

*Избранные доклады XXIV Зимней школы по механике сплошных сред
24–28 февраля 2025 г., Пермь, ИМСС УрО РАН*

УДК 532.785; 532.73-3
PACS 64.70.fm; 05.20.Dd

Испарение и кристаллизация капель раствора соли

Ю. Л. Кузнецова

Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия
julyas@icmm.ru

В работе предложена новая математическая модель испарения и кристаллизации капель раствора соли на основе диффузионного приближения для описания процессов тепло- и массо-переноса как между компонентами раствора, так и с окружающим воздухом. Использование заданного соотношения для концентрации соли в капле делает модель достаточно простой и, как следствие, привлекательной для внедрения в численные расчеты динамики аэрозолей. Введенные в модель управляющие параметры – число монокристаллов в образующейся сухой частице и отношение длин сторон монокристалла – могут быть определены по результатам эксперимента. Благодаря этому модель удобна для анализа морфологии кристаллических структур и оптимизации технологических процессов. Проведено сравнение предсказаний модели с экспериментальными данными по испарению и кристаллизации капли раствора хлорида натрия при различной влажности воздуха, которое показало хорошее качественное и количественное соответствие измеряемых и вычисленных характеристик. Вычислены закономерности изменения температуры капли от времени, которые показали возможность существования двух промежутков времени с практически постоянной температурой. В силу отсутствия аналогичных экспериментальных данных для температуры подобное поведение требует дальнейшего исследования.

Ключевые слова: математическая модель; испарение капель; кристаллизация раствора

Поступила в редакцию 01.04.2025; после рецензии 13.05.2025; принята к опубликованию 14.05.2025

Evaporation and crystallization of salt solution droplets

Y. L. Kuznetsova

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia
julyas@icmm.ru

The paper proposes a new mathematical model of evaporation and crystallization of salt solution droplets based on the diffusion approximation. The model describes heat and mass transfer processes both between the components of the solution and with the surrounding air. Using a given ratio for the salt concentration in a droplet makes the model fairly simple and, as a result, attractive for implementation in numerical calculations of aerosol dynamics. The control parameters introduced into the model – the number of single crystals in the resulting dry particle and the ratio of the lengths of the sides of a single crystal – can be determined experimentally. Due to this, the model is convenient for analyzing the morphology of crystal structures and optimizing technological processes. In the study, the model predictions were compared with experimental data on the evapora-

tion and crystallization of a droplet of sodium chloride solution at different air humidities. The comparison showed good qualitative and quantitative correspondence between the measured and calculated characteristics. The patterns of change in the droplet temperature over time were calculated, which showed the possibility of the existence of two time intervals with a virtually constant temperature. Due to the lack of similar experimental data for temperature, such behavior requires further study.

Keywords: mathematical model; droplet evaporation; solution crystallization

Received 01 April 2025; revised 13 May 2025; accepted 14 May 2025

doi: 10.17072/1994-3598-2025-2-05-16

1. Введение

Процесс испарения капель растворов солей играет ключевую роль в различных технологических областях, включая орошение воды, системы пожаротушения, изготовление микро- и нанопорошков для технического и лекарственного применения, а также является частью атмосферных явлений. По сравнению с описанием испарения чистых жидкостей испарение капель растворов осложняется вследствие различий в теплофизических характеристиках компонентов, их взаимного влияния, а также за счет формирования дополнительной фазы – кристаллического вещества. Закономерности этого процесса зависят от многих факторов: исходного состояния и химического состава частицы, ее температуры и размера, а также от влажности и температуры окружающей среды.

В общем случае процесс испарения капель растворов солей описывается системой уравнений в частных производных для тепло- и массообмена трехфазной двухкомпонентной среды. Однако при моделировании динамики полидисперсного аэрозоля применение столь детализированного подхода оказывается избыточным. В связи с этим наибольшее применение нашли модели, которые, с одной стороны, позволяют воспроизвести ключевые закономерности изменения размеров частиц, с другой, имеющие наиболее простую математическую форму.

В большинстве моделей такого типа не учитываются конвективные механизмы тепло- и массообмена. Так, для описания изменения массы капли в процессе испарения традиционно применяют диффузионную модель, основанную на градиенте парциальных давлений водяного пара между поверхностью капли и окружающей средой. Модели дополняются уравнением для изменения температуры капли и феноменологическим соотношением, учитывающим понижение давления пара на поверхности капли по мере увеличения концентрации раствора. Моделирование процесса кристаллизации требует введения дополнительных кинетических уравнений, описывающих динамику изменения массы, формы и размеров зарождающихся кристаллических структур.

Диффузионные модели преимущественно различаются подходом к описанию пространственно-

го распределения температуры и концентрации соли внутри капли. Наибольшее распространение в инженерной практике получили упрощенные схемы, предполагающие однородность этих параметров по объему капли [1–4]. Однако подобная идеализация становится некорректной в условиях интенсивного испарения, когда возникает выраженный радиальный градиент концентрации, приводящий к перенасыщению раствора в периферийной области капли и последующему образованию пористой кристаллической корки на ее поверхности. Для адекватного описания такого явления в моделях [5–7] вводится уравнение диффузии, учитывающее пространственную неоднородность распределения соли. С целью сохранения баланса между точностью описания и вычислительной эффективностью в работе [8] применяется оригинальный подход, основанный на использовании заданной формы для профиля концентрации соли. В этом случае эволюция системы описывается не решением полного уравнения диффузии, а изменением параметров заданной аналитической формы профиля, что позволяет сократить объем вычислений при сохранении физической достоверности модели.

Кристаллизация капли является наименее изученной и при этом наиболее сложной частью процесса испарения. В простых моделях [1–3] этот процесс описывается предельно схематично: предполагается, что при достижении критического пересыщения кристаллизация происходит мгновенно, а дальнейшее изменение радиуса частицы прекращается. Однако подобная идеализация не позволяет адекватно описать реальную динамику формирования кристаллических структур. Более совершенные модели [5, 6] рассматривают кристаллизацию как многостадийный процесс. На первом этапе происходит нуклеация – зарождение и первоначальный рост кристаллических ядер, описываемый кинетическими уравнениями. Затем начинается формирование пористой кристаллической корки на поверхности капли, что требует введения дополнительных уравнений для учета эволюции пространственной неоднородности параметров. Такой подход позволяет более точно воспроизводить экспериментально наблюдаемые режимы кристаллизации и предсказывать конечную морфологию частиц, однако при этом значи-

тельно усложняет математическое описание процесса. Так, в моделях [5, 6] для каждой стадии процесса кристаллизации применяются соответствующие ей уравнения, при этом часть из них являются уравнениями в частных производных.

Целью настоящей работы является разработка новой модели испарения и кристаллизации капли раствора соли, сочетающая следующие ключевые аспекты:

- использование ранее предложенного автором подхода с заданной формой профиля концентрации [8];
- единое уравнение, описывающее стадию кристаллизации;
- управляющие параметры, имеющие явный физический смысл.

Такой подход позволит сделать модель более простой, облегчить её верификацию и обеспечить воспроизведение основных закономерностей процессов испарения и кристаллизации капель раствора соли.

2. Описание процесса растворения капли раствора соли

Испарение происходит с поверхности капли. Это приводит к повышению концентрации соли вблизи ее поверхности, тем самым заставляя диффундировать молекулы соли к центру капли (рис. 1). Если испарение медленное, то концентрация раствора соли в капле успевает выравниваться по всему объему посредством взаимной диффузии. Когда раствор становится пересыщенным, в объеме происходит нуклеация одного или нескольких кристаллов с образованием сплошной кристаллической частицы. Если интенсивность испарения воды превышает скорость диффузии соли к центру капли, пересыщенный раствор сначала появляется в периферийной области капли. В результате на поверхности капли происходит нуклеация множества кристаллов, формирующих корку вокруг капли раствора. При этом экспериментально показано, что кристаллическая корка обладает рыхлой (пористой) структурой, обеспечивающей перенос водяного пара через поры. Однако из-за слоя корки интенсивность испарения с поверхности капли уменьшается.

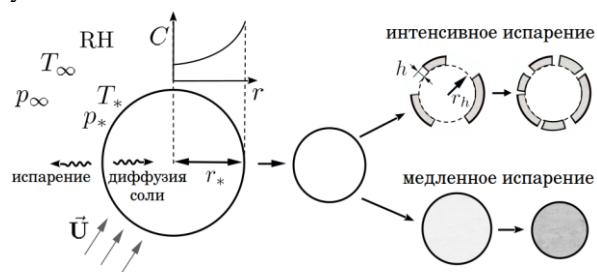


Рис. 1. Схема испарения капли

Несмотря на достаточно глубокое понимание процессов, происходящих в результате интенсивного испарения растворов, остаются неизвестными зависимости от условий эксперимента таких характеристик, как скорость роста зародышей кристаллов, их морфология и, как результат, форма и размеры образующихся частиц.

3. Модель испарения и кристаллизации капли

При построении модели использовались следующие допущения:

- не учитывается влияние конвекции в объеме капли;
- игнорируется температурный градиент внутри капли;
- капля/частица имеет сферическую форму;
- испарение происходит при температуре ниже температуры кипения раствора;
- рассматриваются капли микронного размера;
- пренебрегается влияние стефановского течения;
- поток воздуха, обдувающий каплю, – ламинарный.

Рассмотрим воздух как смесь неконденсирующегося пассивного газа и конденсирующихся паров воды, с относительной влажностью $RH = p_\infty / p_n(T_\infty)$, где p_∞ – давление пара вдали от капли, а $p_n(T_\infty)$ – равновесное давление насыщенного пара при заданной температуре окружающего воздуха T_∞ . Капля обдувается воздухом со скоростью \vec{U} (рис. 1). Обозначим общее число молекул в капле как $n = n_w + n_s$, при этом n_w – число молекул воды, а $n_s = n_{s,c} + n_{s,d} = \text{const}$, где $n_{s,c}$, $n_{s,d}$ – количество молекул соли, находящихся в кристаллическом и растворенном состоянии, соответственно. Связь между радиусом капли и количеством содержащихся в ней молекул воды и соли определяется из условия аддитивности объемов [9]:

$$V = \frac{4}{3} \pi r_*^3 = n_w v_w + n_s v_s, \quad (1)$$

где v_w , v_s – объемы молекул воды и растворяющего вещества.

3.1. Изменение количества молекул воды в капле

Изменение количества молекул воды в капле происходит за счет их потока через ее поверхность. Поток предполагается диффузионным и формируется благодаря разности давлений пара вдали от капли и на ее поверхности.

Предполагается, что вся вода может испаряться только в случае абсолютно сухого воздуха $RH = 0$. В противном случае, кристалл соли, образующийся при испарении капли раствора, содержит на поверхности молекулы адсорбированной воды $n_{w,ad}$, количество которых зависит от относительной влажности окружающего воздуха RH и задается уравнением изотермы полимолекулярной адсорбции БЭТ [10]:

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

где

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

Здесь параметр c – отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации. Согласно работе [11] для адсорбции молекул воды на поверхности хлорида натрия $c = 1.5$. Параметр $n_{w,ad,1}$ – количество молекул воды, необходимых для создания монослоя вокруг сухой частицы, d_w – эффективный диаметр молекулы воды.

В результате уравнение для изменения количества молекул воды в капле с учетом:

- 1) отличия ее температуры T_* от температуры окружающего воздуха T_∞ ,
- 2) обтекающего воздушного потока [12]:

$$f_m = 1 + \beta Re^{1/2} Sc^{1/2},$$

- 3) приближения аддитивности объемов:

$$m = \rho_w v_w n_w + \rho_s v_s n_s, n_s = \text{const}$$

примет вид:

$$\frac{dn_w}{dt} = \begin{cases} \frac{4\pi r_* D_{w,g} p_n(T_\infty) RH}{k_b T_\infty}, & n_w < n_{w,ad}, \\ \alpha f_m \frac{4\pi r_h D_{w,g} p_n(T_\infty)}{k_b} \times \\ \times \left(\frac{RH}{T_\infty} - \frac{1}{T_*} \frac{p_*(n_w, n_{s,c}, T_*)}{p_n(T_\infty)} \right), & n_w \geq n_{w,ad}, \end{cases} \quad (2)$$

где k_b – константа Больцмана, ρ_w и ρ_s – плотности воды и соли, соответственно, $Re = 2U r_* / \eta_g$ – число Рейнольдса, $Sc = \eta_g / D_{w,g}$ – число Шмидта, U – скорость потока вдали от частицы, η_g – кинематическая вязкость воздуха, β – коэффициент пропорциональности формулы Фресслинга, $D_{w,g}$ – коэффициент диффузии пара в воздухе, значение которого берется при температуре равной среднегарифметическому температур частицы и окружающей

среды, r_* – радиус капли, который определяется из соотношения (4), α – параметр, характеризующий долю поверхности капли не покрытую кристаллической коркой, $r_h = r_* - h$, где h – толщина кристаллической корки.

Как и в работе [13], при расчете давления пара на поверхности капли учитывается зависимость его значения от температуры капли и окружающего воздуха, концентрации раствора в капле, и от кривизны ее поверхности.

$$p_*(n_w, n_{s,c}, T_*) = p_n(T_\infty) a_w(n_w, n_{s,c}) \times \exp \left[\frac{LM_w}{R_g} \left(\frac{1}{T_\infty} - \frac{1}{T_*} \right) + \frac{2\sigma_w v_w}{r_h k_b T_*} \right], \quad (3)$$

Здесь L – удельная теплота парообразования/конденсации, R_g – универсальная газовая постоянная, где σ_w – поверхностное натяжение воды, $a_w(n_w, n_{s,c})$ – активность воды в растворе, отражающая уменьшение давления пара на поверхности капли при повышении концентрации раствора.

3.2. Изменение радиуса капли

Радиус капли r_* определяется количеством молекул воды и соли, из которых она состоит. Однако при испарении на поверхности капли могут зарождаться кристаллические ядра, которые в процессе роста образуют жесткую кристаллическую корку, тем самым ограничивая дальнейшее уменьшение размера капли.

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

В настоящей работе разрабатываемая модель применялась для описания интенсивного испарения, при котором формирование кристаллической корки экспериментально доказано. Объем кристаллического вещества $n_{s,crust}$, обеспечивающий формирование жесткой кристаллической корки, определялся эмпирическим путем. В общем случае критерий формирования кристаллической корки требует дополнительных исследований, которые планируется провести в дальнейших работах.

3.3. Изменение профиля концентрации раствора соли в капле

Поскольку испарение молекул воды происходит с поверхности капли, то массовая концентрация соли C ($\text{кг}/\text{м}^3$) вблизи ее поверхности увеличивается и начинается процесс диффузии молекул соли к центру капли. Как и в работе [14], зависи-

мость концентрации соли от радиуса задается соотношением:

$$C(r) = \begin{cases} C_0, & \delta < r_h, 0 \leq r < (r_h - \delta), \\ C_0 + (C_h - C_0) \left(1 - \frac{(r_h - r)}{\delta} \right)^2, & \delta < r_h, (r_h - \delta) \leq r \leq r_h, \\ C_c + (C_h - C_c) \left(\frac{r}{r_h} \right)^2, & \delta = r_h \text{ и } 0 \leq r \leq r_h, \end{cases} \quad (5)$$

где δ – толщина градиентной зоны концентрации, C_h – значение массовой концентрации соли на поверхности капли. Характерный вид профиля концентрации представлен на рис. 2.

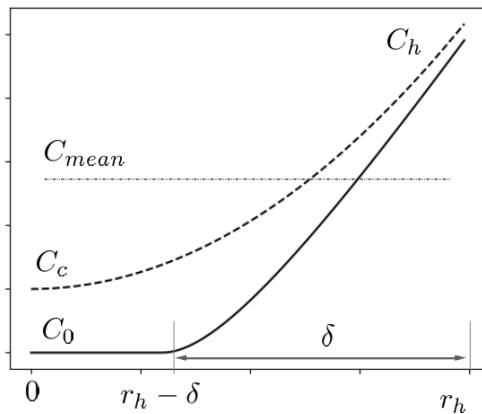


Рис. 2. Характерный вид профиля концентрации

Значения параметров C_h и δ определяются из граничного условия для градиента концентрации на поверхности капли:

$$D_{s,l} \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=r_h} = -C_h \frac{dr_h}{dt}, \quad (6)$$

где

$$\frac{dr_h}{dt} = \frac{\rho_w v_w}{4\pi r_h^2} \frac{dn_w}{dt},$$

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

$$\frac{3}{r_h^3} \int_0^{r_h} r^2 C(r) dr = C_{mean}, \quad (7)$$

где

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

Здесь $D_{s,l}$ – коэффициент диффузии соли в ее водном растворе. Когда градиентная зона занимает

всю каплю, т.е. $\delta = r_h$ начальная концентрация C_0 заменяется на значение C_c , которое также вычисляется по соотношению (7).

Таким образом из соотношений (6) и (7) по найденным значениям для $dr_h / dt \sim dn_w / dt$ (2) и радиуса капли $r_h = r_* - h$ (4) можно определить концентрацию раствора на поверхности и в центре капли, а также толщину градиентного слоя при $\delta \leq r_h$.

Для замыкания уравнения (2) требуется записать соотношения для температуры T_* и количества кристаллического вещества частицы $n_{s,c}$.

3.4. Изменение количества молекул соли, находящихся в кристаллическом состоянии

Изменение кристаллического вещества в капле может происходить в результате растворения кристаллического ядра или кристаллизации из раствора. Для описания изменения количества молекул соли, находящихся в кристаллическом состоянии, используется соотношение вида:

$$\frac{dn_{s,c}}{dt} = \begin{cases} 0, & n_w < n_{w,ad}, \\ -4\pi D_{s,l} r_c \frac{N_A}{M_s} (C_{sat} - C_h), & n_w \geq n_{w,ad} \text{ и } C_{mean} < C_{sat} \\ F(C_0, \delta, C_{s,sat}, n_w), & n_w \geq n_{w,ad} \text{ и } C_h > C_{s,sat} \end{cases} \quad (8)$$

где

$$r_c = \left(\frac{3v_s(n_{s,c} + 1)}{4\pi} \right)^{1/3}.$$

Здесь $C_{sat}, C_{s,sat}$ – массовые концентрации насыщенного и перенасыщенного растворов, N_A – число Авогадро, $D_{s,l}$ – коэффициент диффузии растворенных молекул в растворе. Согласно соотношению (8) при отсутствии адсорбционного слоя достаточного объема, т.е. при $n_w < n_{w,ad}$, капля не может ни кристаллизоваться, ни растворяться.

Если средняя массовая концентрация раствора соли меньше концентрации насыщенного раствора, т.е. $C_{mean} < C_{sat}$, то происходит растворение кристалла, при этом предполагается, что процесс растворения является диффузионным и зависит от концентрации соли на поверхности капли.

Если массовая концентрация соли на поверхности капли C_h , вычисленная по (6), оказывается больше концентрации пересыщения, т.е. $C_h > C_{s,sat}$, то происходит кристаллизация, при этом количество молекул соли, которые перешло в

кристаллическое состояние, определяется по следующему алгоритму $F(C_0, \delta, C_{s,sat}, n_w)$ (рис. 3):

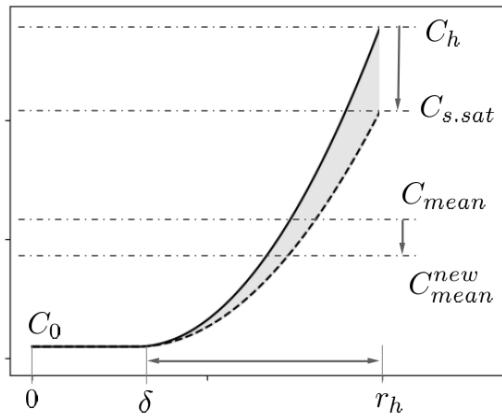


Рис. 3. Перестроение профиля концентрации для расчета $n_{s,c}$

- 1) формируется новый профиль концентрации с параметрами $C_0, \delta, C_{s,sat}$, соответствующий пересыщенному раствору на поверхности капли (5);
- 2) по соотношению (7) определяется средняя концентрация для нового профиля концентрации раствора C_{mean}^{new} ;
- 3) по найденному C_{mean}^{new} из соотношения (7) определяется искомое значение количества молекул соли в кристаллическом состоянии $n_{s,c}$.

3.5. Соотношение для характеристики кристаллической корки

Молекулы соли, перешедшие в кристаллическое состояние, формируют на поверхности капли кристаллическую корку. В работе предполагается, что момент, когда впервые концентрация раствора превышает значения концентрации пересыщенного раствора $C_{s,sat}$, происходит образование $k_{nucleus}$ зародышей. Далее все вновь переходящие в кристаллическое состояние молекулы соли образуются на этих зародышах, т.е. происходит только рост кристаллов.

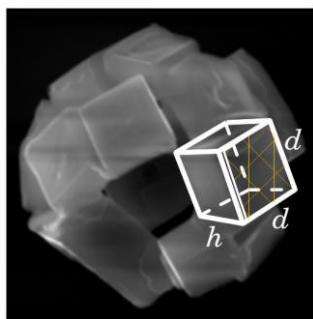


Рис. 4. Изображение частицы, образовавшейся при испарении капли NaCl (0.05 MFS) при $T=294\text{K}$, $\text{RH}=20\%$ [1]

Так как в настоящей работе исследуется испарение капель хлорида натрия, то предполагается, что кристаллы образуют форму прямоугольных параллелепипедов, с соотношением сторон $\varepsilon = d / h$, где h – высота параллелепипеда, а d – длина квадратного основания кристалла (рис. 4):

$$d = \varepsilon h, \quad h = \left(\frac{n_{s,c} v_s}{\varepsilon^2 k_{nucleus}} \right)^{1/3}. \quad (9)$$

Параметры $k_{nucleus}$ и ε являются параметрами модели и задаются исследователем.

Образование кристаллической корки приводит к сокращению площади поверхности, участвующей в испарении. Этот факт учитывается за счет введения в соотношение (2) параметра α , доли поверхности, доступной для испарения:

$$\alpha = \begin{cases} 1, & n_{s,c} = 0, \\ \frac{4\pi r_*^2 - k_{nucleus} d^2}{4\pi r_*^2}, & n_{s,c} < n_{s,crust}, \\ \alpha_{crust}, & n_{crust} \leq n_{s,c}. \end{cases} \quad (10)$$

Согласно экспериментальным данным [1] (см. рис. 4), частицы, образующиеся в результате интенсивного испарения, имеют пористую структуру, поэтому уменьшение параметра α происходит до некоторого предельного значения α_{crust} , который является параметром модели. Предполагается, что достижение этого значения совпадает с формированием жесткой кристаллической корки, которая определяет окончательный размер частицы r_{crust} . Количество молекул кристаллической соли $n_{s,crust}$, соответствующее моменту формирования жесткой корки вычисляется по соотношению (10).

После образования кристаллической корки, т.е. при $n_{s,c} \geq n_{s,crust}$, процесс испарения раствора происходит через поры. Предполагается, что диаметры этих пор значительно превышают длину свободного пробега молекул пара (максимальное число Кнудсена $\text{Kn} < 0.1$). Таким образом, диффузия пара в порах корки не зависит от размера пор и определяется только градиентом давления, который уменьшается по мере увеличения толщины корки за счет исключения из соотношения для p_* (3) слагаемого, связанного с кривизной поверхности частицы, а также за счет уменьшения поверхности испарения воды.

3.6. Уравнение для изменения температуры капли

Поскольку конденсация происходит с выделением тепла, а испарения с поглощением тепла, то

температура капли T_* (предполагается, что она нагрета равномерно) изменяется. В свою очередь, за счет теплопроводности происходит теплообмен капли с окружающим воздухом, в ходе которого температура капли стремится уравняться с температурой окружающей среды, которая полагается постоянной T_∞ . Относительное движение окружающего воздуха усиливает процессы теплопереноса. В результате скорость изменения температуры капли определяется соотношением:

$$\frac{dT_*}{dt} = \frac{f_T 4\pi r_* \kappa_{g,wet} (T_\infty - T_*) + L \rho_w v_w \frac{dn_w}{dt}}{c'_p m'}, \quad (11)$$

где

$$c'_p m' = c_{p,ls} (n_w \rho_w v_w + (n_s - n_{s,c}) \rho_s v_s) + c_{p,s} n_{s,c} \rho_s v_s,$$

$f_T = 1 + \text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/2}$ – ветровой множитель, отражающий увеличение теплообмена за счет движения воздуха, обдувающего каплю [12], $c_{p,ls}$ – удельная теплоемкость раствора соли, $c_{p,s}$ – удельная теплоемкость кристаллической корки, $\kappa_{g,wet}$ – коэффициент теплопроводности влажного воздуха, L – удельная теплота парообразования/конденсации, $\text{Pr} = \eta_g \rho_g c_{p,g} / \kappa_{g,wet}$ – число Прандтля, ρ_g – плотность воздуха.

3.7. Метод решения

Исходя из вышесказанного изменение размера, состава и температуры капли раствора описывается системой уравнений (2), (8), (11), которые дополняются соотношениями для радиуса капли (4), параметров профиля концентрации соли C_h и δ (6)–(7) и давления пара на ее поверхности (3). Данная система решалась численно методом последовательного интегрирования дифференциальных уравнений с использованием явной схемы для производной по времени. Начальное состояние капли задается ее радиусом r_{*0} , температурой T_{*0} , массовой долей соли MFS, из которой определяется начальное количество молекул воды n_{w0} или общее содержание молекул соли n_s . Далее на каждом временном шаге выполняется следующая последовательность действий:

- 1) определяется новое значение количества воды в капле n_w (2);
- 2) находятся параметры C_h и δ (или C_h , C_c , если $\delta = r_*$) по (6)–(7);
- 3) определяется количество молекул соли, перешедших кристаллическое состояние $n_{s,c}$ (8);
- 4) вычисляется температура капли T_* (11);

- 5) находятся параметры, определяющие состояние кристаллической корки d, h и α (9)–(10);
- 6) определяется радиус капли (4);
- 7) новые значения переменных передаются на следующий временной шаг: n_w , $n_{s,c}$, T_* , r_* , h , α .

Для применения разработанной модели требуется определение входящих в нее физических величин. В настоящей работе верификация модели проводилась на основе испарения капли водного раствора хлорида натрия в воздухе. Значения физических величин и термодинамические свойства воздуха взяты из книги [15], а физико-химические свойства раствора хлорида натрия – из [16]. Для активности воды a_w используется кубическое уравнение, предложенное в работе [17]. Зависимость давления насыщенного пара от температуры $p_n(T)$ определялась соотношением из работы [18]. Поскольку предполагается, что испарение капли происходит при постоянном давлении $P = 1$ атм, то в модели учитывается зависимость физических свойств воздуха только от температуры.

В модель входят четыре феноменологических параметра, которые в настоящей работе подбираются так, чтобы обеспечить наилучшее соответствие между предсказаниями модели и экспериментальными данными.

Параметр α_{crust} – минимальная доля поверхности, доступная для испарения (доля площади пор). Снижение значения параметра α до значения α_{crust} соответствует формированию жесткой кристаллической корки. Варьирование этого параметра позволяет добиться совпадения с временем установления постоянного значения радиуса частицы;

$S = C_{s,sat} / C_{sat}$ – коэффициент пересыщения раствора, определяющий момент образования зародышей. Точно установить данный момент по экспериментальным данным не удается. Но можно оценить его верхнее значение либо по времени эфлоресценции (потере однородности и сферической формы капли) [7, 19], либо по изображениям капли, полученным в процессе ее испарения с помощью электронного сканирующего микроскопа (SEM) [1, 20];

$k_{nucleus}$ – количество образующихся зародышей, которое в модели соответствует количеству монокристаллов в образующейся сухой частице. В экспериментах [1, 20] можно оценить примерное значение этого параметра благодаря изображениям образующейся сухой частицы. В данных работах также показано, что для капель хлорида натрия при уменьшении влажности окружающего воздуха формируются сухие частицы с большим количеством монокристаллических зерен;

ε – аспектное отношение длин ребер кристалла. Значение этого параметра также может быть оценено по фотографиям сухой частицы. Параметры $k_{nucleus}$ и ε позволяет управлять скоростью кристаллизации.

4. Верификация модели

Верификация описанной в предыдущем разделе модели проводилась на основе сравнения предсказаний модели с экспериментальными данными по испарению капли раствора хлорида натрия, представленными в исследовании [1]. В этой работе для определения кинетики испарения капель использовалась усовершенствованная методика цепочки падающих капель (Falling Droplet Column), которая позволила наблюдать весь цикл процесса испарения: от образования капель до полного испарения растворителя. Для наблюдения за изменением морфологии образующихся кристаллов применяется стробоскопическая визуализация с высоким разрешением. Высушенные частицы отбирались для исследования их структуры методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). В работе исследовано влияние влажности воздуха на кинетику испарения капель при постоянной температуре $T_\infty = 294$ К, начальной массовой доли соли $MFS_0 = 0.05$ и размере капель $r_{0*} \approx 19$ мкм.

При падении капли скорость обтекающего ее воздушного потока меняется. Для этого разработанная модель дополнялась соотношением для скорости падение капли V_z :

$$\frac{dV_z}{dt} = g \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_p} \right) - \frac{3C_d \rho_g |V_z - U_g| (V_z - U_g)}{8\rho_p r_*}, \quad (12)$$

где

$$\rho_p = \frac{\rho_s v_s n_s + \rho_w v_w n_w}{v_s n_s + v_w n_w}.$$

В этом уравнении g – гравитационное ускорение, ρ_g – плотности окружающего воздуха, ρ_p – плотность капли, C_d – коэффициент сопротивления, который определяется следующим уравнением [21]:

$$C_d = \begin{cases} 0.42, & \text{Re} > 1000 \\ \frac{24}{\text{Re}} \left(1 + \frac{1}{6} \text{Re}^{2/3} \right), & \text{Re} \leq 1000 \end{cases},$$

где $\text{Re} = 2r_* |V_z - U_g| / \eta_g$.

На рис. 5 показаны результаты сопоставления предсказаний модели с экспериментальными дан-

ными для эволюции радиуса капли при RH=20 и 30%, полученные в работе [6]. По соответствующим каждому эксперименту фотографиям сухих частиц, образующихся после испарения капли, оценивались средние значения параметров модели: $k_{nucleus}$ – количество монокристаллов; ε – аспектное отношение сторон образующегося монокристалла (см. таблицу). Параметры S (критическое значение коэффициента пересыщения раствора) и α_{crust} (доля поверхности, доступная для испарения – иными словами, площадь пор), подбирались для обеспечения соответствия между результатами вычислений и экспериментальными данными.

Параметры модели

RH, %	0	20	40
$k_{nucleus}$	25	12	1
ε	2	2	3
S	1.6	1.5	1.3
α_{crust}	0.7	0.8	0.9
t_1 , с	0.78	1.06	1.65
t_2 , с	1.03	1.34	2.01
t_3 , с	1.12	1.50	3.33

Следует отметить, что приведенные в таблице значения параметров не являются единственными. В частности, при RH = 40% хорошее соответствие можно получить также при $S = 2.04$ и $\alpha_{crust} = 0.99$. На основе модели определены времена: t_1 – начала кристаллизации, t_2 – формирование жесткой кристаллической корки, t_3 – высыхания капли $n_w = n_{w,ad}$.

На основе модели были получены закономерности изменения температуры капли от времени (рис. 6). Как следует из рисунка, в начальный момент температура капли резко падает за счет интенсивного испарения воды на ее поверхности.

При этом радиус капли меняется незначительно (снижение радиуса на рис. 5 связано с особенностями проведения эксперимента [1]). Когда количество теплоты, поступающее от окружающего воздуха, сравнивается с количеством тепла, которое теряет капля при испарении, достигается температурное равновесие. По мере испарения капли, концентрация соли в ней увеличивается. Это приводит к уменьшению интенсивности процесса испарения воды и, следовательно, к сокращению затрачиваемого на это тепла. В результате температура капли постепенно возрастает. После начала кристаллизации t_1 площадь поверхности капли, доступная для испарения, сокращается, но при этом одновременно уменьшается концентрация раствора в капле. Это приводит к снижению скорости роста температуры. При появлении жесткой кристаллической корки t_2 испарение продол-

жается через поры, которые больше не уменьшаются. Поэтому по сравнению с предыдущим промежутком времени $[t_1, t_2]$ интенсивность испарения увеличивается, а температура капли остается практически постоянной, пока не испарится вся жидкость. Далее температура сухой частицы быстро выравнивается с температурой окружающего воздуха за счет теплопроводности.

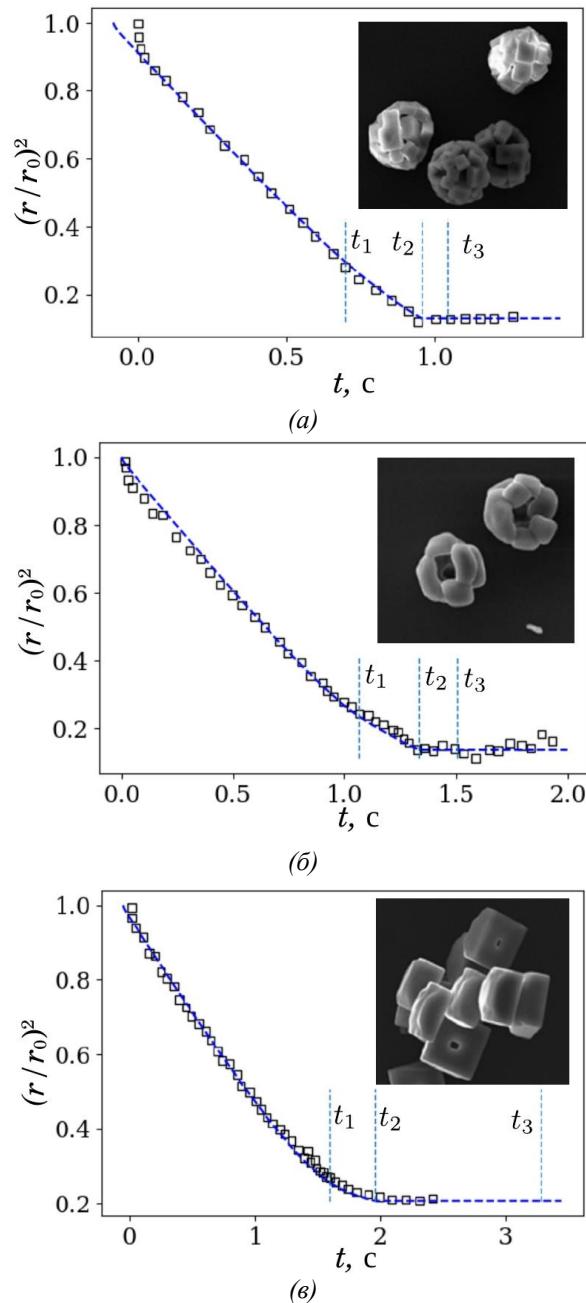


Рис. 5. Изменения радиуса капли раствора $NaCl$ в процессе испарения при $T = 294 K$, $MFS = 0.05$, $r_0 \approx 19 \text{ мкм}$, $a - RH = 0\%$, $\bar{b} - 20\%$, $\bar{c} - 40\%$. Фотографии и маркеры – экспериментальные данные [1], штриховые линии – предсказания модели

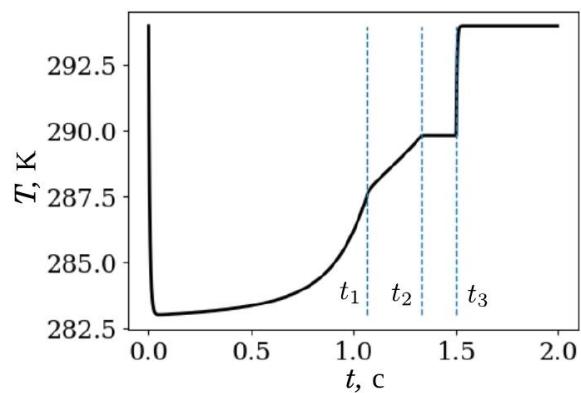


Рис. 6. Изменение температуры капли в процессе испарения при $RH = 20\%$ (см. рис. 5, б), вычисленное на основе модели

Таким образом, испарение капли сопровождается формированием двух промежутков времени, когда температура практически не меняется. Следует отметить, если α_{crust} (площадь поверхности пор, формирующихся при кристаллизации) достаточно мала, второй промежуток с постоянной температурой исчезает. Экспериментальных данных с аналогичным поведением зависимости температуры от времени автором не обнаружено. Следует отметить, что в экспериментах по испарению капель в основном отсутствуют данные об изменении ее температуры, что связано с техническими сложностями измерения.

5. Заключение

В работе представлена новая математическая модель испарения и кристаллизации капель раствора соли. Особенностью модели является:

- использование заданной формы профиля массовой концентрации соли $C(r)$. Это позволило избежать включения в модель уравнений в частных производных, тем самым сократить вычислительные трудности, что может быть существенно при дальнейшем внедрении данной модели в численные расчеты динамики аэрозолей;
- введение управляющих параметров – количество монокристаллов образующих сухую частицу $k_{nucleus}$, и аспектное отношение сторон монокристалла ε , которые могут быть оценены на основе экспериментальных данных. Это дает возможность использования модели для анализа морфологии кристаллических структур и оптимизации технологических процессов, связанных с испарением многокомпонентных капель;
- использование единого уравнения для описания кристаллизации капли, что позволяет упростить интерпретацию результатов моделирования.

Модель учитывает основные закономерности процессов испарения и кристаллизации капель раствора соли. Проведена верификация модели на основе экспериментальных данных по испарению капель раствора хлорида натрия при различных значениях влажности окружающего воздуха. Показано, что результаты расчетов эволюции радиуса капли хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [6] как на этапе испарения капель, так и в процессе формирования кристаллических частицы. Для условий испарения [6] вычислены закономерности изменения температуры от времени. Показано, что модель предсказывает существование двух промежутков времени, в которые температура капли (частицы) практически не меняется. Ввиду отсутствия аналогичных экспериментальных данных в научной литературе, подобное поведение требует дальнейшего исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания, регистрационный номер темы № 121031700169-1

Список литературы

1. *Hardy D. A., Robinson J. F., Hilditch T. G., Neal E., Lemaitre P., Walker J. S., Reid J. P.* Accurate Measurements and simulations of the evaporation and trajectories of individual solution droplets // *The Journal of Physical Chemistry*. 2023. Vol. 127. N. 15. P. 3416–3430. DOI: 10.1021/acs.jpca.4c02158
2. *Liu L., Wei J., Li Y., Ooi A.* Evaporation and dispersion of respiratory droplets from coughing // *Indoor Air*. 2017. Vol. 27. N. 1. P. 179–190. DOI: 10.1111/ina.12297.
3. *O'Shaughnessy P. T., LeBlanc L., Pratt A., Altmaier R., Rajaraman P. K., Walenga R., Lin C.-L.* Assessment and validation of a hygroscopic growth model with different water activity estimation methods // *Aerosol Science and Technology*. 2020. Vol. 54. N. 10. P. 1169–1182. DOI: 10.1080/02786826.2020.1763247
4. *Кузнецова Ю. Л.* Эволюция размера растворимой аэрозольной частицы во влажном воздухе // Вычислительная механика сплошных сред. 2022. Т. 15. Вып. 1. С. 31–44. DOI: 10.7242/1999-6691/2022.15.1.3.
5. *Sadafi M. H., Jahn I., Stilgoe A. B., Hooman K.* Theoretical and experimental studies on a solid containing water droplet // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014. Vol. 78. P. 25–33. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.06.064
6. *Sadafi M. H., Jahn I., Stilgoe A. B., Hooman K.* A theoretical model with experimental verification for heat and mass transfer of saline water droplets // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2015. Vol. 81. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.10.005.
7. *Gregson F. K. A., Robinson J. F., Miles R. E. H., Royall C. P., Reid J. P.* Drying kinetics of salt solution droplets: water evaporation rates and crystallization // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2019. Vol. 123. P. 266–276. DOI: 10.1021/acs.jpcb.8b09584
8. *Кузнецова Ю. Л.* Модель испарения и кристаллизации капли раствора соли // Математическое моделирование. 2025 (в печати).
9. *Pruppacher H. R., Klett J. D.* *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Cham: Springer, 2010. 954 p. DOI: 10.1007/978-0-306-48100-0.
10. *Фридрихсберг Д. А.* Курс колloidной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
11. *Harmon Ch. W., Grimm R. L., McIntire Th. M., Peterson M. D., Njegic B., Angel V. M., Alshawa A., Underwood J. S., Tobias D. J., Gerber R. B., Gordon M. S., Hemminger J. C., Nizkorodov S. A.* Hygroscopic growth and deliquescence of NaCl nanoparticles mixed with surfactant SDS // *J. Phys. Chem.* 2010. Vol. 114. P. 2435–2449. DOI: 10.1021/jp909661q
12. *Fuks N. A.* *Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Medium*. Oxford: Pergamon Press, 1959. 72 p.
13. *Broday D. M., Georgopoulos P. G.* Growth and Deposition of hygroscopic particulate matter in the human lungs // *Aerosol Science and Technology*. 2001. Vol. 34. N. 1. P. 144–159. DOI: 10.1080/02786820118725.
14. *Жуков И. А., Бондарчук С. С., Жуков А. С., Бондарчук И. С., Титов С. С.* Аналитическая оценка параметров формообразования частиц в плазмохимическом реакторе // Фундаментальные исследования. 2016. Т. 12. Вып. 3. С. 486–490.
15. *Сычев В. В., Вассарман А. А., Козлов А. Д., Спиридовон А. Г., Цымарный В. А.* Термодинамические свойства воздуха. М.: Издательство стандартов, 1978. 276 с.
16. *Зайцев И. Д., Асеев Г. Г.* Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ. Справ. изд. М.: Химия, 1988. 368 с.
17. *Robinson R. A., Stokes R. H.* *Electrolyte Solutions: The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes*. London: Butterworths, 1970. 342 p.
18. *Романов Н. П.* Новая формула для давления насыщенного водяного пара в диапазоне температуры от 25 до 220°С // Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана. 2009. Т. 45. Вып. 6. С. 854–860.

19. Robinson J. F., Gregson F. K. A., Miles R. E. H., Reid J. P., Royall C. P. Drying kinetics and nucleation in evaporating sodium nitrate aerosols // *Journal of Chemical Physics*. 2020. Vol. 152, 074503. DOI: 10.1063/1.5139106
20. Hardy D. A., Archer J., Lemaitre P., Vehring R., Reid J. P., Walker J. S. High time resolution measurements of droplet evaporation kinetics and particle crystallization // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. Vol. 23. N. 34. P. 18568–18579. DOI: 10.1039/D1CP02840E
21. Liu B., Mather D., Reitz R. D. Modeling the effects of drop drag and breakup on fuel sprays // *SAE Technical Paper*. 1993. Vol. 930072. P. 83–99. DOI: 10.4271/930072

References

1. Hardy D. A., Robinson J. F., Hilditch T. G., Neal E., Lemaitre P., Walker J. S., Reid J. P. Accurate measurements and simulations of the evaporation and trajectories of individual solution droplets. *The Journal of Physical Chemistry*, 2023, vol. 127, no. 15, pp. 3416–3430. DOI: 10.1021/acs.jpca.4c02158
2. Liu L., Wei J., Li Y., Ooi A. Evaporation and dispersion of respiratory droplets from coughing. *Indoor Air*, 2017, vol. 27, no. 1, pp. 179–190. DOI: 10.1111/ina.12297.
3. O'Shaughnessy P. T., LeBlanc L., Pratt A., Altmair R., Rajaraman P. K., Walenga R., Lin C.-L. Assessment and validation of a hygroscopic growth model with different water activity estimation methods. *Aerosol Science and Technology*, 2020, vol. 54, no. 10, pp. 1169–1182. DOI: 10.1080/02786826.2020.1763247
4. Kuznetsova Y. L. Size evolution of a soluble aerosol particle in air. *Computational Continuum Mechanics*, 2022, vol. 15, no. 1, pp. 31-44.
5. Sadafi M. H., Jahn I., Stilgoe A. B., Hooman K. Theoretical and experimental studies on a solid containing water droplet. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, vol. 78, pp. 25–33. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.06.064
6. Sadafi M. H., Jahn I., Stilgoe A. B., Hooman K. A theoretical model with experimental verification for heat and mass transfer of saline water droplets. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, vol. 81, pp. 1–9. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.10.005.
7. Gregson F. K. A., Robinson J. F., Miles R. E. H., Royall C. P., Reid J. P. Drying kinetics of salt solution droplets: water evaporation rates and crystallization. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2019, vol. 123, pp. 266–276. DOI: 10.1021/acs.jpcb.8b09584
8. Kuznetsova Y. L. Model of evaporation and crystallization of a drop of salt solution. *Mathematical modeling*, 2025 (In Press)
9. Pruppacher H. R., Klett J. D. *Microphysics of Clouds and Precipitation*. Cham: Springer, 2010. 954 p. DOI: 10.1007/978-0-306-48100-0.
10. Fridrikhsberg D. A. *Kurs kolloidnoi khimii* [A Course on Colloid Chemistry]. Leningrad: Khimiia Publ., 1984. 368 p. (In Russian)
11. Harmon Ch. W., Grimm R. L., McIntire Th. M., Peterson M. D., Njegic B., Angel V. M., Alshawa A., Underwood J. S., Tobias D. J., Gerber R. B., Gordon M. S., Hemminger J. C., Nizkorodov S. A. Hygroscopic growth and deliquescence of NaCl nanoparticles mixed with surfactant SDS. *J. Phys. Chem.*, 2010, vol. 114, pp. 2435–2449. DOI: 10.1021/jp909661q
12. Fuks N. A. *Evaporation and Droplet Growth in Gaseous Medium*. Oxford: Pergamon Press, 1959. 72 p.
13. Broday D. M., Georgopoulos P. G. Growth and Deposition of hygroscopic particulate matter in the human lungs. *Aerosol Science and Technology*, 2001, vol. 34, no. 1, pp. 144–159. DOI: 10.1080/02786820118725.
14. Zhukov I. A., Bondarchuk S. S., Zhukov A. S., Bondarchuk I. S., Titov S. S. Analytical estimation of particle shape formation parameters in a plasma-chemical reactor. *Fundamental Research*, 2016, vol. 12, no. 3, pp. 486–490 (In Russian).
15. Sychev V. V., Vassarman A. A., Kozlov A. D., Spiridonov A. G., Tsymarnyi V. A. *Termodynamicheskie svoistva vozdukh* [Thermodynamic Properties of Air]. Moscow: Izdatelstvo standartov, 1978. 276 p. (In Russian)
16. Zaitsev I. D., Aseev G. G. *Fiziko-khimicheskie svoistva binarnykh i mnogokomponentnykh rastvorov neorganicheskikh veshchestv* [Physico-chemical Properties of Binary and Multicomponent Solutions of Inorganic Substances]: a reference book. Moscow: Khimiia, 1988. 368 p. (In Russian)
17. Robinson R. A., Stokes R. H. *Electrolyte Solutions: The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solutions of Simple Electrolytes*. London: Butterworths, 1970. 342 p.
18. Romanov N. P. A new formula for saturated water steam pressure within the temperature range –25 to 220°C. *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, 2009, vol. 45, no. 6, pp. 799–804.
19. Robinson J. F., Gregson F. K. A., Miles R. E. H., Reid J. P., Royall C. P. Drying kinetics and nucleation in evaporating sodium nitrate aerosols. *Journal of Chemical Physics*, 2020, vol. 152, 074503. DOI: 10.1063/1.5139106
20. Hardy D. A., Archer J., Lemaitre P., Vehring R., Reid J. P., Walker J. S. High time resolution meas-

- urements of droplet evaporation kinetics and particle crystallization. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, vol. 23, no. 34, pp. 18568–18579. DOI: 10.1039/D1CP02840E
21. Liu B., Mather D., Reitz R. D. Modeling the effects of drop drag and breakup on fuel sprays. *SAE Technical Paper*, 1993, vol. 930072, pp. 83–99. DOI: 10.4271/930072

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Кузнецова Ю. Л. Испарение и кристаллизация капель раствора соли // Вестник Пермского университета. Физика. 2025. № 2. С. 05–16. doi: 10.17072/1994-3598-2025-2-05-16

Please cite this article in English as:

Kuznetsova Y. L. Evaporation and crystallization of salt solution droplets. *Bulletin of Perm University. Physics*, 2025, no. 2, pp. 05–16. doi: 10.17072/1994-3598-2025-2-05-16

Сведения об авторах

Кузнецова Юлия Леонидовна, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник лаборатории вычислительной гидродинамики ИМСС УрО РАН, 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1

Author information

Yulia L. Kuznetsova, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS; 1, Akademika Koroleva st., Perm, 614013, Russia