

## МОДЕЛИРОВАНИЕ НУКЛЕАЦИИ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ

**О.А. Голованова, В.А. Когут, Е.В. Желяев**

The mathematical model of oxalates crystallization based on Fokker-Plank equation is builded and its properties are studied. Numerical robust method solving nonlinear boundary problem is developed. Crystallization process with periodical circles of kidney filling and depletion is explored and relation between average crystal radius and circles count is determined.

### Введение

Кристаллизация – один из важнейших процессов, протекающих в природе. Дисперсная фаза может образовываться путем фазового перехода из любого неупорядоченного состояния: из паров, растворов, расплавов и т.д. Процесс кристаллизации всегда осуществляется в два этапа, независимо от того, идет ли кристаллизация в газовой, жидкой или твердой фазе. Первый этап – это возникновение субмикроскопического зародыша кристаллической фазы, способного к дальнейшему росту. Вторым этапом – дальнейший рост этого зародыша. Вероятность образования зародышей зависит от степени пересыщения (или переохлаждения): если эта степень незначительна, то вероятность зарождения новой фазы может быть крайне малой, т.е. практически зарождение не начнется.

Было установлено, что при кристаллизации оксалата кальция из сильно пересыщенных растворов выделяются микроскопические монокристаллы различной формы, нормально распределенные по размеру. Распределение кристаллов по размеру согласуется с представлением об одновременном появлении центров кристаллизации и их флуктуативном росте в соответствии с уравнением Фоккера-Планка.

В данном исследовании ограничимся рассмотрением пространственно-одномерной нелинейной задачи кристаллизации в закрытой системе. Изучаются нелинейные свойства уравнения Фоккера-Планка при заданных соотношениях баланса массы. Это приводит к рассмотрению задачи, в которой нелинейность определяется зависимостью граничных условий и коэффициентов уравнения от предыстории развития процесса кристаллизации. Рассмотренные в данной ра-

боте нелинейные явления могут являться основой самоорганизации дисперсной твердой фазы на завершающей стадии ее формирования.

В натуральных экспериментах наблюдаются сложные механизмы эволюции дисперсной фазы, такие как образование метастабильных промежуточных твердых фаз и медленная эволюция (созревание) частиц твердой фазы в конце процесса. Проведенные исследования нелинейных моделей позволяют объяснить механизм этих превращений и определить кинетику процессов. Ранее исследовались линеаризованные модели и был развит термодинамический подход для исследования созревания дисперсной фазы при образовании капель. В данном исследовании уделено большее внимание влиянию нелинейности процессов кристаллизации при наличии флуктуации скорости роста частиц фазы для закрытой системы.

В работе сформулирована математическая модель кристаллизации с использованием уравнения Фоккера-Планка. Модель включает спонтанную нуклеацию, кинетический режим роста частиц и балансные соотношения для закрытой системы.

## 1. Физико-химическая модель

Предполагается, что кристаллизация возникает в дистальных отделах нефрона, имеющих ограниченный объем  $V$ , в момент времени  $t = 0$  содержится однородно пересыщенный раствор оксалата кальция. Если концентрация  $Q$  превышает растворимость частиц оксалата кальция, то происходит зарождение и рост частиц твердой дисперсной. При протекании кристаллизации часто наблюдается образование нескольких кристаллических и аморфной модификаций частиц дисперсной твердой фазы.

Пренебрегая теплом химической реакции, примем, что в нефроне поддерживается постоянная температура раствора. Считаем, что перемешивание не приводит к раскалыванию и агрегированию.

Массовая кристаллизация включает несколько этапов процесса: зарождение центров кристаллизации частиц дисперсной фазы (нуклеация), рост и растворение частиц.

Спонтанная нуклеация протекает следующим образом - происходит образование и рост кластеров из молекул реагентов вплоть до размера, при котором возможно выделить грань кристалла как структурный элемент, ответственный за рост.

Интенсивность спонтанной нуклеации и скорости роста или растворения частиц дисперсной фазы связана с пересыщением раствора и размером грани кристалла известными зависимостями. Эти зависимости определяют существенное влияние предшествующей кинетики кристаллизации на процесс, что является примером нелинейных явлений при кристаллизации в закрытых системах.

## 2. Математическая модель

Для описания процесса кристаллизации использовалась математическая модель, основанная на функции  $\varphi$  распределения кристаллов по размеру ( $L$ ) во времени ( $t$ ). Все макропараметры, такие как температура и концентрация, считаются постоянными во всем объеме раствора. Эволюция функции распределения описывается уравнением Фоккера-Планка [1]:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\frac{\partial(\varphi G)}{\partial L} + \frac{\partial}{\partial L} \left( p \frac{\partial(\varphi G)}{\partial L} \right). \quad (1)$$

Причем  $L \geq L_0$ , где  $L_0$  является минимально возможным размером кристалла. Функция  $G$  является линейной скоростью роста грани кристалла параллельно самой себе,  $p$  – коэффициент флуктуации скорости роста. Определим пресыщение раствора  $\xi$  следующим образом:  $\xi(t) = c(t)/C_\infty$ , где  $c(t)$  – это концентрация, а  $C_\infty$  – это концентрация насыщенного раствора. Тогда

$$G = \beta(\xi^n - 1), \quad (2)$$

где  $\beta$  – кинетический коэффициент скорости роста,  $n$  – порядок реакции. Уравнение (1) должно быть дополнено краевыми условиями

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \varphi(L, t) = 0, \quad (3)$$

которое означает отсутствие бесконечно больших кристаллов. Его можно заменить условием  $\varphi(L_1) = 0$ . На левом крае задается условие смешанного типа:

$$\varphi(L_0)G - p \frac{\partial(\varphi(L_0)G)}{\partial L} = \gamma(\xi^m - 1), \quad (4)$$

где  $\gamma$  – кинетический коэффициент,  $m$  – порядок реакции нуклеации.

Систему уравнений необходимо дополнить начальным условием и уравнением баланса. Рассматривался процесс спонтанной нуклеации (то есть в начальный момент времени в растворе отсутствуют кристаллы), что выражается формулой  $\varphi(L, 0) = 0$ . Уравнение баланса массы описывает сохранение вещества:

$$M_0 = c(t)V + \int_{L_0}^{L_1} \varphi(L, t)L^3 dL. \quad (5)$$

Таким образом, мы имеем нелинейную систему интегро-дифференциальных уравнений. Уравнение (1) является квазипараболическим.

## 3. Разностная схема

Для численного решения системы уравнений использовалась равномерная сетка с шагом  $h$  по размеру и  $t$  по времени. Перенос решения с  $j$ -го слоя



Рис. 1. Изображены три кривые для трех моментов времени (две очень близки).

на  $(j + 1)$ -й осуществляется чистонейвной разностной схемой, после чего происходит пересчет функции  $G$ .

Разностное уравнение для уравнения (1) имеет вид:

$$\frac{\varphi_i^{j+1} - \varphi_i^j}{\tau} = -\frac{G^j}{2h}(\varphi_{i+1}^{j+1} - \varphi_{i-1}^{j+1}) + \frac{pG^j}{h^2}(\varphi_{i+1}^{j+1} - 2\varphi_i^{j+1} + \varphi_{i-1}^{j+1}). \quad (6)$$

Уравнение имеет порядок аппроксимации  $O(\tau + h^2)$ .

Разностное уравнение для левого краевого условия (4) имеет вид

$$\varphi_*^{j+1}0G^j - pG^j \frac{\varphi_1^{j+1} - \varphi_0^{j+1}}{h} + pG^j \frac{\varphi_0^j - 2\varphi_1^j + \varphi_2^j}{h^2} = \eta^j. \quad (7)$$

Уравнение имеет порядок аппроксимации  $O(\tau + \tau h + h^2)$ . Для решения разностных уравнений применялся метод прогонки, который применим в силу диагонального преобладания. Разностная схема (6), (7) является устойчивой по правой части. После переноса решения на  $(j + 1)$ -й слой вычислялось новое значение концентрации (а также  $G$  и  $\eta$ ). Вычисление интеграла производилось методом трапеций – его точность имеет порядок  $O(h^2)$ , что соответствует аппроксимации разностной схемы. Полученное значение концентрации повторно использовалось для нахождения решения на  $(j + 1)$ -м слое. Данная процедура повторялась фиксированное число раз.

#### 4. Вычислительный эксперимент

Для проведения вычислительного эксперимента была написана программа в среде Borland C++ Builder. Плотность распределения кристаллов в различные моменты времени приведена на рис. 1.

При рассмотрении процесса кристаллизации  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в соответствии с данной моделью авторами были получены следующие зависимости, представленные на рис. 2. Из рис. 2 видно, что основная масса кристаллов образуется в

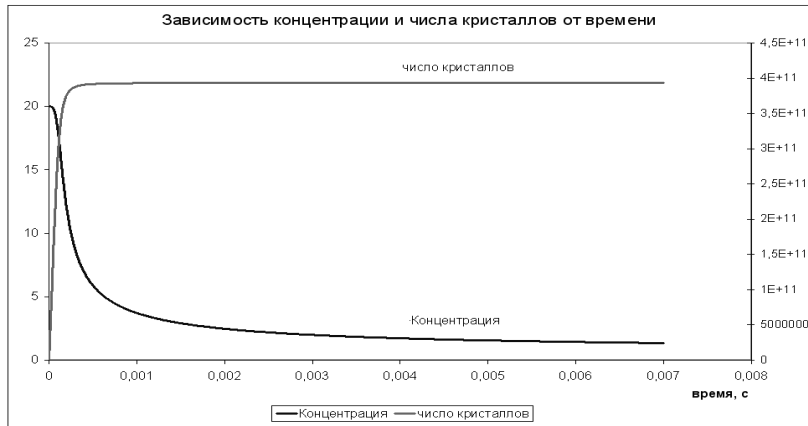


Рис. 2. Зависимость концентрации и числа кристаллов от времени.

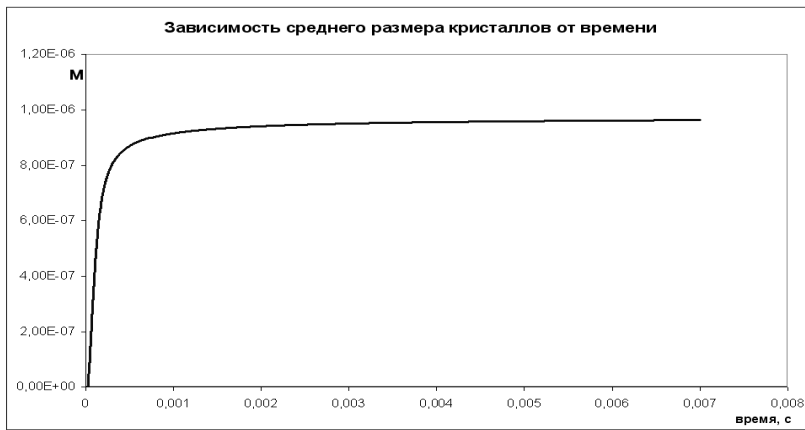


Рис. 3. Зависимость среднего размера кристаллов от времени.

течение очень малого промежутка времени  $5 \cdot 10^{-4}$  с, при этом происходит значительное уменьшение пересыщения от  $\xi = 20$  до  $\xi = 6$ . При дальнейшем протекании кристаллизации наблюдается плавное снятие пересыщения при постоянном числе зародышей, это объясняется нульмерным ростом уже существующих кристаллов.

Соответственно при этом наблюдается увеличение среднего размера образовавшихся кристаллов, рис. 3.

Кроме того, вычисления проводились следующим образом: после проведения расчета в объеме восстанавливалась исходная концентрация, кристаллы, размер которых был меньше порогового значения, изымались и вычислительный эксперимент повторялся, но теперь уже с полученным на предыдущей итерации начальным условием. Данный прием соответствует опорожнению и наполнению почки.

Было установлено, что увеличение среднего размера кристалла пропорционально квадратному корню от числа итераций эксперимента. Зависимость приведена на рис. 4.

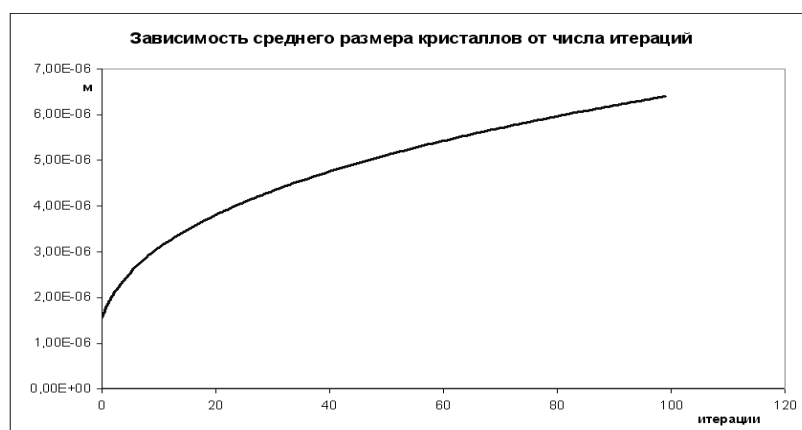


Рис. 4. Зависимость среднего размера кристаллов от числа итераций.

## 5. Заключение

Авторами была рассмотрена модель кристаллизации, основанная на уравнении Фоккера-Планка для плотности распределения кристаллов. Вопрос о существовании и единственности решения системы уравнений (1)-(5) остается открытым. Численное решение данной системы позволяет сделать вывод о том, что данная модель описывает процесс нуклеации, изучение же процесса роста кристаллов с помощью данной модели затруднительно, поскольку основная часть растворенного вещества поглощается при нуклеации и рост кристаллов практически не наблюдается. В дальнейшем планируется рассмотрение моделей, описывающих процесс роста кристаллов с учетом результатов о процессе нуклеации, представленных в этой статье.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Горбачевский А.Я. Численное исследование нелинейных моделей кристаллизации // Математическое моделирование. 1999. Т.11, № 8. С.23-31.