



Закономерности ультразвуковой кристаллизации растворов

В химической, пищевой, фармацевтической промышленности находят широкое применение процессы ультразвуковой кристаллизации растворов, позволяющие получать мелкодисперсные кристаллические продукты [1–3]. Решающим фактором воздействия на эти процессы являются гидродинамические возмущения раствора, которые возникают при захлопывании кавитационных пузырьков. Закономерности этих процессов изучены недостаточно, что объясняется сложной зависимостью характера их протекания от параметров ультразвуковой обработки и состояния обрабатываемой среды. В настоящей работе рассматриваются особенности практической реализации процессов кристаллизации растворов в условиях ультразвуковой кавитации.

В практике получения мелкодисперсных кристаллических продуктов важно создавать условия кристаллизации, при которых в сильно пересыщенном растворе, первоначально сохраняющем свою устойчивость в статическом состоянии, инициируется лавинообразное зародышеобразование. В случае ультразвуковой кристаллизации такие условия обеспечиваются за счет резкого повышения локальной концентрации раствора в областях гидродинамических возмущений. Обычно кавитационный режим устанавливается почти мгновенно с введением ультразвука в раствор. Так же, почти мгновенно в растворе образуется облако из множества мельчайших кристаллов. Выделение из раствора довольно большой массы кристаллического продукта, что возможно при достаточной интенсивности и длительности ультразвукового кавитационного воздействия, приводит к значительному снятию пересыщения, так что первоначально высокая концентрация раствора снижается почти до равновесного значения. Благодаря этому рост образовавшихся кристаллов существенно замедляется и, как следствие, формируется мелкокристаллический осадок.

Ультразвуковая кристаллизация в указанных выше условиях была экспериментально реализована на примере водных растворов дигидрофосфата калия KH_2PO_4 (KDP) с различными начальными температурами насыщения: $T_0 = 55,45$ и 35°C . Растворы для повышения их устойчивости предварительно фильтровали через два типа мембранных фильтров – с диаметрами пор 2 мкм и 0,5 мкм, а затем перегревали при температуре 65°C в течение 3-х суток. Перед началом кристаллизации в стеклянный стакан, содержащий 100 мл раствора при температуре 57°C , погружали ультразвуковой излучатель, изготовленный на базе магнитострикционного преобразователя ПМС1-1, соединенного с ультразвуковым генератором УЗГ1-1 (частота 22 кГц, мощность 1 кВт), после чего температуру снижали до $T_c = 21^\circ\text{C}$, так что растворы приобретали различное переохлаждение $\Delta T = T_0 - T_c$, т.е. различное пересыщение $\Delta C = C_c - C_0$, где C_c – концентрация пересыщенного раствора (при температуре T_c) и C_0 – концентрация равновесного раствора (при температуре T_0). При этом растворы, будучи в пересыщенном

состоянии, сохраняли свою устойчивость: в них не наблюдалось спонтанного зарождения кристаллов. Кристаллизация инициировалась благодаря ультразвуковой кавитационной обработке, которая осуществлялась в течение 30 с. Обработанные растворы сливали в пробирки, содержащие небольшую порцию дихлорэтана, и центрифугировали с использованием центрифуги с фактором разделения 3000. Плотность дихлорэтана больше плотности раствора, но меньше плотности кристаллов, поэтому кристаллы осаждались на дне пробирки в дихлорэтане, что позволяло быстро и просто извлекать их из растворов. Полученные таким образом кристаллические продукты высушивали, определяли средний размер частиц R и их общую массу, на основании чего вычисляли массовый выход продукта M (см. таблицу). Внешний вид кристаллов показан на рисунке.

Таблица

Результаты экспериментов по ультразвуковой кристаллизации

Переохлаждение раствора	15°C	24°C	34°C
Средний размер частиц	17 мкм	7 мкм	2 мкм
Массовый выход продукта	51 %	91 %	92 %

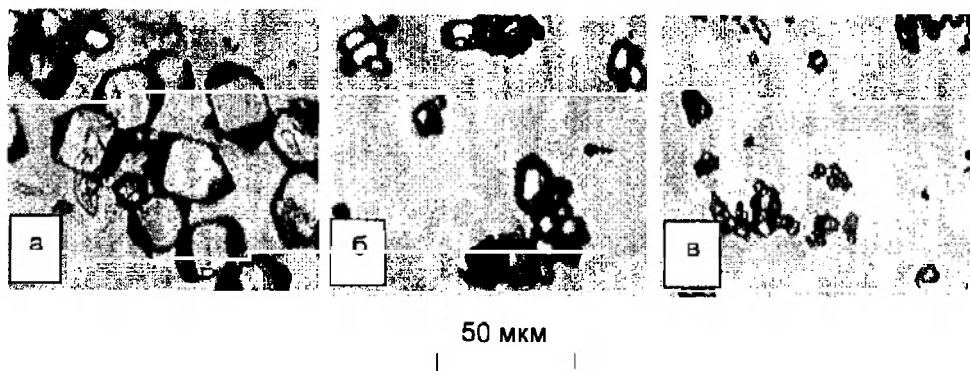


Рис. Кристаллы, полученные в условиях ультразвуковой кристаллизации $\Delta T_c = 15$ (а), 24 (б) и 34°C (в)

Как следует из экспериментов, при одних и тех параметрах ультразвуковой обработки с повышением ΔC уменьшается R и одновременно увеличивается M .

Полученным результатам можно дать следующее объяснение.

При кристаллизации в статических условиях (без ультразвука) интенсивность зародышеобразования (количество центров кристаллизации, возникающих в единице объема раствора в единицу времени), описывается следующим уравнением [4]:

$$J_n = k_n (\Delta C)^\alpha, \quad (1)$$

где k_n и α – константа и параметр процесса зародышеобразования. Зародышеобразование в этом случае происходит в результате флуктуаций концентрации раствора. В условиях экспериментов растворы с начальным пересыщением ΔC находятся в устойчивом состоянии, так как $\Delta C < \Delta C_{cr}$, где ΔC_{cr} – критическое пересыщение, при превышении которого происходит лавинообразное зародышеобразование. Здесь $\Delta C_{cr} = C_{cr} - C_0$, где C_{cr} – критическая концентрация ($C_c < C_{cr}$).

С подачей ультразвука в растворе в результате кавитации возникают области гидродинамических возмущений, в которых концентрация возрастает до

значения $C^*_c > C_{cr}$ и, соответственно, пересыщение увеличивается до значения $\Delta C^* > \Delta C_{cr}$ ($\Delta C^* = C^*_c - C_{cr}$). При этом каждый захлопывающийся пузырек представляет собой источник, генерирующий некоторое количество центров кристаллизации n , которое можно рассматривать как меру кристаллизационной активности пузырьков. Значение n может быть определено с помощью следующего уравнения, аналогичного по форме уравнению (1):

$$n = k_n^* (\Delta C^*)^{\alpha^*}, \quad (2)$$

где k_n^* и α^* – константа и параметр процесса зародышеобразования, инициируемого одиночными пузырьками при их захлопывании.

Интенсивность кавитационного зародышеобразования пропорциональна количеству пузырьков, захлопывающихся в единице объема в единицу времени, и их кристаллизационной активности:

$$J_n^* = J_c \gamma k_n^* (\Delta C^*)^{\alpha^*}, \quad (3)$$

где J_c – интенсивность кавитации (количество пузырьков, возникающих в единице объема в единицу времени), γ – доля захлопывающихся пузырьков. Значение J_c оценивается экспериментально – путем покадровой обработки результатов скоростной видеосъемки процесса развития облака кавитационных пузырьков [5]. Аналогичным образом производится экспериментальная оценка значения J_n^* – путем анализа процесса развития облака мельчайших кристаллов [6, 7].

Чем больше ΔC , тем легче достигнуть ΔC_{cr} за счет кавитации, т.е. тем выше кристаллизационная активность пузырьков: каждый из них при захлопывании генерирует большее число центров кристаллизации n . Как следствие, возрастет суммарное число центров кристаллизации, генерируемых всеми захлопывающимися пузырьками, $N = J_n^* V t$, где V – обрабатываемый объем раствора, t – время обработки. Это ведет к более значительному снятию пересыщения, в результате чего средний размер частиц R в образующемся кристаллическом продукте уменьшается. С другой стороны, чем больше ΔC , т.е. чем больше количество избыточно растворенного вещества, тем выше вероятность получения максимально возможного выхода кристаллического продукта M .

Следует отметить, что при недостаточном времени обработки извлечение из него избыточно растворенного вещества оказывается неполным. Как следствие, в растворе после окончания обработки остается значительное пересыщение, т.е. создаются условия для дополнительного роста образовавшихся кристаллов. Во избежание этого кристаллы следует извлечь из раствора. Тем самым будет обеспечена высокая дисперсность кристаллического продукта, т.е. малое значение R . Однако при этом выход кристаллического продукта M окажется сравнительно низким.

В общем случае при захлопывании пузырьков могут возникать два типа гидродинамических возмущений: ударные микроволны и кумулятивные микроструи. Возникновение гидродинамических возмущений того или иного типа определяется формой захлопывающихся пузырьков [1]. Обычно изолированный пузырек имеет форму сферы, которая может искажаться в ходе пульсаций пузырька. Наиболее значительные искажения формы пузырька могут происходить при его сближении с твердым телом, в частности, с частицей. При этом важную роль играет соотношение размеров пузырька R_b и частицы R_p . Если $R_b > R_p$, то пузырек сохраняет сферическую форму и захлопывается с образованием сферической ударной микроволны. Если $R_b < R_p$, то пузырек теряет сферическую форму и при захлопывании образует кумулятивную микрострую. При ультразвуковой кристаллизации с учетом малости размеров

частиц, зарождающихся в условиях кавитации, можно считать, что основным типом гидродинамических возмущений здесь являются ударные микроволны.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Новицкий Б.Г.** Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. – М., 1983. – 192 с.
2. **Кардашев Г.А.** Физические методы интенсификации процессов химической технологии. – М., 1990. – 208 с.
3. **Молчанов Г.И.** Ультразвук в фармации. – М., 1980. – 176 с.
4. **Хамский Е.В.** Кристаллизация в химической промышленности. – М., 1979. – 344 с.
5. **Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хаевский Н.Н. и др.** Основы физики и техники ультразвука: Учеб. пособие для вузов. – М., 1987. – 352 с.
6. **Толочко Н.К., Ядройцев И.А., Мьяльдун А.З. и др.** Кинетика нуклеации камфары в спиртовом растворе. Кристаллизация высаливанием // Весці НАНБ, сер. хім. навук, 2003, № 3. – С. 57–61.
7. **Толочко Н.К., Ядройцев И.А., Мьяльдун А.З. и др.** Кинетика нуклеации камфары в спиртовом растворе. Кристаллизация охлаждением // Весці НАНБ, сер. хім. навук, 2004, № 1. – С. 41–46.

S U M M A R Y

The regularities of crystallization of solutions under the influence of ultrasonic cavitation at different initial supersaturation were studied experimentally. The mechanism of the cavitation effect on the nucleation processes was investigated theoretically.

Поступила в редакцию 3.12.2004