

Э. Г. Я н у к я н (Пятигорск, СКФУ). **Исследование неустойчивостей и периодических режимов кристаллизации их растворов и расплавов.**

УДК 533

DOI [https://doi.org/10.52513/08698325\\_2024\\_31\\_1\\_1](https://doi.org/10.52513/08698325_2024_31_1_1)

*Резюме:* Массовая кристаллизация из расплавов и растворов широко распространена в современной технологии. Особое значение имеет исследование неустойчивостей и периодических режимов, поскольку их формирование может кардинально повлиять на ход процесса и его результаты. Показано, что физическая причина формирования неустойчивых режимов состоит в сильнонелинейной зависимости скорости зародышеобразования от степени метастабильности; неустойчивость определяется конкуренцией между процессами подвода тепла или массы в систему, удаления кристаллов из нее, зародышеобразования и роста кристаллов. С увеличением скорости отвода крупных кристаллов амплитуда колебаний уменьшается, а частота увеличивается. Отсюда следует, что применение кинетики отвода кристаллов, зависящей от их размеров, может быть эффективно использовано для управления автоколебательными режимами кристаллизации.

*Ключевые слова:* массовая кристаллизация, растворы и расплавы, неустойчивые и периодические режимы кристаллизации, автоколебания, кинетика отвода кристаллов.

Массовая кристаллизация из расплавов и растворов широко распространена в современной технологии. Особое значение имеет исследование неустойчивостей и периодических режимов, поскольку их формирование может кардинально повлиять на ход процесса и его результаты [1, 2].

Исследование проведем на основе следующей модели массовой кристаллизации из расплавов. Рассматриваем переохлажденный расплав, находящийся в достаточно большом объеме. Уравнение теплового баланса для единицы объема смеси, учитывающее снятие переохлаждения растущими кристаллами и теплообмен с внешним холодильником, записываем в форме:

$$\rho'c \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T_m - T) + \rho L \int_{\tau^\#}^{\infty} \frac{d}{d\tau} \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \right) f(\tau, r) dr. \quad (1)$$

Здесь  $\rho'$ ,  $\rho$  — плотность жидкости и кристалла,  $c$  — удельная теплоемкость жидкости,  $L$  — скрытая теплота плавления,  $T_m$  — температура внешнего холодильника,  $T$  — температура расплава,  $\tau$  — время,  $\alpha$  — эффективный коэффициент теплообмена в расчете на единицу объема,  $r$  — радиус кристалла,  $r^\#$  — радиус критического зародыша,  $f(\tau, r)$  — функция распределения кристаллов по размерам. Кинетическое уравнение для плотности распределе-

ния кристаллов по размерам запишем в виде

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{dr}{dt} f \right) + \gamma(r)f = 0, \quad \frac{dr}{dt} f|_{r=r_*} = J \left( \frac{T_0 - T}{T_0} \right), \quad \frac{dr}{dt} = \frac{\beta \left( \frac{T_0 - T}{T_0} \right)}{\psi(r)}, \quad (2)$$

где  $T_0$  — температура, соответствующая термодинамическому равновесию фаз,  $\gamma(r)$  — эффективный коэффициент массообмена, который характеризует скорость отвода кристаллов.

Система уравнений (1), (2) представляет собой сильно нелинейную систему с распределенными параметрами, что затрудняет ее непосредственное исследование. Поэтому первоочередной задачей является исключение из нее одной из неизвестных.

Введем новые переменные

$$U = \frac{T_0 - T}{T_0}, \quad \tau = \gamma_0 \int_0^t \frac{\beta(u)}{\beta_s} dt, \quad s = \gamma_0 \int_0^r \frac{\psi(r)}{\beta_s} dr, \quad \psi = \ln \frac{f}{\psi}, \quad \pi = \frac{\gamma}{\gamma_0}, \quad (3)$$

где  $\beta_s = \beta(u_s)$ ,  $u_s$  — относительное переохлаждение, соответствующее стационарному процессу кристаллизации, а  $\gamma_0$  — некоторое характерное значение  $\gamma$ . В переменных (3) кинетическое уравнение (2) и граничное условие к нему принимают вид

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \frac{\partial \varphi}{\partial s} + \frac{\pi(s)\beta_s}{\beta(u)} = 0, \quad \varphi|_{s=0} = \ln \frac{J(u)}{\beta(u)}. \quad (4)$$

Применяя преобразование Лапласа от переменной  $s$  и  $p$  в (4), приходим к уравнению

$$\frac{d\varphi_p}{d\tau} + p\varphi_p - \ln \frac{J(u)}{\beta(u)} + \frac{\beta_s \pi_p}{\beta(u)} = 0, \quad (5)$$

в котором нижний индекс  $p$  отмечает соответствующее изображение по Лапласу. Решение уравнения (4), полученное методом вариации произвольной постоянной, можно представить в виде

$$\varphi_p = C e^{-p\tau} + \int_0^\tau \left[ \ln \frac{J[u(\tau')]}{\beta[u(\tau')]} - \frac{\beta_s \pi_p}{\beta[u(\tau')]} \right] \exp[-p(\tau - \tau')] d\tau', \quad (6)$$

причем постоянная интегрирования позволяет в принципе учесть налагаемое на решение начальное условие. Имея в виду исследование развитой асимптотической стадии процесса, когда влияние начального условия вообще исчезает, полагаем  $C = 0$ . Применяя преобразование Лапласа в уравнении (6), имеем

$$f(\tau, s) = \frac{J[u(\tau - s)]}{\beta[u(\tau - s)]} \exp \left\{ - \int_0^s \frac{\beta_s \pi(s - z)}{\beta[u(\tau - z)]} dz \right\} \psi, \quad (7)$$

в котором  $\psi$  рассматривается как функция  $s$ .

Достоинством предложенного подхода является также возможность расчета интегральных характеристик процесса непосредственно с использованием соотношения

$$m_k(\tau) = \frac{\beta_s}{\gamma_0} \int_0^\infty \frac{J[u(\tau - s)]}{\beta[u(\tau - s)]} \exp \left\{ - \int_0^s \frac{\beta_s \pi(s - z)}{\beta[u(\tau - z)]} dz \right\} r^k(s) ds, \quad (8)$$

а не путем решения системы дифференциальных уравнений, возникающей при использовании метода моментов.

Преобразуя с помощью (7) интеграл в правой части уравнения (1), получаем функциональное интегро-дифференциальное уравнение, описывающее эволюцию относительного переохлаждения

$$\frac{\beta u}{\beta_s} \frac{du}{d\tau} - \frac{\alpha(u_m - u)}{\rho c \gamma_0} + \frac{4\pi \rho' L \beta \beta_s}{\rho c T_0 \gamma_0^2} \int_0^\infty \frac{f(\tau_1 s) r^2(s) ds}{\psi^2(s)} = 0, \quad u_m = \frac{T_0 - T_m}{T_0}. \quad (9)$$

Стационарные аналоги уравнений (7) и (9) определяют стационарные режимы кристаллизации с неизменным во времени переохлаждением и функцией распределения кристаллов по размерам

$$f_s(s) = \psi(s) \frac{J_s}{\beta_s} \exp \left\{ - \int_0^s \Pi(z) dz \right\}, \quad (10)$$

$$\alpha(u_m - u_s) = \frac{4\pi \rho' L \beta_s J_s}{T_0 \gamma_0} \int_0^\infty \exp \left\{ - \int_0^s \Pi(z) dz \right\} \frac{r^2(s) ds}{\psi(s)}. \quad (11)$$

Во многих случаях стационарные режимы кристаллизации (10) и (11) оказываются неустойчивыми относительно малых флуктуаций переохлаждения [3].

Удобно ввести новую переменную и параметры

$$\xi = \frac{u - u_s}{u_s}, \quad St = \frac{\alpha(u_m - u_s)}{\rho c \gamma_0 u_s}, \quad St_m = \frac{\alpha u_m}{\rho c \gamma_0 u_s}, \quad (12)$$

$$\Omega = \int_0^\infty \exp \left\{ - \int_0^s \Pi(z) dz \right\} \frac{r^2(s) ds}{\psi(s)},$$

где  $St$  — эффективный критерий Стентона, характеризующий взаимодействие интегральной теплоотдачи с уносом тепла за счет отвода кристаллов. С учетом (12) уравнение (9) принимает вид

$$\frac{\beta(u)}{\beta_s} \frac{d\xi}{d\tau} + (St_m - St)\xi - St + \frac{St\beta(u)}{\Omega} \int_0^\infty \frac{J[u(\tau - s)]}{J_s \beta[u(\tau - s)]} \exp \left\{ - \int_0^s \frac{\beta_s \Pi(s - z) dz}{\beta[u(\tau - z)]} \right\} \frac{r^2(s) ds}{\psi(s)} = 0. \quad (13)$$

Полагая  $|\xi(\tau)| \ll 1$  и оставляя в уравнении (13) члены, линейные по  $\xi$ , имеем

$$\frac{d\xi}{d\tau} + (St_m - St + Std_1)\xi + \frac{g_1 - Std_1}{\Omega} \int_0^\infty \xi(\tau - s) \exp \left\{ - \int_0^s \Gamma(z) dz \right\} \frac{r^2(s) ds}{\psi(s)} + \frac{Std_1}{\Omega} \int_0^\infty \left[ \int_0^s \Gamma(s - z) \xi(\tau - z) dz \right] \exp \left\{ - \int_0^s \Gamma(z) dz \right\} \frac{r^2(s) ds}{\psi(s)} = 0. \quad (14)$$

В уравнении (14) введены параметры

$$G_1 = St u_s \frac{d \ln J}{du} u = u_s, \quad d_1 = u_s \left. \frac{d \ln \beta du}{du} \right|_{u=u_s}.$$

Представляя в (14) возмущения стационарного режима в виде

$$\xi = \xi_0 \exp \lambda \tau, \quad \lambda = \nu + i\omega, \quad (15)$$

получаем следующую спектральную задачу для характеристического показателя  $\lambda$

$$\lambda + St_m - St + Std_1 + \frac{g_1 - Std_1}{\Omega} \int_0^\infty \exp \left\{ -\lambda s - \int_0^s \mu(z) dz \right\} \frac{r^2(s) ds}{\psi(s)} + \frac{Std_1}{\Omega} \int_0^\infty \left[ \int_0^s \mu(s-z) \exp(-\lambda z) dz \right] \exp \left\{ - \int_0^s \mu(z) dz \right\} \frac{r^2(s) ds}{\psi(s)} = 0. \quad (16)$$

При  $\nu = 0$  уравнение (16) определяет поверхность нейтральной устойчивости стационарного режима  $g_1 = S(St, St_m, d_1)$  в пространстве параметров  $g_1, St, St_m, d_1$ .

Критерий нейтральной устойчивости (16) получен с использованием в выражении для возмущения стационарного режима модифицированного времени  $\tau$ . Однако, поскольку переход к реальному времени  $t$  приводит к появлению в уравнении (14) дополнительных членов лишь порядка выше первого по малому возмущению переохлаждения, это не сказывается на критерии нейтральной устойчивости (16). Поэтому в линейном приближении переход от  $\tau$  к  $t$  может быть без потери точности определен соотношением  $\tau = \gamma_0 t$ .

Таким образом, физическая причина формирования неустойчивых режимов состоит в сильнонелинейной зависимости скорости зародышеобразования от степени метастабильности; неустойчивость определяется конкуренцией между процессами подвода тепла или массы в систему, удаления кристаллов из нее, зародышеобразования и роста кристаллов. Устойчивость стационарного режима кристаллизации нарушается за счет коллективных эффектов, присущих системе. Проведенный анализ показывает, что основным фактором стабилизации роста возмущений и установления автоколебаний является сильнонелинейная зависимость частоты зародышеобразования от метастабильности. С увеличением скорости отвода крупных кристаллов амплитуда колебаний уменьшается, а частота увеличивается. Отсюда следует, что применение кинетики отвода кристаллов, зависящей от их размеров, может быть эффективно использовано для управления автоколебательными режимами кристаллизации, в т.ч. как для подавления нежелательных по технологическим соображениям неустойчивостей, так и для их искусственного возбуждения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Randolph A. D., Larson M. A.* Theory of Particulate Processes. London: Academic Press, 1989, 368 p.
2. *Веригин А. Н., Шупляк И. А., Михалев М. Ф.* Кристаллизация в дисперсных системах. Л.: Химия, 1986, 248 с.
3. *Янукян Э. Г.* Моделирование нестационарных процессов массовой кристаллизации из растворов и расплавов. — Обозрение прикл. и промышл. математики, 2004, т. 11, в. 4, с. 964–968.

Поступила в редакцию  
23.VI.2024

***E. G. Yanukyan*** (Pyatigorsk, North-Caucasus Federal University). **Investigation of instabilities and periodic modes of crystallization from solutions and melts.**

*Abstract:* Mass crystallization from melts and solutions is widespread in modern technology. Of particular importance is the study of instabilities and periodic modes, since their formation can radically affect the course of the process and its results. It has been shown that the physical reason for the formation of unstable modes consists in a highly nonlinear dependence of the nucleation rate on the degree of metastability; instability is determined by competition between the processes of supplying heat or mass to the system, removing crystals from it, nucleating and growing crystals. As the rate of withdrawal of large crystals increases, the amplitude of the oscillation decreases and the frequency increases. It follows that the use of size-dependent crystal withdrawal kinetics can be effectively used to control self-oscillating crystallization modes. kinetics.

*Keywords:* mass crystallization, solutions and melts, unstable and periodic crystallization modes, self-oscillation, crystal removal.