

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ**

**ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МЕХАНИКИ им. А.Ю. ИШЛИНСКОГО  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**А.И. ФЕДЮШКИН**

**ВЛИЯНИЕ ГРАВИТАЦИИ НА МАССОПЕРЕНОС ПРИ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ  
В ТЕРМОСТАТИРОВАННЫХ УСЛОВИЯХ**

Препринт № 1092

Москва 2015

УДК 532.529.2+532.785

А.И. Федюшкин

**Влияние гравитации на массоперенос при кристаллизации фосфатов кальция из растворов в термостатированных условиях** - Препринт ИПМех РАН, № 1092, Москва, 2015, 27 с.

#### Аннотация

Проведено математическое моделирование массопереноса при выращивании кристаллов октакальций фосфата  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$  и гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$  во время смешивания водных растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$  в буферном растворе  $\text{KCl}$  с учетом стехиометрического соотношения. Исследования проведены для условий невесомости, микрогравитации и нормальной гравитации,

В работе показано влияние гравитации на характер переноса компонент реакции при кристаллизации фосфата кальция в термостатированных условиях.

Данная работа была поддержана российским фондом фундаментальных исследований, грант № 15-08-01365

#### Abstract

This paper is devoted to numerical modeling of heat and mass transfer at growth of crystals octacalcium phosphate  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$  and hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$  from mixture of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$  in a solution  $\text{KCl}$  for terrestrial conditions and microgravity environment.

In the given paper the results of mathematical modeling, showing possible convective mechanisms of transfer the components are submitted. The influence of gravitation on character of transfer a component of reaction and formation calcium phosphate is shown.

The research was supported by the Russian Foundation of Basic Research. Grant No 15-08-01365.

ISBN 978-5-91741-135-4

055(02)2 © Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского Российской Академии Наук, 2015

## Содержание

Аннотация.....	4
Введение .....	5
1. Постановка задачи.....	6
2. Математическая модель .....	7
3. Результаты математического моделирования.....	10
3.1. Диффузия .....	12
3.2. Тепловая конвекция .....	13
3.3. Концентрационная конвекция .....	17
3.4. Термо-концентрационная конвекция.....	20
Выводы.....	24
Благодарность .....	25
Литература.....	26

### **Аннотация**

Проведено математическое моделирование массопереноса при выращивании кристаллов октакальций фосфата  $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$  и гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$  во время смешивания водных растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$  в буферном растворе  $\text{KCl}$ . Математическое моделирование основано на численном решении двумерных нестационарных нелинейных уравнений Навье-Стокса для несжимаемой жидкости в приближении Буссинеска и уравнений конвективного переноса тепла и массы для двух компонент роста, взаимодействующих в буферном растворе  $\text{KCl}$ . Образование третьей компоненты моделируется с учетом стехиометрического соотношения. Исследования проведены для условий невесомости, микрогравитации и нормальной гравитации,

Рассмотрены возможные механизмы перемешивания, имеющие место в экспериментах при выращивании фосфата кальция [1,2] на Земле и в условиях микрогравитации: диффузия, тепловая конвекция, вызванная выделением скрытой теплоты кристаллизации; концентрационная конвекция, вызванная наличием градиентов концентрации компонент и термо-концентрационная конвекция.

Показано, что скорость и количество, образующегося фосфата кальция, зависит не только от времени и интенсивности конвекции, но и от типа и структуры конвективного течения.

## Введение

Ранее проведенные эксперименты на Земле и в космосе по программе EURECA (1992-1993) по кристаллизации фосфатов кальция из растворов  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$  показали, что размер кристаллов гидроксиапатита, выращенных в условиях невесомости, в десять - сто раз больше, чем у их земных аналогов [1-3]. Такое большое отличие в размерах, выращенных кристаллов, указывает на то, что массоперенос в космическом и земном эксперименте был различным.

Математическое моделирование основано на численном решении двумерных нестационарных нелинейных уравнений Навье-Стокса для несжимаемой жидкости в приближении Буссинеска и уравнений конвективного переноса тепла и массы для двух компонент роста, находящихся в растворе  $\text{KCl}$ . Образование фосфатов кальция моделировалось на основе химической реакции между компонентами с учетом выбора скоростей химической реакции и с учетом стехиометрического соотношения. Решение данной задачи осуществлялось с помощью конечно-разностного комплекса программ, разработанного автором [5].

В данной работе рассмотрены всевозможные механизмы перемешивания растворов: за счет диффузии, тепловой, концентрационной и тепло-концентрационной конвекции с учетом химической реакции и баланса массы. Приводятся результаты параметрических расчетов для разных значений чисел Грасгофа ( $Gr$ ), определяющих интенсивность конвекции, включая условия невесомости, микрогравитации и земные условия. Показано влияние гравитационных условий на динамику и характер образования фосфатов кальция.

## 1. Постановка задачи

Космические и земные эксперименты проходили в одинаковых и хорошо термостатированных резервуарах, состоящих из трех частей, заполненных различными растворами. Схема расположения резервуаров показана на рис.1.

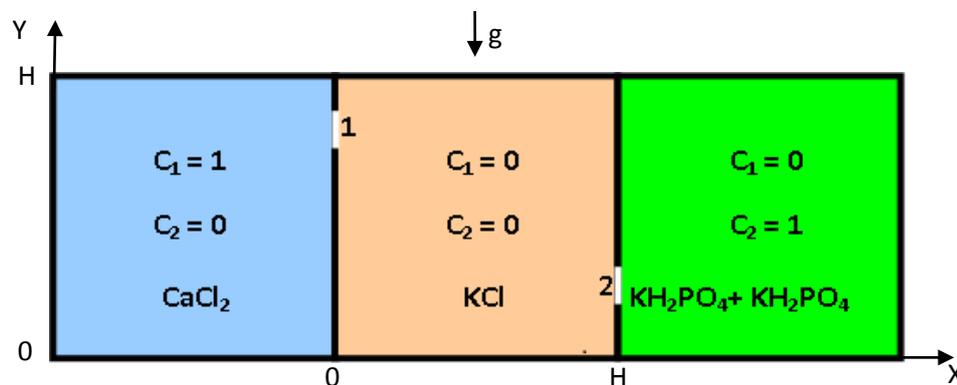


Рис.1 Схема экспериментов [1,2]

и начальные концентрации компонент

(средняя область является расчетной в математической модели).

В левой части находится резервуар, содержащий  $\text{CaCl}_2$ , в правой части находится резервуар, содержащий раствор  $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$ , средняя камера полностью заполнена буферным раствором  $\text{KCl}$ . Средний резервуар является реактором, где и происходит образование фосфата кальция. После одновременного открытия на вертикальных стенках реактора отверстия "1" – слева и "2" – справа (рис.1) происходит взаимодействие растворов ( $\text{CaCl}_2$ ) – компонента  $C_1$  и ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{HPO}_4$ ) – компонента  $C_2$  с образованием продукта реакции – фосфата кальция – компонента  $C_3$ .

## 2. Математическая модель

На рис.1 представлена схема установки в вертикальном сечении. В данной модели только средняя область является расчетной областью. Это область, где происходит кристаллизация компонентов из правого и левого резервуаров.

В модели приняты следующие предположения:

1) расчетная область является квадратной (со стороной равной  $H$ ), вектор силы тяжести  $\mathbf{g}$  направлен параллельно оси  $Y$  (рис. 1), теплофизические свойства растворов и кинетические свойства химической реакции в течение всего процесса остаются постоянными,

2) вхождение компонент реакции через отверстия 1 и 2 (рис.1) происходит диффузионным способом,

3) химическая реакция происходит мгновенно при взаимодействии компонент,

4) не учитывается возможность образования нескольких модификаций фосфатов кальция, моделируется изменение концентраций  $C_1$  и  $C_2$  с образованием продукта  $C_3$ ,

5) рассматривается перенос только компонент реакции, а осаждение и конвективный перенос фосфата кальция (образовавшихся кристаллов - продукта  $C_3$ ) не учитываются, то есть, в данной модели характер и динамика образования фосфата кальция в основном определяются транспортом компонент реакции ( $C_1$  и  $C_2$ ).

Математическая модель основана на решении системы двухмерных нестационарных уравнений Навье-Стокса для несжимаемой жидкости в приближении Буссинеска и уравнений переноса тепла и массы, которые в декартовой системе координат, в безразмерном виде, в переменных:  $\psi$  - функция тока,  $\omega$  - вихрь,  $T$  - температура,  $C_1, C_2, C_3$  - концентрации, можно записать в следующем виде [4,5]:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -\omega \quad (1)$$

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} + Gr \frac{\partial T}{\partial x} + Gr_{1c} \frac{\partial C_1}{\partial x} + Gr_{2c} \frac{\partial C_2}{\partial x} \quad (2)$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{Pr} \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + f_1 \quad (3)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{1}{Sc_1} \left( \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_1}{\partial y^2} \right) + f_2 \quad (4)$$

$$\frac{dC_2}{dt} = \frac{1}{Sc_2} \left( \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_2}{\partial y^2} \right) + f_3 \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial t} = f_4 \quad (6)$$

Здесь и далее приняты следующие обозначения:  $\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y}$  -

оператор полной производной по времени,  $x$  и  $y$  - горизонтальная и

вертикальная координаты,  $t$  - время,  $u = \frac{\partial \psi}{\partial y}$  и  $v = -\frac{\partial \psi}{\partial x}$  - компоненты

вектора скорости в направлении  $x$  и  $y$ , соответственно,  $T$  - температура,

$C_1, C_2, C_3$  - концентрации. Задача характеризуется следующими

безразмерными параметрами подобия: числами Грасгофа:

$Gr = g \beta_T \Delta T H^3 / \nu^2$ ,  $Gr_{1c} = g \beta_{1c} \Delta C_1 H^3 / \nu^2$ ,  $Gr_{2c} = g \beta_{2c} \Delta C_2 H^3 / \nu^2$ , числом

Прандтля  $Pr = \nu/a$  и числами Шмидта:  $Sc_1 = \nu/D_1$ ,  $Sc_2 = \nu/D_2$ , где  $\Delta T$ ,  $\Delta C_1$ ,  $\Delta C_2$ , - характерные масштабы температуры и концентраций,  $g$  - ускорение силы тяжести, коэффициенты  $\beta_T$ ,  $\beta_{1C}$ ,  $\beta_{2C}$  - коэффициенты теплового и концентрационного расширения,  $\nu$  - кинематической вязкости,  $a$  - температуропроводности,  $D_1$ ,  $D_2$  - диффузии. В данной работе в уравнениях (1-6) в качестве масштабов длины, скорости и времени выбраны следующие значения:  $H$  (высота и ширина расчетной области),  $\nu/H$  и  $H^2/\nu$ .

Поскольку продукт реакции  $C_3$  образуется из компонент  $C_1$  и  $C_2$  в пропорции как 5/3, поэтому правые части уравнений (3 - 6) были взяты следующего вида:

$$\begin{aligned} f_1 &= k_1 \cdot \delta \cdot (5C_1 + 3C_2), & f_2 &= -k_2 \cdot \delta \cdot 5C_1, \\ f_3 &= -k_3 \cdot \delta \cdot 3C_2, & f_4 &= k_4 \cdot \delta \cdot (5C_1 + 3C_2) \end{aligned} \quad (7)$$

где  $k_i$  - константы, определяемые кинетикой химической реакции [6],

$$\delta = \begin{cases} 1 - \text{если } C_1 \cdot C_2 \neq 0 \\ 0 - \text{если } C_1 \cdot C_2 = 0 \end{cases} \quad (8)$$

Граничные условия имеют следующий вид:

На всех границах (кроме участков границы "1" и "2", см. рис.1) приняты условия прилипания теплоизоляции и непроницаемости:

$$u = 0, \quad v = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial n} = 0, \quad \frac{\partial C_i}{\partial n} = 0, \quad (9)$$

где  $i=1,2,3$ ;  $n$ - нормаль к границе,

для отверстия "1" на левой вертикальной границе области  
( $x=0, 0.68 < y < 0.81$ ):  $C_1 = 1$ , (10)

для отверстия "2" на правой вертикальной границе области (x=1, 0.2<y<0.34):  $C_2 = 1$ . (11)

Предполагается, что поступление компонент в реактор осуществляется диффузионным способом из отверстий "1" и "2" (рис.1).

Начальные условия (t=0):

$$u = 0, \quad v = 0, \quad T = 0, \quad C_1 = 0, \quad C_2 = 0, \quad C_3 = 0 \quad (12)$$

На рис. 1 указаны начальные условия концентраций, как для расчетной области, так и для соседних резервуаров.

Моделирование осуществлялось с помощью 2D конечно-разностного пакета программ «МАРЕНА» [4,5].

### 3. Результаты математического моделирования

Отличие результатов космического и земного экспериментов наводят на мысль о том, что в экспериментах по выращиванию фосфата кальция, кроме диффузионного механизма переноса компонент присутствовали и конвективные механизмы перемешивания, несмотря на термостатирование реакторов.

Механизмы появления конвективного переноса могут быть следующими: в процессе диффузионного проникновения компонент  $C_1$  и (или)  $C_2$  в реактор с буферным водным раствором могут возникать неоднородности плотности и появление концентрационной конвекции, а в результате кристаллизации при образовании фосфата кальция  $C_3$ , возможно тепловыделение и появление тепловой конвекции.

В данной работе рассмотрены всевозможные конвективные варианты перемешивания, кроме термокапиллярного, поскольку реактор был полностью заполнен раствором, и в нем не было свободной жидкой поверхности. В работе приведены результаты параметрических численных расчетов переноса примеси с учетом диффузии, тепловой конвекции и концентрационной конвекции для следующих значений параметров:  $k_1 = 1$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 1$ ,  $k_4 = 1$ ,  $Pr = 7$ ,  $Sc_1 = Sc_2 = 25$ . Параметрические расчеты были проведены для следующих диапазонов чисел Грасгофа:  $0 \leq Gr \leq 10^7$ ,  $0 \leq Gr_{1C} \leq 10^5$ ,  $0 \leq Gr_{2C} \leq 10^5$ , где число  $Gr$  - определяет интенсивность тепловой конвекции, числа  $Gr_{1C}$ ,  $Gr_{2C}$  - определяют интенсивность концентрационных конвекций, вызванных первой и второй компонентами, соответственно. Влияния величин кинетических коэффициентов  $k_i$  на тепломассоперенос может быть значительным [6], но в данной работе это не исследовалось, хотя справочные значения этих величин сильно разнятся. Цель расчетов состояла в том, чтобы проиллюстрировать влияние конвективного перемешивания в термостате на динамику и характер образования фосфата кальция при разных гравитационных условиях (разных значениях чисел Грасгофа).

### 3.1. Диффузия

Рассмотрим случай, когда после открытия заслонок "1" и "2" компоненты реакции  $C_1$  и  $C_2$  диффузионным способом движутся навстречу друг другу, и при их встрече начинается реакция по образованию фосфата кальция  $C_3$ . Безразмерное время, необходимое для того, чтобы компоненты  $C_1$  и  $C_2$  достигли друг друга (т.е. для достижения друг друга значениями их концентраций, на уровне тысячных долей), равно приблизительно  $t=1$ .

На рис. 2 а,б,в представлены изолинии концентраций  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  для диффузионного случая (конвекция отсутствует:  $Gr = Gr_{1C} = Gr_{2C} = 0$ ) для безразмерного момента времени  $t=2$ . На рис. 2г,д,е для этого же случая представлены поля концентрации  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  в виде проекций поверхности их значений (вертикальная координата). Такое представление концентрации позволяет видеть характер распределения значений концентрации во всей области. Диффузионное распределение концентрации  $C_3$  имеет куполообразный характер. Эта поверхность поля значений концентрации имеет симметрию относительно линии, соединяющей участки на вертикальных границах с отверстиями "1" и "2" - места источников компонент реакции  $C_1$  и  $C_2$ . Концентрация  $C_3$  медленно возрастает со временем и к моменту безразмерного времени  $t=2$  принимает максимальное значение равное  $\sim 0.015$ , которое расположено в центральной зоне реактора (рис.2).

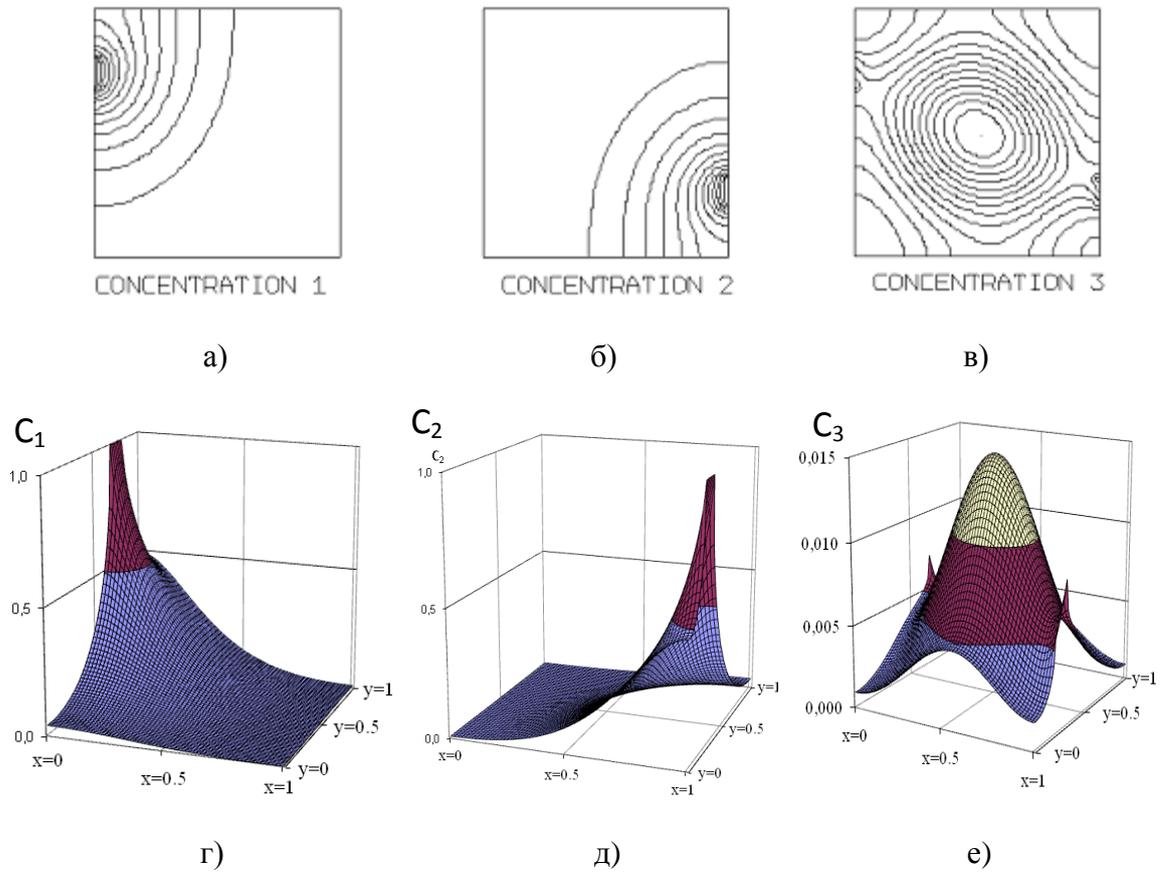


Рис. 2. Изолинии концентраций для диффузионного режима.  
 а, г) концентрация первой компоненты-  $C_1$  ,  
 б, д) концентрация второй компоненты -  $C_2$  ,  
 в, е) концентрация третьей компоненты (продукта реакции) -  $C_3$  ,

### 3.2. Тепловая конвекция

Возникновение тепловой конвекции в данной задаче имеет пороговый характер. То есть, до встречи компонент реакции  $C_1$  и  $C_2$  и образования фосфата кальция  $C_3$ , их перенос осуществляется диффузионным способом. Только в процессе реакции между компонентами и образования  $C_3$  возможно выделение теплоты кристаллизации и вследствие чего появление в растворе градиента

температуры и тепловой конвекции. На рис.3 представлены зависимости максимального значения продукта реакции концентрации  $C_3$  от времени для разных чисел Грасгофа. Из данных зависимостей видно, что до безразмерного времени  $t=1$  перенос является диффузионным для всех чисел Грасгофа.

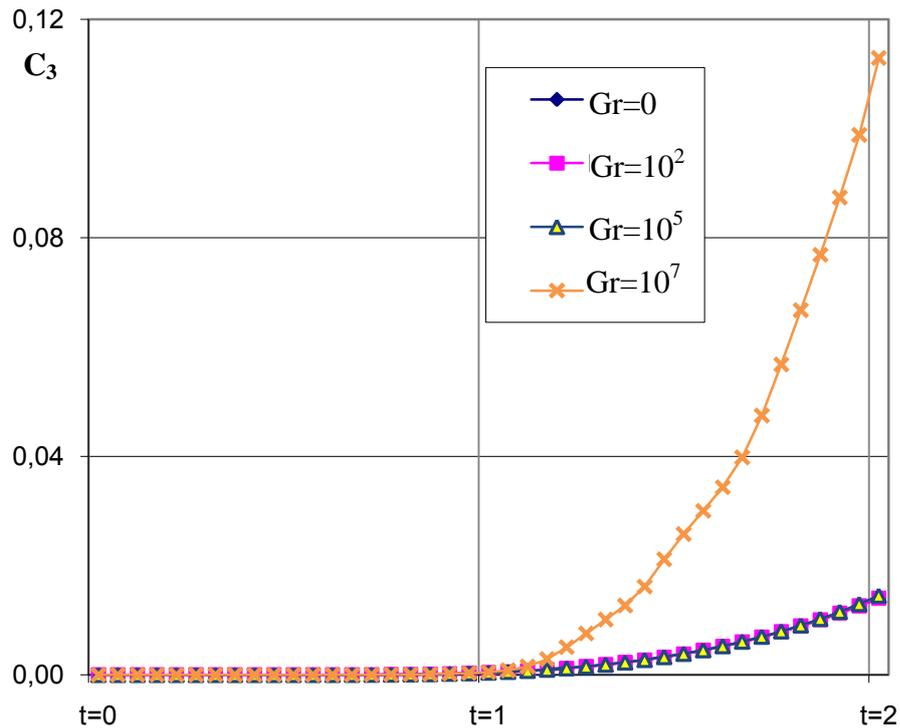


Рис.3 Зависимости максимального значения концентрации  $C_3$  от времени для разных чисел Грасгофа.

Следует отметить, что конвективный режим для чисел Грасгофа  $0 \leq Gr \leq 10^3$ , с точки зрения распределения концентрации фосфата кальция  $C_3$ , практически не отличается от диффузионного режима, как при малых временах так и при больших. Это видно из графиков распределения концентрации  $C_3$  в среднем вертикальном сечении ( $x=0.5$ ),

представленных на рис. 4 для безразмерного времени  $t=2$  и разных чисел Грасгофа.

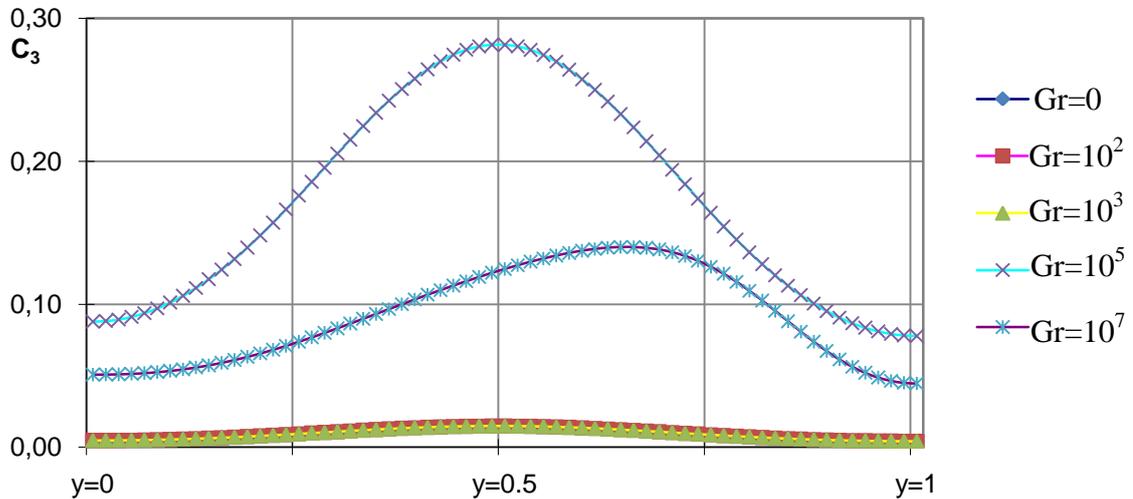


Рис.4 Распределение концентрации  $C_3$  в среднем вертикальном сечении ( $x=0,5$ ) при наличии только тепловой конвекции для  $t=2$  и разных чисел Грасгофа.

На рис. 4 представлены профили концентрации  $C_3$  для пяти значений числа Грасгофа:  $Gr = 0, 10^2, 10^3, 10^5, 10^7$ , для первых трех значений из них профили совпадают, поэтому на данном рисунке видно только три кривые. Интенсивность тепловой конвекции зависит от времени и может быть нестационарной. Результаты расчетов показали что, при числе  $Gr = 10^5$  тепловая конвекция имеет нестационарный характер: вначале возникает вертикальная двухвихревая структура конвекции, которая при увеличении времени меняется на одновихревую и затем снова на двухвихревую, но уже горизонтальную структуру. На рис. 5 представлены профили концентрации  $C_3$  для двух моментов времени  $t=2$  и  $t=4$  при  $Gr = 10^5$ . Результаты моделирования показывают сильную зависимость концентрации  $C_3$  от времени, что видно из рис.5.

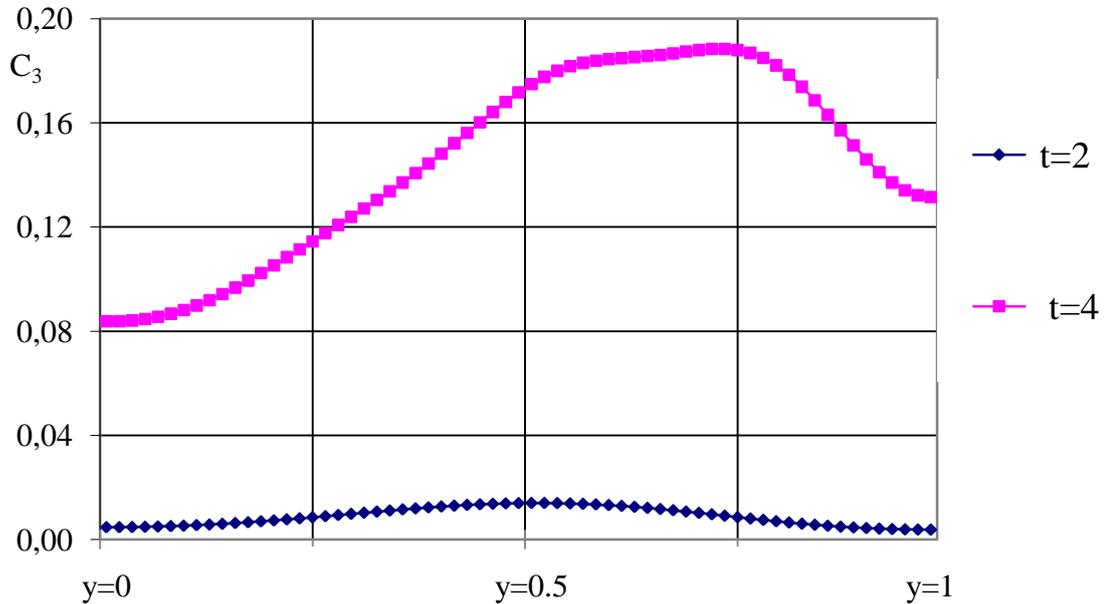


Рис. 5. Распределение концентрации фосфата кальция в среднем вертикальном сечении ( $x=0,5$ ) при наличии только тепловой конвекции ( $Gr=10^5$ ) для двух моментов времени ( $t=2$  и  $t=4$ ).

Как показывают результаты численных расчетов, при  $Gr > 10^3$  тепловая конвекция может интенсифицировать транспорт компонент реакции  $C_1$  и  $C_2$ . Интенсивность транспортировки компонент реакции при наличии только тепловой конвекции в данной задаче зависит от величины тепловыделения и продолжительности химической реакции, а также от структуры конвекции. Структура конвективного перемешивания может быть одновихревой и многовихревой. Таким образом, образование многовихревых структур может замедлять транспорт компонент реакции друг к другу. В связи с этим важно отметить, что поля концентраций при больших значениях числа Грасгофа  $Gr > 10^5$  и при больших временах ( $t > 1$ ) изменяются во времени и в пространстве сложным образом, в отличие от диффузионного режима.

### 3.3. Концентрационная конвекция

В этом разделе рассмотрим случай концентрационной конвекции без учета тепловой конвекции ( $Gr = 0$ ). В отличие от тепловой конвекции концентрационная конвекция возникает сразу же после открытия шторок "1" и "2" и поступления в реактор компонент  $C_1$  и  $C_2$ . Возникновение конвекции (градиента плотности отличного от нуля) может быть вызвано изменением концентрации, как одного из компонент, так одновременным изменением концентрации обоих компонент. Другими словами, в данной задаче может быть два генератора концентрационной конвекции. Интенсивность концентрационной конвекции определяется величинами концентрационных чисел Грасгофа  $Gr_{1C}$  и  $Gr_{2C}$ , значения которых в общем случае не совпадают.

В случае, когда границы реактора с участками поступления компонент  $C_1$  и  $C_2$  ("1" и "2") расположены не перпендикулярно вектору силы тяжести (или главному вектору микро-перегрузки), концентрационная конвекция появляется при любом значении концентрационного числа Грасгофа, отличном от нуля. В космическом полете вектор микро-ускорений меняется, поэтому интенсивность конвекции будет отслеживать эти изменения.

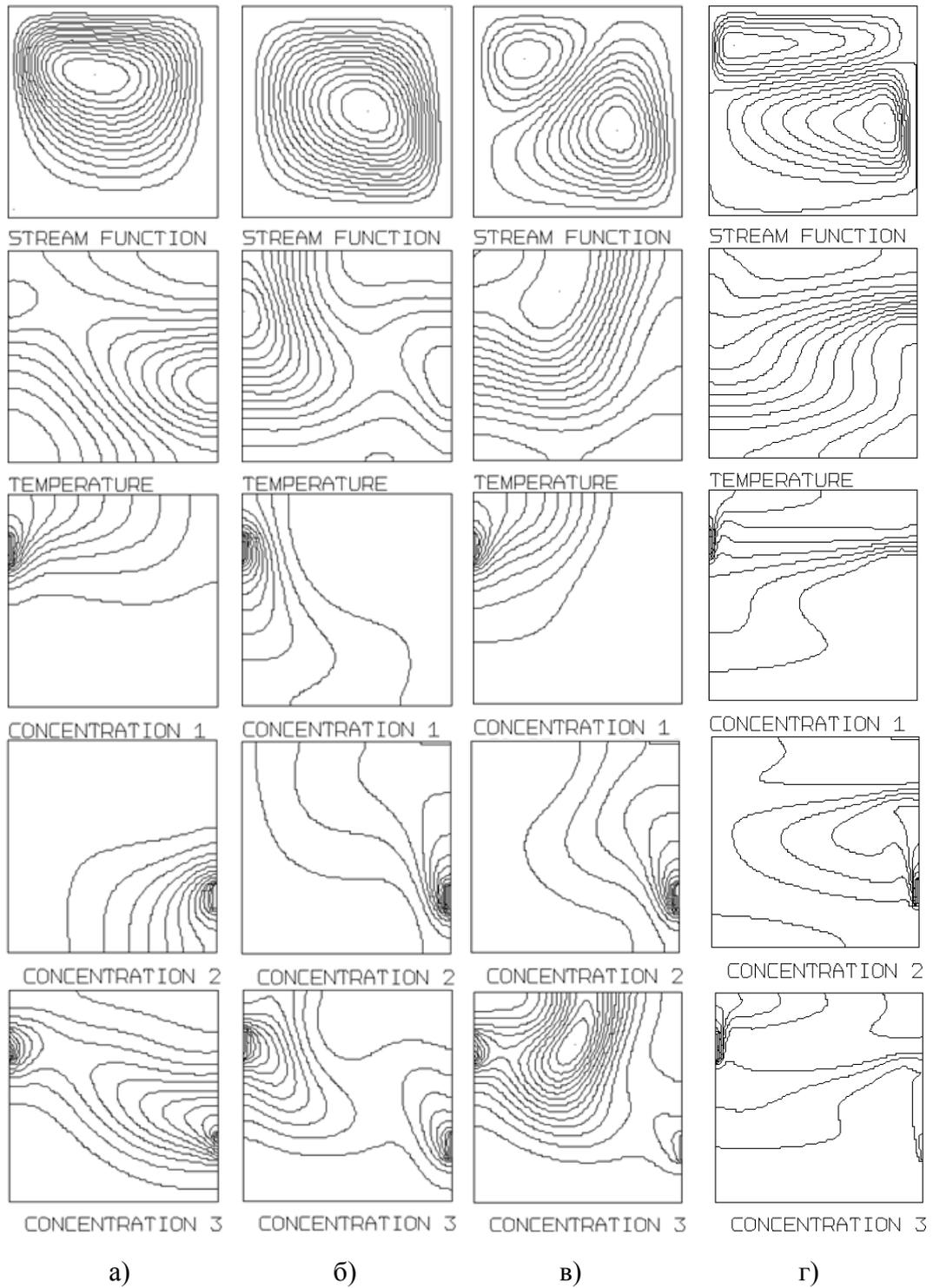


Рис. 6. Изолинии функции тока, изотермы и линии равных концентраций при концентрационной конвекции (а)  $Gr_{1C}=10^3, Gr_{2C}=0$ , б)  $Gr_{1C}=0, Gr_{2C}=10^3$ , в)  $Gr_{1C}=10^3, Gr_{2C}=10^3$ , г)  $Gr_{1C}=10^5, Gr_{2C}=10^5$ ).

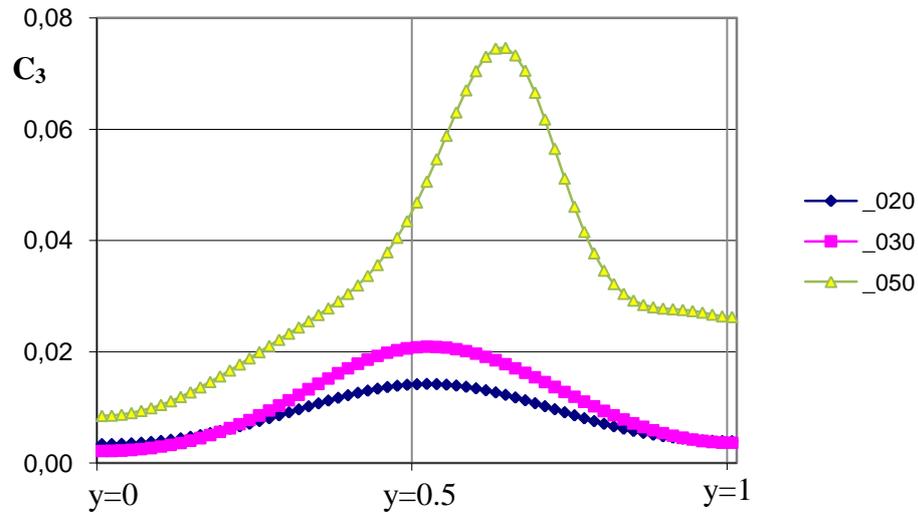


Рис. 7. Профили концентрации  $C_3$  в среднем вертикальном сечении ( $x=0.5$ ) для трех значений концентрационного числа Грасгофа  $Gr_{1C}=10^2, 10^3$  и  $10^5$

На рис.6 представлены изолинии функции тока и концентрационные поля для момента времени  $t=2$  для четырех случаев концентрационной конвекции: а)  $Gr_{1C}=10^3, Gr_{2C}=0$ , б)  $Gr_{1C}=0, Gr_{2C}=10^3$ , в)  $Gr_{1C}=10^3, Gr_{2C}=10^3$ , г)  $Gr_{1C}=10^5, Gr_{2C}=10^5$ . Когда величина одного из концентрационных чисел Грасгофа равна нулю, а величина другого не превышает  $10^5$  в области образуется одновихревое конвективное течение с направлением движения по часовой стрелке при  $Gr_{1C} \neq 0$  и  $Gr_{2C} = 0$ , и против часовой стрелке при  $Gr_{1C} = 0$  и  $Gr_{2C} \neq 0$ . С увеличением величины концентрационного числа Грасгофа поле концентрации, за счет наличия конвекции, стратифицируется по вертикали и вихревая структура конвективного течения стремится к горизонтальному расположению, в отличие от случая тепловой конвекции. При  $Gr_{1C} \neq 0$  и  $Gr_{2C} \neq 0$  вертикальное концентрационное расслоение усугубляется, что уменьшает

транспорт друг к другу компонент  $C_1$  и  $C_2$ , необходимых для химической реакции и образования фосфата кальция  $C_3$ .

На рисунках 7, 8 и 9 приводятся кривые для разных значений чисел Грасгофа, поэтому приняты следующие обозначения кривых  $_{knm}$  (либо  $var_{knm}$ ), что соответствует следующим значениям чисел Грасгофа:  $Gr=10^k$ ,  $Gr_{1C}=10^n$ ,  $Gr_{2C}=10^m$ . Например, профили концентрации  $C_3$  в среднем вертикальном сечении ( $x=0.5$ ) для трех значений концентрационного числа Грасгофа  $Gr_{1C}=10^2$ ,  $10^3$  и  $10^5$  представлены на рис. 7. Сравнение кривых рис.7 показывает, что с увеличением концентрационного числа Грасгофа интенсивность переноса реагентов увеличивается и, как следствие, увеличивается количество продукта  $C_3$

### 3.4. Термо-концентрационная конвекция

Рассмотрим общий случай, когда присутствуют одновременно тепловая и концентрационная конвекция. Данный случай конвективного течения в литературе иногда называют двойной диффузией, изучению которой посвящено много работ, например, конвективному перемешиванию морской воды. Одновременное наличие тепловой и концентрационной конвекции интенсифицирует конвективное течение и в земных условиях увеличивает стратификацию примеси в растворе вследствие образования многовихревого слоистого характера конвективного течения. При конвективном перемешивании возможно наличие слоистых конвективных структур, усугубляющих расслоение компонент в объеме реактора и затрудняющих перенос компонент

реакции друг к другу из-за многовихревой структуры течения, например, как на рис.10.

На рис. 8 показаны профили концентрации  $C_3$  в среднем вертикальном сечении ( $x=0.5$ ) для термо-концентрационной конвекции, когда присутствует тепловая и концентрационная конвекция, вызванная неоднородностью только одной из компонент, т.е. либо  $Gr=10^5$ ,  $Gr_{2C}=10^3$  либо  $Gr=10^5$   $Gr_{1C}=10^3$ . В сравнении со случаем только тепловой конвекции (рис.7), показывает, что учет концентрационной конвекции изменяет распределение  $C_3$ .

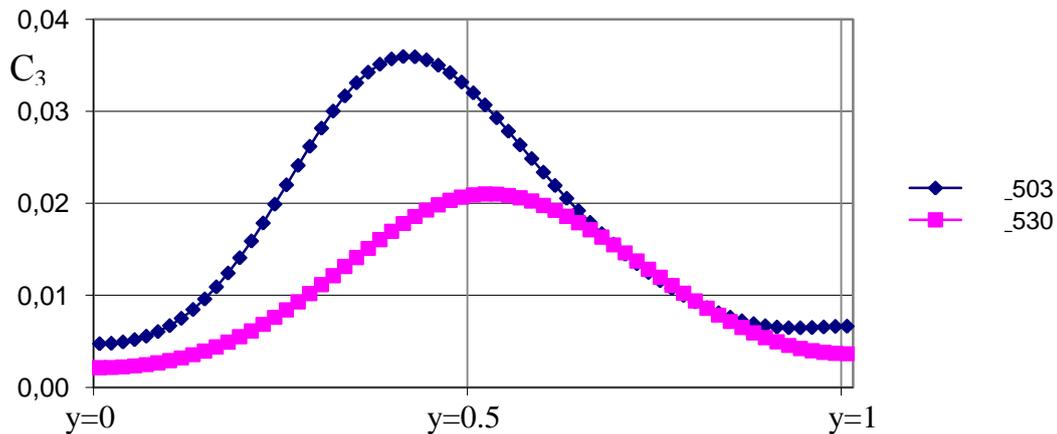


Рис. 8 Профили концентрации  $C_3$  в среднем вертикальном сечении ( $x=0.5$ ) для термо-концентрационной конвекции ( $Gr=10^5$ ,  $Gr_{2C}=10^3$  и  $Gr=10^5$   $Gr_{1C}=10^3$ )

Структура течения, поля температур и распределения полей концентраций для термо-концентрационной конвекции для случаев наличия неоднородностей обеих компонент ( $C_1$  и  $C_2$ ) представлены на рис.9. На рис.9 изображены изолинии функции тока, изотермы и линии равных концентраций при термо-концентрационной конвекции для двух вариантов расчета: слева  $Gr=10^5$ ,  $Gr_{1C}=10^3$ ,  $Gr_{2C}=10^3$ , справа  $Gr=10^7$ ,  $Gr_{1C}=10^5$ ,  $Gr_{2C}=10^5$ .

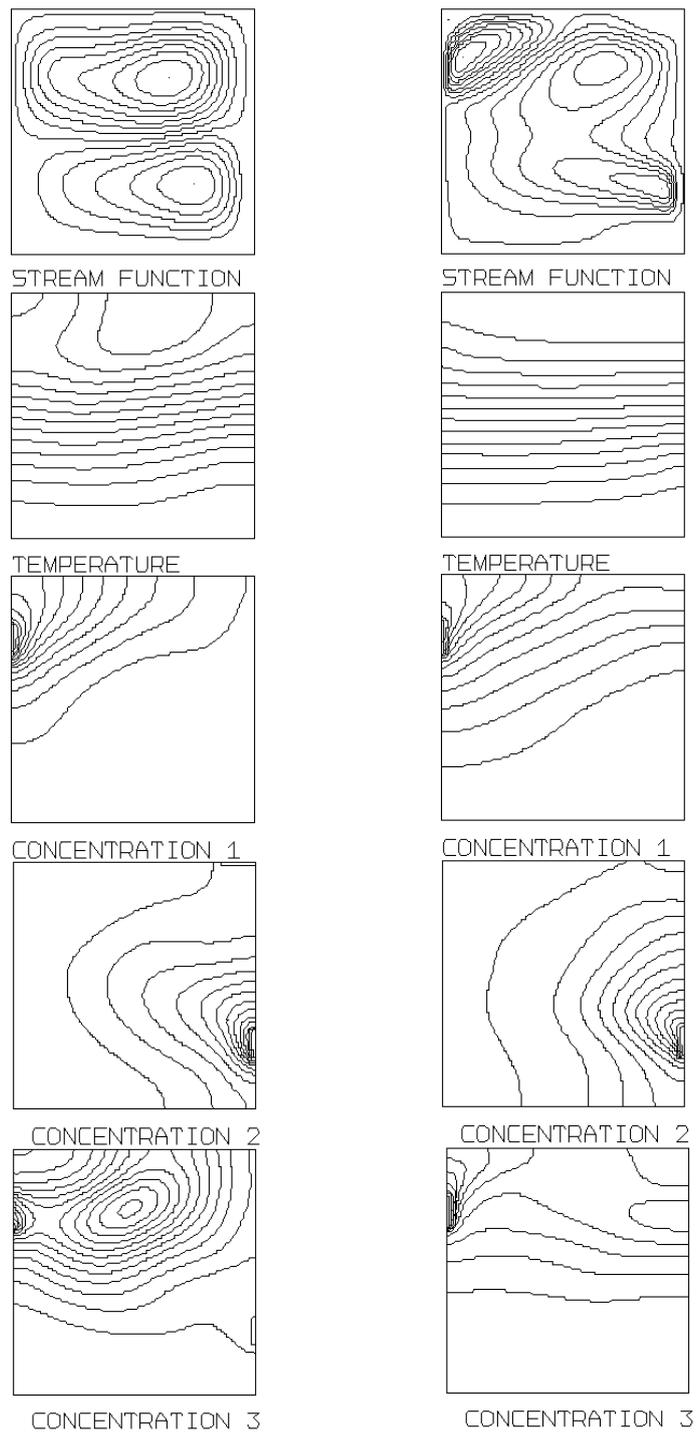


Рис. 9. Изолинии функции тока, изотермы и линии равных концентраций при термо-концентрационной конвекции

(слева  $Gr=10^5$ ,  $Gr_{1C}=10^3$ ,  $Gr_{2C}=10^3$ , справа  $Gr=10^7$ ,  $Gr_{1C}=10^5$ ,  $Gr_{2C}=10^5$ ).

На рис. 10 показан итоговый график с профилями концентрации  $C_3$  в среднем вертикальном сечении ( $x=0.5$ ) для разных комбинаций тепловой, концентрационной и термо-концентрационной конвекции. Зависимости на рис. 10 показывают разнообразие распределения фосфата кальция  $C_3$  в зависимости от гравитационных условий для момента времени  $t=2$ . Процесс кристаллизации происходит дольше и поэтому влияние конвекции может быть еще больше.

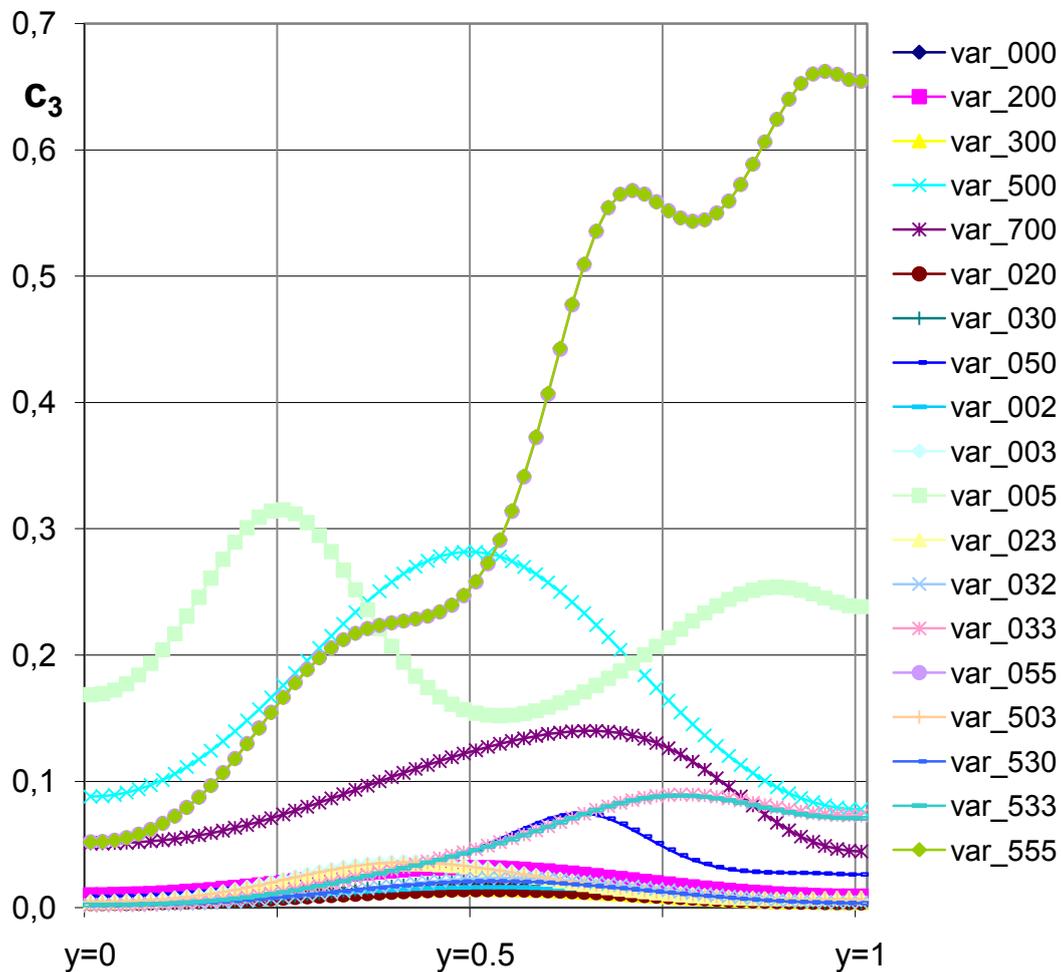


Рис. 10. Профили концентрации  $C_3$  в среднем вертикальном сечении ( $x=0.5$ ) для разных значений числа Грасгофа

## **Выводы**

Указаны и проиллюстрированы возможные механизмы перемешивания, имеющие место в экспериментах при выращивании фосфата кальция на Земле и в условиях микрогравитации: диффузия; тепловая конвекция, вызванная выделением скрытой теплоты кристаллизации; концентрационная конвекция, вызванные наличием градиентов плотности компонентов; термо-концентрационная конвекция. Результаты численного моделирования указанных конвективных явлений переноса при кристаллизации фосфата кальция из раствора показали характер переноса компонент реакции и динамику образования фосфата кальция.

Показано, что времена транспортировки при конвективном перемешивании меньше, чем при диффузии, но скорость и масса образования фосфата кальция зависит не только от времени и интенсивности конвекции, но и от структуры конвективного перемешивания.

Показано, что при конвективном перемешивании возможно наличие слоистых конвективных структур, усугубляющих расслоение компонент в объеме реактора и затрудняющих перенос компонент реакции друг к другу из-за многовихревой структуры конвективного течения раствора.

## **Благодарность**

Автор благодарен профессору Института кристаллизации РАН Е.И. Суворовой за полезные замечания, советы и консультации по условиям проведения и результатам земных и космических экспериментов [1,2].

## Литература

1. Lundager Madsen H.E., Christensson F., Polyak L.E., Suvorova E.I., Kliya M.O., Chernov A.A. Calcium Phosphate Crystallization Under Terrestrial and Microgravity Conditions. *J.Crystal Growth* 152 (1995) 191-202.
2. Lundager Madsen H.E., Christensson F., Chernov A.A., Polyak L.E., Suvorova E.I. Crystallization of Calcium Phosphate in Microgravity. *Adv.Space Res.* 16 (1995) 65-68.
3. Suvorova E.I., Christensson F., Lundager Madsen H.E., Chernov A.A. Terrestrial and Space-grown HAP and OCP Crystals: Effect of Growth Conditions on Perfections and Morphology. *J.Crystal Growth* 186 (1998) 262-274.
4. Полежаев В.И., Белло М.С., Вerezуб Н.А., Дубовик К.Г., Лебедев А.П., Никитин С.А., Павловский Д.С., Федюшкин А.И. Конвективные процессы в невесомости. - М.: Наука, 1991, 240с.
5. А.И. Федюшкин. Исследование матричного метода решения уравнений конвекции. Комплекс программ «МАРЕНА». Препринт ИПМ АН СССР, № 471, Москва, 1990, 32с.
6. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. — М.: Мир, 2000. 176 с.

**Федюшкин Алексей Иванович,**

**ВЛИЯНИЕ ГРАВИТАЦИИ НА МАССОПЕРЕНОС ПРИ  
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ  
В ТЕРМОСТАТИРОВАННЫХ УСЛОВИЯХ**



Подписано к печати 19.01.2015

Заказ № 1–2015

Тираж 30 экз.

---

Отпечатано в Федеральном Государственном Бюджетном Учреждении науки  
Институте проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН  
119526, Москва, пр-т Вернадского, 101, корп.1