

## СИНЕРГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЛОКАЛИЗАЦИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

А.В. Гопин<sup>1</sup>, А.Л. Николаев<sup>2</sup>, А.Я. Горбачевский<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Россия, Москва, gopin@radio.chem.msu.ru

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Россия, Москва, nicmsu@gmail.com

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Россия, Москва, gorba314159@mail.ru

*Аннотация.* Работа посвящена моделированию кинетики кристаллизации твердой фазы в пористых или гелевых средах. В модели учитываются синергетические явления? обусловленные сопряженностью тепломассопереноса и кинетики гомогенных и гетерогенных процессов. Описаны задачи в плоской, цилиндрической и сферической геометрии для одномерного пространства. Исследована динамика изменения структуры гелевой среды за счет кристаллизации твердой фазы при встречной диффузии реагентов.

*Ключевые слова:* математическое моделирование, тепломассоперенос, кристаллизация, уравнение Фоккера-Планка.

## SYNERGY OF CHEMICAL KINETICS AND HEAT AND MASS TRANSFER DURING CRYSTALLIZATION LOCALIZATION

A.V. Gopin<sup>1</sup>, A.L. Nikolaev<sup>2</sup>, A.Ya. Gorbachevski<sup>3</sup>

<sup>1</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, gopin@radio.chem.msu.ru

<sup>2</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, nicmsu@gmail.com

<sup>3</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, gorba314159@mail.ru

*Abstract.* The work is devoted to modeling the kinetics of crystallization of the solid phase in porous or gel media. The model takes into account synergistic phenomena due to the conjugation of heat and mass transfer and the kinetics of homogeneous and heterogeneous processes. Problems in plane, cylindrical and spherical geometry for one-dimensional space are described. The dynamics of changes in the structure of the gel medium due to crystallization of the solid phase during counter diffusion of reagents is studied.

*Keywords:* mathematical modeling, heat and mass transfer, crystallization, Fokker-Planck equation.

Кристаллизация в различных биологических и природных объектах является важным процессом и может быть использована для придания системе заданных свойств. Это актуально при разработке технологий производства композитных материалов медицинского назначения. В последние годы для этой цели широко используется ферментативный синтез. В его основе содержит диффузионно-контролируемый процесс образования твердой фазы в гелевых средах в результате взаимодействия раствора фермента с раствором субстрата [1]. Локализация кристаллизации достигается при определенном сочетании теплофизических и кинетических параметров гомогенных и гетерогенных реакций и условий переноса вещества. Синергия процессов, обуславливающих локализацию кристаллизации в заданной области, достигается при определенных в узком интервале значениях параметров вышеперечисленных процессов. Однако экспериментальные исследования такого влияния зачастую являются очень сложными, поэтому важным представляется разработка физико-химической и математической модели протекающих при кристаллизации процессов.

Для исследования кинетики кристаллизации в пористых или гелевых средах и предсказания локализации образования зоны кристаллических отложений сформулированы задачи сопряженного тепломассопереноса в плоской, цилиндрической и сферической геометрии для одномерного пространства.

Модель учитывает взаимные влияния процессов сопряженного тепломассопереноса, гомогенных и гетерогенных реакций в гелевой среде. Сопряженные процессы гомогенных и гетерогенных реакций, тепломассопереноса с учетом тепла химических реакций и изменения структуры гелевой среды при

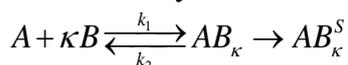
кристаллизации являются сложной нелинейной динамической системой с возможностью бифуркации решения.

В работе исследовано влияние изменения структуры гелевой среды на динамические нелинейные процессы тепломассопереноса, кристаллизации и гомогенных реакций для широкого интервала значений коэффициентов в кинетических уравнениях параметров процесса.

Исследование одномерной модели позволяет без усложнения задачи корректно исследовать сопряженную задачу тепломассопереноса, гомогенных и гетерогенных процессов в гелевой среде. При отсутствии конвекции и учета гравитации задачи корректно анализируются в одномерном рассмотрении в декартовых, цилиндрических и сферических координатах.

Многосвязность нелинейностей исследована в широком интервале параметров и коэффициентов и взаимное влияние процессов имеет вид как линейной цепочки взаимодействий, перекрестно, при переносе массы, тепла, изменении кинетических коэффициентов гомогенных и гетерогенных процессов – кристаллизация изменяет локальную температуру, что влияет на локальные скорости гомогенных реакций, коэффициенты тепломассопереноса исходных реагентов и продукта гомогенной реакции.

Механизм, приводящий к образованию твердой фазы в гелевой матрице можно представить, следующей последовательностью реакций:



где  $\kappa$  – стехиометрический коэффициент взаимодействия веществ  $A$  и  $B$  в растворе, индекс  $S$  относится к твердой фазе.

Исследуемая область гелевой матрицы представляет слой гелевой среды, разделяющий растворы веществ, внутри которого осуществляется только диффузионный перенос вещества. Для общности описания объекта моделирования выделены три области: 1) раствора с компонентом  $A$  центре, 2) гелевой среды между радиусами  $R_1$  и  $R_2$ , 3) объём резервного раствора компонента  $B$  между радиусами  $R_2$  и  $R_3$ . Конвекция отсутствует.

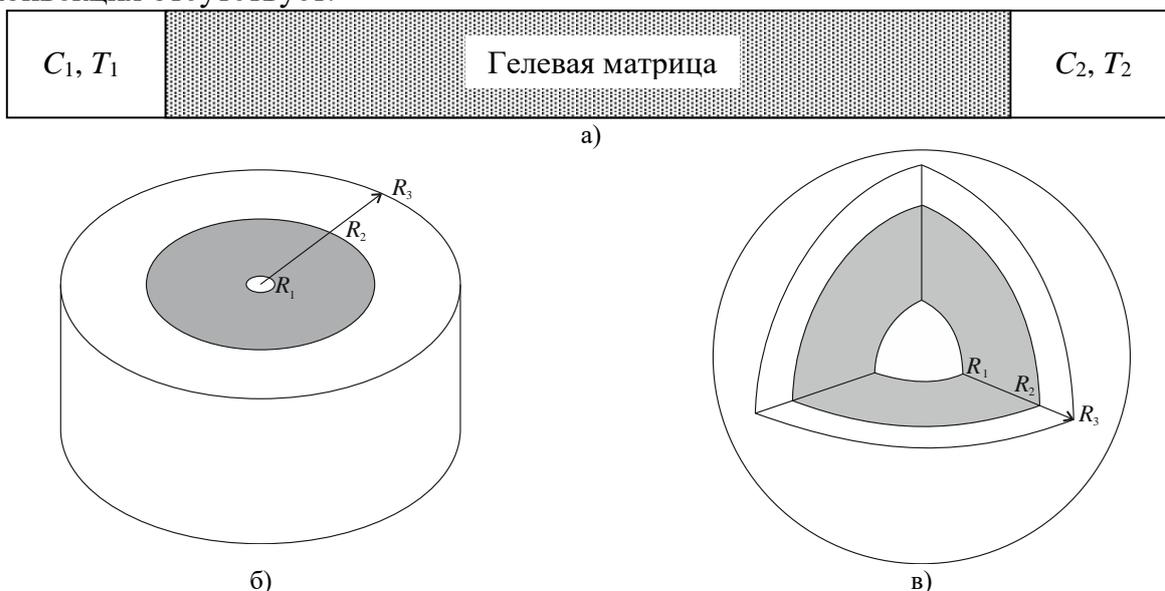


Рис. 1. Схема слоя гелевой среды: а) плоского, б) цилиндрического (между радиусами  $R_1$  и  $R_2$ ), в) сферического (между радиусами  $R_1$  и  $R_2$ )

Плоская, цилиндрическая и сферическая геометрия объекта гелевой среды представлена на рис. 1а, 1б и 1в. Вследствие диффузии и гомогенной реакции между  $A$  и  $B$  в объём слоя поровый раствор становится пересыщенным по  $AB$ . В пересыщенном

растворе зарождаются и растут кристаллы  $AB_x^s$ , которые изменяют пористость вплоть до закупорки. Параметры нуклеации и роста определяются термодинамической активностью кристаллизующегося вещества в поровом растворе.

Обозначим  $C_i(r,t)$  профиль мольных концентраций реагентов ( $i = 1,2$ ), и продукта гомогенной реакции ( $i = 3$ ) по координате  $r$  в момент  $t$ .

Уравнения переноса реагентов (для плоской геометрии  $q=0$ , цилиндрической  $q=1$  и сферической  $q=2$ ) имеют вид:

$$\partial_t(\varepsilon C_i) = r^{-q} \partial_r (r^q D_i(r,t) \partial_r C_i) + \mathfrak{S}_i(r,t). \quad (1)$$

Здесь стоки  $\mathfrak{S}_1$  и  $\mathfrak{S}_2$  определяются кинетикой гомогенной реакции, а  $\mathfrak{S}_3$  – кинетикой гомогенной реакции и кинетикой кристаллизации. Функция распределения по размеру кристаллов определена как  $\Psi(r,L,t) = \partial_L N$ , где  $N$  – число кристаллов в точке слоя  $r$  размер которых меньше  $L$  в единичном объеме слоя. Объем кристаллов, образовавшихся в порах слоя, определяется выражением  $V_k = 4\pi/3 \int_0^\infty L^3 \Psi(r,L,t) dL$ .

Пористость слоя  $\varepsilon = 1 - V_k - V_m$ , а  $V_m = V_{m0}(1 + \alpha_m T)$ , где  $V_m$  и  $V_{m0}$  – доля объема слоя, занятого матрицей при температуре  $T$  и исходной температуре слоя,  $\alpha_m$  – коэффициент теплового расширения матрицы. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии и зависимость от температуры среды с хорошей точностью передает уравнение

$$D_i = D_{i0} \partial_{\ln C_i} (\ln a_i) \exp[-E_{Di}/(RT)]^q, \quad (2)$$

где  $a_i$  – термодинамическая активность растворенного реагента,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $E_{Di}$  – энергия активации диффузии,  $D_{i0}$  – коэффициент диффузии при температуре  $T_0$ , параметр  $q$  зависит от размера, формы и ориентации частиц матрицы  $q = k(\varepsilon - \varepsilon_0)^b$ , где  $k$  и  $b$  – параметры слоя,  $\varepsilon_0$  – минимальная пористость, при которой все поры становятся замкнутыми и диффузия в слое прекращается.

Локальная температура  $T(r,t)$  определяется как:

$$k_T \partial_t T = r^{-q} \partial_r (r^q \lambda \partial_r T) + \mathfrak{S}_T(r,t). \quad (3)$$

Примем, что локальная теплоемкость слоя аддитивно складывается из теплоемкости матрицы, кристаллов и раствора в объеме. Считаем, что значение  $\lambda$  близко к коэффициенту теплопроводности матрицы, которая проводит тепло быстрее, чем раствор. В уравнении (3)  $\mathfrak{S}_T$  – источник тепла за счет химической реакции и кристаллизации. Начальное условие  $T(r,0) = T(r)$ . На границах слоя известно распределение  $T$  по времени и источник тепла в каждой точке определяются как

$$\mathfrak{S}_T(x,t) = 4\pi \rho_k U \int_0^\infty \Psi(r,L,t) L^2 G dL + U_1 \varepsilon (\partial_t C_3), \quad (4)$$

где  $U$  – молярная энтальпия образования кристаллов  $AB$ ,  $U_1$  – молярная энтальпия образования реагента  $AB$  при гомогенной реакции.

Термодинамическая активность реагента  $a_i$  определяется соотношением [2]  $a_i = C_i \exp[(-\gamma_i + A_i C_i)/(RT)]$ , где  $\gamma_i$  и  $A_i$  – параметры состояния  $i$ -го вещества в растворе, реакции протекают в соответствии с соотношениями

$$\mathfrak{S}_1(x,t) = (k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3) \varepsilon \kappa, \quad \mathfrak{S}_2(x,t) = (k_1 C_1 C_2 - k_2 C_3) (1 - \kappa) \varepsilon,$$

$$\mathfrak{S}_3(x,t) = 4\pi \rho_k \int_0^\infty \Psi(r,L,t) L^2 G dL - (\mathfrak{S}_1 + \mathfrak{S}_2), \text{ где } k_1 \text{ и } k_2 \text{ – константы скоростей прямой и}$$

обратной гомогенных реакций,  $a_1$  и  $a_2$  – активности реагентов в поровом растворе,  $\kappa$  – стехиометрический коэффициент,  $\rho_k$  – плотность кристаллов. Константы скоростей  $k_1$ ,

$k_2$  зависят от температуры:  $k_i = k_{i0} \exp[E_i/(RT)]$ , где  $E_i$  – энергия активации,  $k_i$  – константа.

Функция  $\Psi(r, L, t)$  в каждой точке слоя подчиняется уравнению Фоккера-Планка [3]:

$$\partial_t \Psi = -\partial_L (\Psi G) + \partial_L (p_t \partial_L (\Psi G)). \quad (5)$$

В пересыщенных средах скорость нуклеации  $\eta$  и роста  $G$  определяются термодинамической активностью продукта реакции  $a_i$  в растворе, а зарождение кристаллов в объеме раствора зависит от пересыщения и наличия примесей:

$$\eta = \begin{cases} \beta_0 [(a_3/a_s)^{m_1} - 1] + A_{imp} \delta(t), & a_3 > a_s \\ 0, & a_3 < a_s \end{cases}, \quad (6)$$

где  $\beta_0$  и  $m_1$  – кинетический коэффициент и порядок гомогенной нуклеации,  $A_{imp}$  – количество примесных центров в растворе,  $a_s$  – растворимость вещества,  $\delta(t)$  – функция Дирака. Рост и растворение кристаллов происходит с линейной скоростью:

$$G = \begin{cases} \beta_1 [(a_3/a_s)^{n_1} - 1], & a_3 > a_s \\ \beta_2 [(a_3/a_s)^{n_2} - 1], & a_3 < a_s \end{cases}, \quad (7)$$

где  $\beta_1, \beta_2$  и  $n_1, n_2$  – кинетические коэффициенты и порядок реакции растворения и роста, растворимость  $a_s$  при температуре  $T$  определяется как  $a_s = a_{s1}^0 \exp[2\sigma v_0 / (kT(L + p_t))]$ ,

где  $v_0$  – число молекул,  $k$  – константа Больцмана,  $a_{s1}^0$  – растворимость кристалла при стандартных условиях,  $\sigma$  – удельная поверхностная свободная энергия кристалла, усредненная по всем граням,  $p_t$  – характерная флуктуационная длина.

Кинетические коэффициенты  $\beta_0$  и  $\beta_1$  зависят от температуры:  $\beta_j = \beta_{j0} \exp[-E_j/(RT)]$ , где  $E_j$  – энергия активации для нуклеации ( $j = 0$ ) и роста кристаллов ( $j = 1$ ).

Обезразмеривание задачи проведено на характерный размер слоя  $L$  гелевой матрицы, коэффициент диффузии первого реагента  $D_1$ , температуру раствора при  $x = 0$ , время  $t = D\tau/L^2$ . Задача (1)-(7) с начальными и граничными условиями представляет собой нелинейную нестационарную задачу. Изучение модели проводилось численными методами. Исследование позволяет детализировать пространственную локализацию процессов для некоторых моделей, ранее рассмотренных в [2].

Рассмотрено влияние поля температур в слое, коэффициентов диффузии и концентраций исходных реагентов на границах на локализацию зоны кристаллизации и динамику изменения проницаемости вследствие кристаллизации.

При поступлении реагентов с одинаковыми физико-химическими свойствами и исходным линейным поле температур  $T(0)=1$ ,  $T(1)=0.2$ , наблюдается асимметричная картина диффузии и роста кристаллов. При значениях параметров  $D_1=1$ ,  $C_1(0)=1$ ,  $D_2=1$ ,  $C_2(1)=1$ ,  $D_3=1$ ,  $C_3(0)=0$ ,  $C_3(1)=0$  и кинетических коэффициентах тепломассопереноса, гомогенных и гетерогенных процессов  $\beta_0=10$ ,  $\beta_1=10$ ,  $\beta_2=10$ ,  $k_1=1$ ,  $k_2=0.01$  (необратимая гомогенная реакция) концентрации исходных реагентов  $C_1, C_2$  представлены на рис. 2а и 2б, соответственно.

На рис. 2в профили концентрации  $C_3$  соответствуют двум разным стадиям процесса. Кривая 2 описывает концентрацию  $C_3$  продукта гомогенной реакции, образующегося в области координат  $0.77 \pm 0.05$ , и последующую его диффузию. Сток в твердую фазу отсутствует, что подтверждает отсутствие массы твердой фазы – кривая

2 на рис. 2г. Запаздывание образования кристаллов объясняется инерцией спонтанной нуклеации. Кривые концентраций  $C_3$  3-9 на рис. 2в представляют совокупность следующих процессов: образование  $AB$ , диффузию и сток в кристаллическую фазу. Различие между кривыми 2 и 3 концентрации  $C_3$  на рис. 2в, для моментов времени  $t=0.05$  и  $t=0.1$  обусловлено интенсивным стоком продукта  $AB$  в твердую фазу.

При  $t > 0.1$  сток продукта  $AB$  в твердую фазу локализован в интервале координат  $x=0.56 \pm 0.07$  и приводит к снижению проницаемости слоя. Начиная с момента  $t=0.19$  весь массоперенос практически стационарен для  $C_2$  (кривые 4-9). Образование кристаллической фазы приводит к изменению пористости, она снижается до  $\varepsilon=0.18$ . При этом 95% массы кристаллов локализовано в узкой области шириной 0.17 от ширины гелевой среды, а в процессе образования максимум кривой массы смещается в сторону реагента с меньшей концентрацией (рис. 2г).

Кривые 4-9 на рис. 2в различаются незначительно, что означает локально стационарный характер ансамбля процессов тепломассопереноса, гомогенных и гетерогенных химических реакций в интервале времени от  $t=0.19$  до  $t=0.32$

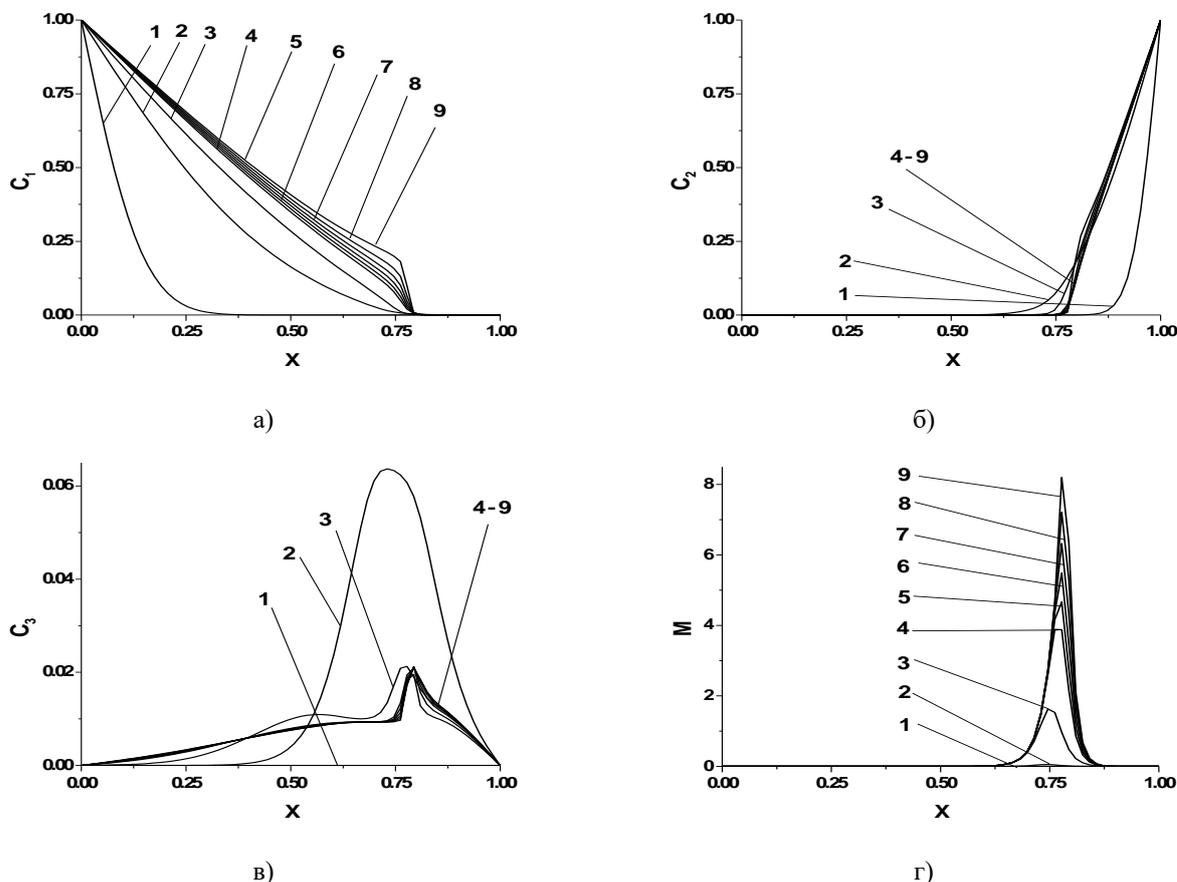


Рис. 2. Концентрация реагентов  $A$  (а) и  $B$  (б), продукта гомогенной реакции  $AB$  (в) и масса кристаллов твердого продукта (г) по координате слоя при  $D_1=1, D_2=0.2, C_1=1, C_2=1, T_1=T_2=1$  для моментов времени 1 -  $t = 0.005$ , 2 -  $t = 0.05$ , 3 -  $t = 0.1$ , 4 -  $t = 0.15$ , 5 -  $t = 0.16$ , 6 -  $t = 0.17$ , 7 -  $t = 0.18$ , 8 -  $t = 0.19$ , 9 -  $t = 0.20$

При условиях  $D_1=1, C_1(0)=1, D_2=1, C_2(1)=0.2, D_3=0.2$  и кинетических коэффициентах  $\beta_0=10, \beta_1=10, \beta_2=10, k_1=1, k_2=0.01$  (необратимая гомогенная реакция) концентрации реагентов представлены на рис. 3а и 3б, процесс образования кристаллов смещается к правой границе гелевой среды. При этом достигается локализация области роста (0.95M) в области 0.14 от слоя. Сток продукта  $C_3$  в твердую фазу приводит к завершению транспорта в узкой области встречи реагентов (на координате  $x=0.90-0.94$ ), а со снижением проницаемости слоя – у границы выросшей кристаллической фазы (искажение кривых  $C_1$  при  $x=0.90-0.92$ ). Начиная с момента  $t=0.19$  весь

массоперенос практически стационарен (кривые 4-9). Образующаяся кристаллическая фаза препятствует массопереносу, как следует из рис. 4в, изменение пористости  $\varepsilon$  к моменту времени  $t=0.45$  достигает 0.42. При этом 95% массы кристаллов локализовано в узкой области шириной 0.31 от ширины гелевой среды, а в процессе образования максимум кривой массы смещается в сторону реагента с меньшей концентрацией (рис. 4г).

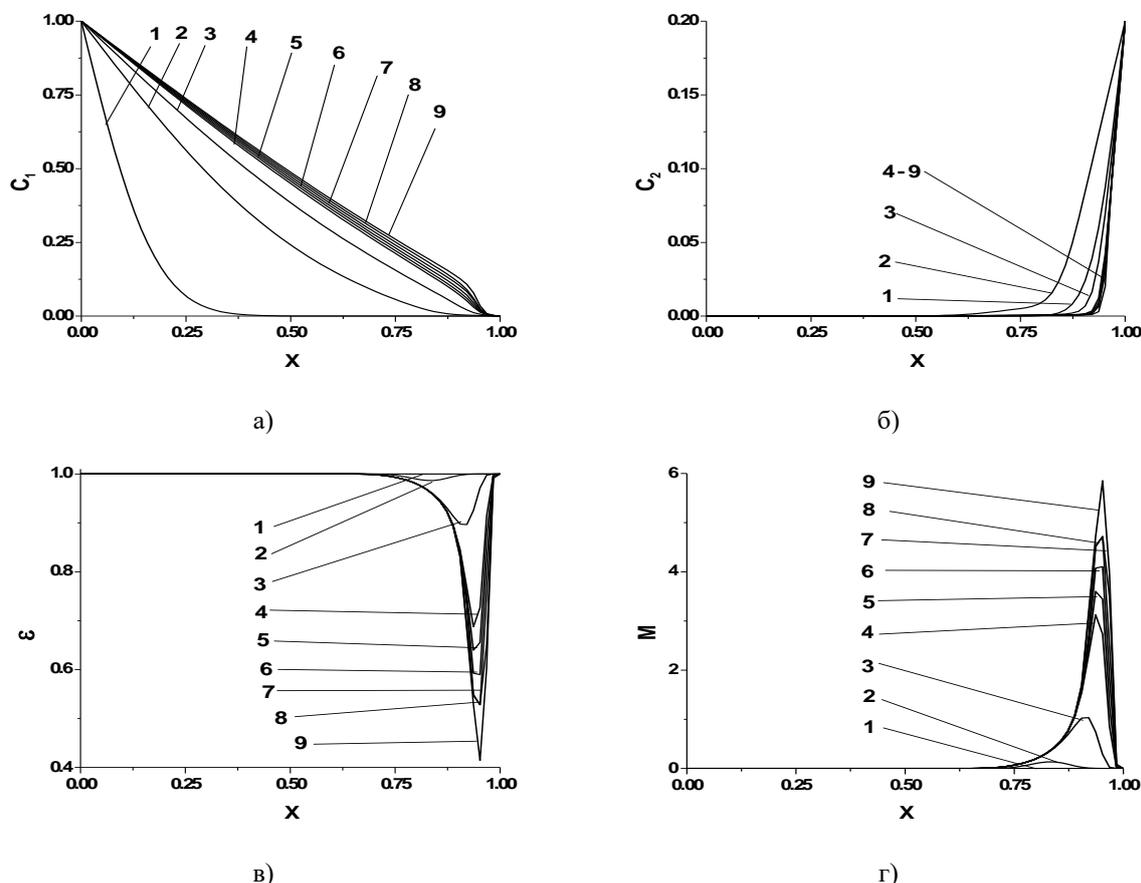


Рис. 3. Концентрация реагентов А (а) и В (б), пористость слоя (в) и масса кристаллов твердого продукта (г) по координате слоя при  $D_1=1, D_2=0.2, C_1=1, C_2=0.2, T_1=T_2=1$  для моментов времени 1 –  $t = 0.01125$ , 2 –  $t = 0.1125$ , 3 –  $t = 0.225$ , 4 –  $t = 0.3375$ , 5 –  $t = 0.36$ , 6 –  $t = 0.3825$ , 7 –  $t = 0.405$ , 8 –  $t = 0.4275$ , 9 –  $t = 0.45$

При уменьшении коэффициента диффузии  $D_2=0.2$  диффузия реагента А представлена на рис. 4а, пересыщение в зоне реакции возрастает и к времени  $t=0.23$  достигает значения пористости  $\varepsilon=0.125$  (рис. 4б).

На рис. 4в профили концентрации  $C_3$  соответствуют двум разным стадиям процесса. Кривая 2 описывает концентрацию  $C_3$  продукта гомогенной реакции, образующегося в области координат  $0.56 \pm 0.07$  и последующую его диффузию. Сток в твердую фазу отсутствует, что подтверждает отсутствие массы твердой фазы – кривая 2 на рис. 3г. Запаздывание образования кристаллов объясняется инерцией спонтанной нуклеации. Кривые концентраций  $C_3$  3-9 на рис. 4в представляют совокупность следующих процессов: образование АВ, диффузию и сток в кристаллическую фазу. Различие между кривыми 2 и 3 концентрации  $C_3$  на рис. 4в, для моментов времени  $t=0.05$  и  $t=0.1$  обусловлено интенсивным стоком продукта АВ в твердую фазу.

При  $t > 0.1$  сток продукта АВ в твердую фазу локализован в интервале координат  $x=0.56 \pm 0.07$  и приводит к снижению проницаемости слоя. Начиная с момента  $t=0.19$  весь массоперенос практически стационарен (кривые 4-9). Образование кристаллической фазы приводит к изменению пористости, она снижается до  $\varepsilon=0.25$  (9). При этом 95% массы кристаллов локализовано в узкой области шириной 0.14 от

ширины гелевой среды, а в процессе образования максимум кривой массы смещается в сторону реагента с меньшей концентрацией (рис. 2г).

Кривые 4-9 на рис. 4в различаются незначительно, что означает локально стационарный характер ансамбля процессов теплопереноса, гомогенных и гетерогенных химических реакций в интервале времени от  $t=0.15$  до  $t=0.20$ .

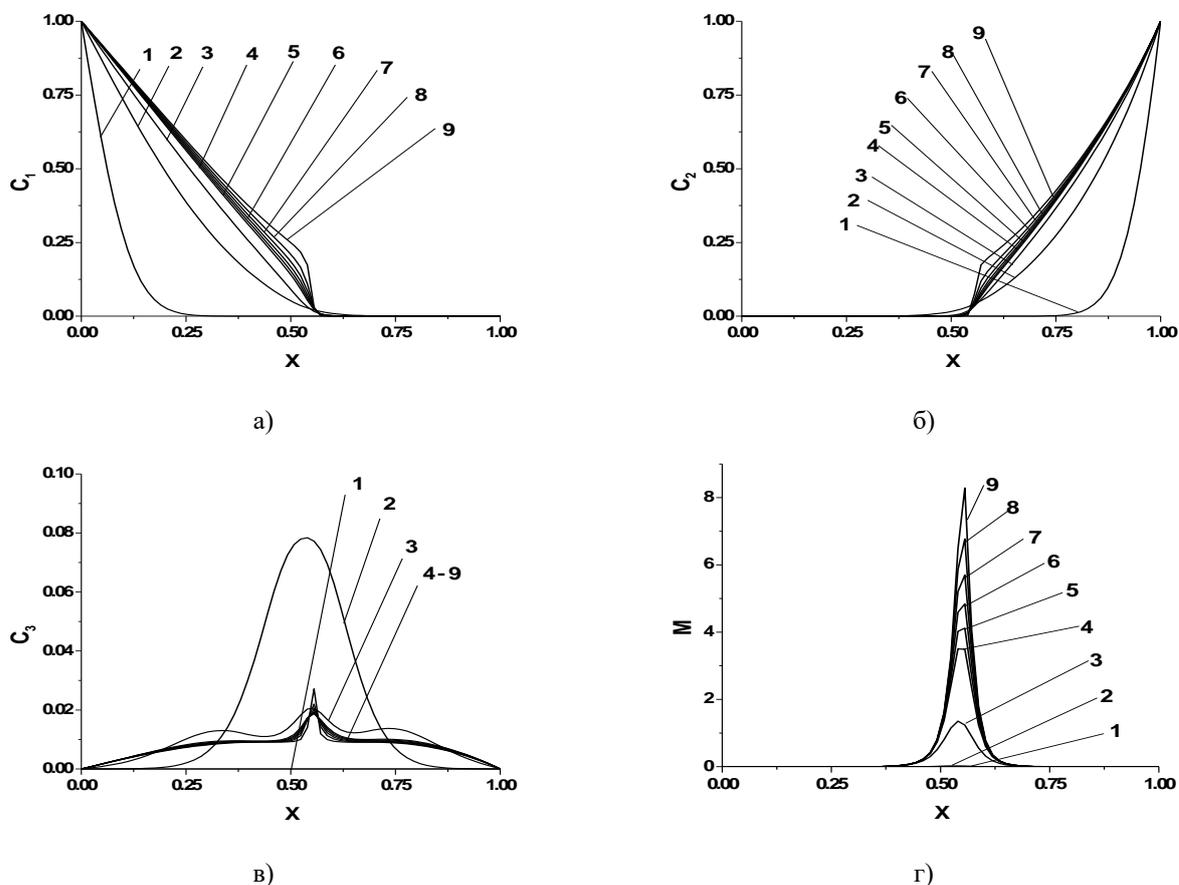


Рис. 4. Концентрация реагентов А (а) и В (б), продукта гомогенной реакции АВ (в) и масса кристаллов твердого продукта (г) по координате слоя при  $D_1=D_2=1$ ,  $C_1=1$ ,  $C_2=1$ ,  $T_1=1$ ,  $T_2=0.2$  для моментов времени: 1 –  $t=0.005$ , 2 –  $t=0.05$ , 3 –  $t=0.1$ , 4 –  $t=0.15$ , 5 –  $t=0.16$ , 6 –  $t=0.17$ , 7 –  $t=0.18$ , 8 –  $t=0.19$ , 9 –  $t=0.20$

Представленный выше подход, в модифицированном виде, может быть использован для исследования кинетики процессов фазообразования в гелевых средах, идущих в результате ферментативных реакций. Такие процессы являются основой технологий производства широкого спектра материалов медицинского назначения. Для этого в дальнейшем в модель предполагается включить влияние примесной нуклеации на пространственную локализацию твердой фазы и исследовать процессы агрегации кристаллов, распределённых в исследуемом пространстве.

**Выводы.** Проведено моделирование сопряженного теплопереноса и кристаллизации в гелевой среде для осесимметричной области в цилиндрических координатах для различных комбинаций граничных условий.

Проведено сравнение динамики процесса кристаллизации и изменения пористости и проницаемости гелевой среды для различных геометрий моделируемого объекта. В работе исследовано влияние изменения структуры гелевой среды на динамические нелинейные процессы (теплопереноса) теплопереноса, кристаллизации и гомогенных реакций для широкого интервала значений коэффициентов в кинетических уравнениях параметров процесса.

Проанализировано влияние параметров физико-химических процессов на локализацию области кристаллизации.

Получены значения параметров, при которых наблюдается локализация кристаллизации в заданной области. Для оптимизации структуры полученной области кристаллизации требуется дополнительное исследование сложной синергетической системы уравнений (1)-(7) и детальное изучение траектории ее эволюции.

Определены границы изменения параметров массопереноса и кристаллизации, при которых могут быть достигнуты требуемые значения пористости и проницаемости образовавшегося кристаллического слоя в гелевой среде.

#### Библиографический список

1. Douglas T.E.L., Piegat A., Declercq H.A., Schaubroeck D., Balcaen L., Bliznuk V., De Meyer B., Vanhaecke F., Cornelissen R., El Fray M., Dubruel P. Composites of polyvinyl alcohol (PVA) hydrogel and calcium and magnesium phosphate formed by enzymatic functionalization // *Mat. Lett.* 2014. V. 137. No. 15. pp. 62-67.
2. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 2. М.: Мир. 1978. 399 с.
3. Мелихов И.В., Горбачевский А.Я., Николаев А.Л., Гопин А.В. Моделирование кинетики кристаллизации и сопряженного теплопереноса в гелевой среде // *Известия МГТУ «МАМИ»*. 2013. т. 4. № 1(15). с. 96-10