капли раствора NaCl в процессе испарения. Штриховые и пунктирные линии — предсказания модели, дополненной регрессионными уравнениями 2-го и 3-го порядка соответственно. Маркеры — экспериментальные данные: *a* — статьи [12], *b* — статьи [11]. Условия испарения, соответствующие различными кривым, представлены в табл. 1.

кристаллизации капель при различных значениях относительной влажности и температуры окружающего воздуха.

Для описания процесса нуклеации использован стохастический подход, основанный на классической теории гомогенного зародышеобразования. С его помощью определены значения критического пересыщения раствора в зависимости от внешних условий. Показано, что значение S_{crust} монотонно убывает с ростом влажности и температуры воздуха, что объясняется увеличением времени пребывания капли в области слабого пересыщения при медленном испарении и снижением энергетического барьера образования зародыша при нагреве. Для параметра α_{crust}, характеризующего минимальную долю поверхности капли, доступную для испарения, предложена геометрическая оценка на основе условия столкновения растущих монокристаллов на сферической поверхности. Полученные значения α_{crust} согласуются с экспериментальными данными и демонстрируют рост пористости корки при интенсификации испарения, что соответствует формированию более рыхлых и полых частиц.

Центральным результатом работы является установление функциональной связи между числом Pe и количеством монокристаллов $k_{nucleus}$ в сухой частице. На основе экспериментальных данных из работы [7], содержащих как эволюцию радиуса капли, так и микрофотографии сухих частиц, построены полиномиальные регрессионные уравнения второго и третьего порядков, которые показали наилучшие значения статистических метрик Акаике и Байеса.

Верификация полученных зависимостей проведена на независимых экспериментальных данных из работ [11,12]. Сопоставление результатов моделирования с экспериментом продемонстрировало хорошее качественное согласие в диапазоне $\mathrm{Pe} < 1$. В частности, расчетные значения $k_{nucleus}$ попадают в доверительные интервалы экспериментальных оценок для большинства рассмотренных режимов. Исключение составляет случай $\mathrm{RH} = 40\,\%$ из работы [12], где наблюдается расхождение (1 против 4–5 кристаллов). Для режимов $\mathrm{Pe} > 1$, где регрессионные модели работают в режиме экстраполяции, наблюдается существенное расхождение предсказаний регрессионных уравнений 2-го и 3-го порядков, что свидетельствует о высокой чувствительности уравнений к выбору порядка полинома за пределами области калибровки. В связи с этим рекомендуется применять построенные соотношения при значениях $\mathrm{Pe} < 1$, что тем не менее охватывает широкий диапазон практически значимых режимов испарения капель растворов соли.

Таким образом, в работе впервые предложены количественные регрессионные соотношения, позволяющие по известным условиям испарения предсказывать число кристаллов в сухой частице. Это существенно упрощает практическое использование модели при моделировании технологических процессов распылительной сушки. Предложенный подход может быть распространен на другие водорастворимые соли при соответствующей калибровке модели. В качестве перспективных направлений дальнейших исследований следует выделить: учет конвективных течений внутри капли, имеющих важное значение для описания испарения капель крупного размера; учет асимметричности обдува капли, влияющего на неравномерность роста кристаллической корки; проведение целенаправленных экспериментов с регистрацией одновременно размера капли и морфологии частицы в широком диапазоне чисел Pe для улучшения точности регрессионных зависимостей при $\mathrm{Pe} > 1$.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (№ 126020916825-4, ИМСС УрО РАН).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Е.Н. Федосеева, В.Б. Федосеев. ЖТФ, **90** (6), 879 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.06.49270.23-19. [E.N. Fedoseeva, V.B. Fedoseev Tech. Phys., **65** (6), 839 (2020). DOI: 10.1134/S1063784220060110]

[2] Т.А. Яхно. ЖТФ, **85** (11), 30 (2015). [T.A. Yakhno. Tech. Phys., **60** (11), 1601 (2015). DOI: 10.1134/S1063784215110262]

[3] В.Ю. Федоров. ЖТФ, **80** (7), 60 (2010). [V.Y. Fedorov. Tech. Phys., **55** (7), 972 (2010). DOI: 10.1134/S1063784210070091]

[4] Н.В. Павлюкевич, С.П. Фисенко, Ю.А. Ходыко. Коллоидн. журн., **72** (6), 817 (2010). [N.V. Pavlyukevich, S.P. Fisenko, Yu.A. Khodyko. Colloid J., **72** (6), 825 (2010). DOI: 10.1134/S1061933X10060141]

[5] С.П. Фисенко, Ю.А. Ходыко. ИФЖ, **86** (2), 331 (2013). [S.P. Fisenko, Yu.A. Khodyko. J. Eng. Phys. Thermophys., **86** (2), 349 (2013). DOI: 10.1007/s10891-013-0840-0]

[6] О.Г. Пенязьков, В.И. Саверченко, С.П. Фисенко, Ю.А. Ходыко. ЖТФ, **84** (8), 93 (2014). [O.G. Penyaz'kov, V.I. Saverchenko, S.P. Fisenko, Yu.A. Khodyko. Tech. Phys., **59** (8), 1196 (2014). DOI: 10.1134/S1063784214080180]

[7] D.A. Hardy, J.F. Robinson, T.G. Hilditch, E. Neal, P. Lemaitre, J.S. Walker, J.P. Reid. J. Phys. Chem., **127** (15), 3416 (2023). DOI: 10.1021/acs.jpcb.2c08909

[8] X. Shao, Y. Hou, X. Zhong. Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects, **623**, 126701 (2021). DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.126701

[9] P. Guo, B. Zhang, T. Li, B. Xu, J. Li. Appl. Ther. Eng., **234**, 121312 (2023). DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2023.121312

[10] R. Vehring, W.R. Foss, D. Lechuga-Ballesteros. J. Aerosol Sci., **38** (7), 728 (2007). DOI: 10.1016/j.jaerosci.2007.04.005

[11] F.K.A. Gregson, J.F. Robinson, R.E.H. Miles, C.P. Royall, J.P. Reid. J. Phys. Chem. B, **123** (1), 266 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcb.8b09584

[12] D.A. Hardy, J. Archer, P. Lemaitre, R. Vehring, J.P. Reid, J.S. Walker. Phys. Chem. Chem. Phys., **23** (34), 18568 (2021). DOI: 10.1039/D1CP02840E

[13] L. Liu, J. Wei, Y. Li, A. Ooi. Indoor Air, **27** (1), 179 (2017). DOI: 10.1111/ina.12297

[14] Ю.Л. Кузнецова. Вестн. Перм. ун-та. Физика, **2**, 5 (2025). DOI: 10.17072/1994-3598-2025-2-05-16

[15] Н.А. Фукс. *Испарение и рост капель в газообразной среде* (Изд-во АН СССР, М., 1958) [N.A. Fuchs. *Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Media* (Pergamon Press, Oxford, 1959)]

[16] J. Desarnaud, H. Derluyn, J. Carmeliet, D. Bonn, N. Shahidzadeh. J. Phys. Chem. Lett., **5** (5), 890 (2014). DOI: 10.1021/jz500090x

[17] B. Zhang, Y. Niu, H. Wang, P. Guo, Y. Zhang. Chem. Eng. J., **514**, 163162 (2025). DOI: 10.1016/j.cej.2025.163162

[18] H. Hwang, Y.C. Cho, S. Lee, Y.-H. Lee, S. Kim, Y. Kim, W. Jo, P. Duchstein, D. Zahn, G.W. Lee. Chem. Sci., **12** (1), 179 (2021). DOI: 10.1039/D0SC04817H

[19] R. Cedeno, R. Grossier, N. Candoni, N. Levernier, A.E. Flood, S. Veesler. J. Chem. Phys., **158** (19), 194705 (2023). DOI: 10.1063/5.0143704

[20] V. Bhamidi, P.J.A. Kenis, C.F. Zukoski. Cryst. Growth Des., **17** (8), 4134 (2017). DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01529

[21] M. Chen, L.-T. Deck, L. Bosetti, M. Mazzotti. Cryst. Growth Des., **25** (8), 2498 (2025). DOI: 10.1021/acs.cgd.4c01722

[22] R. Bahadur, L.M. Russell, S. Alavi. J. Phys. Chem. B, **111** (41), 11989 (2007). DOI: 10.1021/jp075356c

[23] *Вода*. Википедия. https://ru.wikipedia.org/wiki/Вода

[24] W. Wagner, A. Pruss. J. Phys. Chem. Ref. Data, **22** (3), 783 (1993). DOI: 10.1063/1.555926

[25] И.Д. Зайцев, Г.Г. Асеев. *Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ*: справочник (Химия, М., 1988), 368 с.

[26] *Справочник химика*, под ред. Б.П. Никольского (Химия, Л., 1971), т. 2, 1168 с.

[27] *Таблица растворимости неорганических солей при 0–100 °C*. https://inner.su/articles/tablitsa-rastvorimosti-neorganicheskikh-soley-pri-0-100-c-konstanty/

[28] *Уравнение Ардена Бака. Альфапедия* (2021). https://alphapedia.ru/w/Arden_Buck_equation

[29] B. Henderson-Sellers. Q.J.R. Meteorol. Soc., **110** (466), 1186 (1984). DOI: 10.1002/qj.49711046626

[30] *Воздух*. Википедия. https://ru.wikipedia.org/wiki/Воздух

[31] *Свойства воздуха*. HighExpert. https://www.highexpert.ru/content/gases/air.html

[32] *Теплопроводность воздуха в зависимости от температуры и давления. ThermalInfo*. http://thermalinfo.ru/svojstva-gazov/gazovye-smesi/teploprovodnost- vozduha-v-zavisimostiot-temperatury-i-davleniya

Приложение

Таблица 3. Параметры для модели испарения капли раствора NaCl

Параметр	Обозначение	Единицы измерения	Значение / Уравнение	Источник
Свойства воды и водяного пара				
Молярная масса воды	M_w	кг/моль	18×10^{-3}	[23]
Плотность воды	ρ_w	$\mathrm{kg/m^3}$	$\rho_{\mathrm{ref}}\left(1 + b_1\tau^{1/3} + b_2\tau^{2/3} + b_3\tau^{5/3} + b_4\tau^{16/3} + b_5\tau^{45/3} + b_6\tau^{110/3}\right)$, где $\tau = 1 - T/T_{\mathrm{ref}}$, $T_{\mathrm{ref}} = 647.096\,\mathrm{K}$ $\rho_{\mathrm{ref}} = 322\,\mathrm{kg/m^3}$, $b_1 = 1.99274064$, $b_2 = 1.09965342$, $b_3 = -0.510839303$, $b_4 = -1.75493479$, $b_5 = -45.5170352$, $b_6 = -674694.45$	[24], (2)
Объем молекулы воды	v_w	$\mathrm{m^3}$	$\frac{M_w}{\rho_w N_A} \approx 3.012 \times 10^{-29}$	–
Диаметр молекулы воды	d_w	m	$\left(\frac{6v_w}{\pi}\right)^{1/3} \approx 3.86 \times 10^{-10}$	–
Поверхностное натяжение воды	σ_w	N/m	$a_0 - a_1(T - 273.15) - a_2(T - 273.15)^2$ где $a_0 = 7.566 \cdot 10^{-2}$, $a_1 = 1.143 \cdot 10^{-4}$, $a_2 = 2.522 \cdot 10^{-7}$	[25], с. 406, (3.29)
Удельная теплоемкость воды	$c_{p,w}$	$\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{kg \cdot K}}$	$4217.59 - 371.675\tau + 1436.42\tau^2 - 3043.41\tau^3 + 3819.38\tau^4 - 2538.93\tau^5 + 696.9987\tau^6$, где $\tau = 0.01(T_* - 273.15)$	[25], с. 401, (3.21a)
Коэффициент диффузии водяного пара в воздухе	$D_{w,a}$	$\mathrm{m^2/s}$	$D_0\left(\frac{T}{T_0}\right)^n$, где $n = 1.81$, $D_0 = 2.19 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{m^2/s}$, $T_0 = 273\,\mathrm{K}$	[7], eq.(2)
Динамическая вязкость воды	η_w	$\mathrm{Pa \cdot s}$	$0.6(43.25 + (T - 273.15))^{-1.54}$	[25], с.398, (3.17)
Свойства NaCl и его раствора				
Молярная масса NaCl	M_s	kg/mol	58.44×10^{-3}	[26]
Плотность NaCl	ρ_s	$\mathrm{kg/m^3}$	2165	[26]
Объем молекулы NaCl	v_s	$\mathrm{m^3}$	$\frac{M_s}{\rho_s N_A} \approx 4.487 \times 10^{-29}$	–
Коэффициент диффузии соли в растворе	$D_{s,l}$	$\mathrm{m^2/s}$	$D_0 \frac{\eta_w(T_0)}{\eta_l(\mathrm{MFS},T)} \frac{T}{T_0}$, где $T_0 = 293\,\mathrm{K}$, $D_0 = 1.266 \cdot 10^{-9}\ \mathrm{m^2/s}$	[11], supp., eq.(S1)
Динамическая вязкость раствора NaCl	η_l	$\mathrm{Pa \cdot s}$	$\eta_w(T_*) \cdot 10^{a \cdot \mathrm{MFS}}$, где $a = d_0 + d_1(T - 273.15) + d_2(T - 273.15)^2$, $d_0 = 89.22 \times 10^{-2}$, $d_1 = 17.96 \times 10^{-4}$, $d_2 = -45.46 \times 10^{-9}$	[25], с.398, (3.17)
Удельная теплоемкость раствора соли	$c_{p,ls}$	$\frac{\mathrm{J}}{(\mathrm{kg \cdot K})}$	$c_{p,w} + \left(B_2\mathrm{MFS} + B_3(T_* - 273.15)B_4(T_* - 273.15)^2 + B_1\right)\mathrm{MFS}$, где $B_1 = -5479.43$, $B_2 = 7878.33$, $B_3 = 3.14$, $B_4 = -23.35 \times 10^{-3}$	[25], с.401, (3.20)
Растворимость NaCl	k_s	$\frac{\mathrm{kg}}{1\mathrm{m^3\ H_2O}}$	$350.6 + 0.09357 \cdot (T - 273.15) + 0.00268 \cdot (T - 273.15)^2$	fit data [27]
Массовая концентрация насыщенного раствора NaCl	C_{sat}	$\mathrm{kg/m^3}$	$\frac{k_s}{1 + k_s/\rho_s}$	–
Активность воды	a_w	–	$\lg a_w = \left(F_i + Q_i \cdot \frac{N_i}{K_i}\right) \cdot \frac{N_i}{K_i}$, где $N_i = \frac{1000 \cdot M_w \cdot \mathrm{MFS}}{M_s \cdot (1 - \mathrm{MFS})}$, $K_i = 2$, $t = T - 273.15$, $F_i = f_{i0} + f_{i1} \cdot t + f_{i2} \cdot t^2$, $Q_i = q_{i0} + q_{i1} \cdot t + q_{i2} \cdot t^2$, $f_{i0} = -1473 \cdot 10^{-6}$, $f_{i1} = 1.5 \cdot 10^{-8}$, $f_{i2} = -1.1 \cdot 10^{-9}$, $q_{i0} = -1438 \cdot 10^{-8}$, $q_{i1} = 4.307 \cdot 10^{-8}$, $q_{i2} = -0.93 \cdot 10^{-11}$	[25], с.373, (3.1)

Таблица 3 (*продолжение*).

Параметр	Обозначение	Единицы измерения	Значение / Уравнение	Источник
Отношение коэффициентов ионной активности для NaCl	$\frac{a_\pm}{a_{0\pm}}$	–	$\frac{a}{1+\exp(b(c-S))}$, где $a = 2.1889$, $b = 2.147$, $c = 1.241$	[19]
Количество ионов в молекуле NaCl	ν	–	2	[23]
Фазовые равновесия и теплота фазового перехода				
Равновесное давление насыщенного пара	p_{sat}	Pa	$a_0 \exp\left(b_0 - \frac{t}{b_1}\right)\left(\frac{t}{b_2+t}\right)$, где $t = T - 273.15$, $a_0 = 611.21$, $b_0 = 18.678$, $b_1 = 234.5$, $b_2 = 257.14$	[28]
Удельная теплота парообразования	L	J/kg	$2500.82 \cdot 10^3 - 2358(T - 273.15)$	[29], (4)
Свойства воздуха				
Молярная масса воздуха	M_a	kg/mol	28.98×10^{-3}	[30]
Плотность воздуха	ρ_a	kg/m^3	$\frac{M_a P_t}{R_g T_\infty}$, где $P_t = 101325$ Pa	–
Кинематическая вязкость воздуха	ν_a	m^2/s	$9.92 \times 10^{-8} T - 1.398 \times 10^{-5}$	fit data [31]
Коэффициент теплопроводности сухого воздуха	$\varkappa_a$	$\frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{m} \cdot \text{K}}$	$2.44 \times 10^{-2} \left(\frac{T}{273}\right)^{0.82}$	fit data [31]
Удельная теплоемкость воздуха	$c_{p,a}$	$\frac{\text{J}}{(\text{kg} \cdot \text{K})}$	$1000.5 + 0.1904(T - 273.15)$	fit data [31]
Ветровой множитель в уравнении баланса массы	f_m	–	$1 + \beta \text{Re}^{1/2}\text{Sc}^{1/3}$, где $\beta = 0.3$	[15], (11.24)
Ветровой множитель в уравнении баланса тепла	f_T	–	$1 + \beta \text{Re}^{1/2}\text{Pr}^{1/3}$, где $\beta = 0.3$	[15], (11.25)
Число Рейнольдса	Re	–	$\frac{2\lvert V\rvert r_*}{\nu_a}$	[15], (11.1)
Число Прандтля	Pr	–	$\frac{\nu_a \rho_a c_{p,a}}{\varkappa_a}$	[15], (11.4)
Число Шмидта	Sc	–	$\frac{\nu_a}{D_{w,a}}$	[15], (11.5)