

研究论文

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20181523

喷雾干燥颗粒表面形貌形成过程粗粒化模拟

尚良超, 陈晓东, 肖杰

(苏州大学材料与化学化工学部, 化工与环境工程学院, 中澳乳品未来技术联合研究中心, 江苏 苏州 215123)

摘要: 喷雾干燥制粒有着广泛的应用。颗粒表面形貌的调控对提升颗粒品质起到至关重要的作用。本研究旨在建立分子尺度粗粒化模型, 描述蒸发诱导下溶质的自组装行为, 预测不同干燥条件下表面形貌的演变过程。文中建立的粗粒化网格 Monte Carlo 模型可以处理球形固体溶质, 并充分考虑各物质之间相互作用及相变过程。开发的分析方法可以定量蒸发过程中液体残留率、颗粒分布与组装形貌。通过初步的二维系统模拟可以发现, 溶剂不断蒸发过程中溶质逐渐移动, 形成各种自组装结构。溶剂化学势越小, 液体残留率越低。随着初始溶质浓度升高, 最终溶质组装形貌从点状变为网状结构。不同的物质间相互作用也会导致紧密或松散的溶质分布。

关键词: Monte Carlo 模拟; 粉体; 喷雾干燥; 表面形貌; 蒸发; 自组装

中图分类号: TQ 02

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2019) 06-2153-11

Coarse-grained simulation of surface morphology formation for spray dried particles

SHANG Liangchao, CHEN Xiao Dong, XIAO Jie

(China-Australia Joint Research Center in Future Dairy Manufacturing, School of Chemical and Environmental Engineering, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

Abstract: Spray drying for powder production has a wide range of applications. On-aim control of surface morphology of spray dried particles is critical for achieving improved powder quality. This work aims at a molecular scale coarse-grained model that can characterize evaporation induced self-assembly of solute during the drying process. Thus, surface morphology evolution under different drying conditions can be predicted. The lattice Monte Carlo model developed in this work can take care of spherical shaped solute molecules and comprehensive interactions between species in the system. The analysis method is capable of quantifying solvent residue and solute distribution as well as its assembly structure. The simulations carried out in 2D show that different assembly structures can be formed under investigated conditions. The decrease of solvent chemical potential energy leads to the decreased solvent residual ratio. With the increase of initial solute concentration, the final assembly pattern changes from disk-shape to net-shape. Furthermore, assembly patterns can be tailored through manipulating interactions between species in the system.

Key words: Monte Carlo simulation; powders; spray drying; surface morphology; evaporation; self-assembly

收稿日期: 2018-12-27 修回日期: 2019-03-12

通信作者: 肖杰(1980—), 男, 博士, 教授, jie.xiao@suda.edu.cn

第一作者: 尚良超(1994—), 男, 硕士研究生, lcshang@stu.suda.edu.cn

基金项目: 江苏省自然科学基金优秀青年基金项目(BK20170062); 国家重点研发计划项目(2016YFE0101200); 国家自然科学基金青年项目(21406148); 江苏双创计划项目; 江苏特聘教授计划项目; 江苏优势学科 PAPP

引用本文: 尚良超, 陈晓东, 肖杰. 喷雾干燥颗粒表面形貌形成过程粗粒化模拟[J]. 化工学报, 2019, 70(6): 2153–2163

Citation: SHANG Liangchao, CHEN Xiao Dong, XIAO Jie. Coarse-grained simulation of surface morphology formation for spray dried particles[J]. CIESC Journal, 2019, 70(6): 2153–2163

引 言

喷雾干燥技术是将液体干燥成固体颗粒的重要手段^[1]。经喷雾干燥生产出来的固体颗粒方便运输、拥有高比表面积与复杂的孔道结构,使其在食品、药品、催化剂等领域中广泛应用^[2-6]。在喷雾干燥过程中,经过雾化的小液滴与外界热空气接触,溶剂受热逐渐蒸发,溶质在体积不断缩小的液滴中不断运动,形成具有不同性质、丰富多样的颗粒产品^[7-9]。在生产过程中,干燥塔塔壁可能会粘上表面黏度很大的颗粒,这些颗粒不容易去除,影响干燥产率与产品品质^[10]。在干燥结束时,由于平衡水分与结合水分的存在,颗粒表面可能并非完全干燥,影响颗粒表面的黏度。在应用过程中,颗粒复溶、改性、焙烧、催化等过程同样与表面组成及形貌密切相关^[11]。

然而研究颗粒表面的形貌并非易事,液滴表面溶质在扩散效应与表面张力的作用下发生自组装机行为,最终干燥后颗粒表面的组成及微观结构与颗粒内部有较大差异^[5,12-13]。从实验分析角度来说,X射线光电子能谱分析(XPS)可以通过测量表面的元素组成从而推断表面各物质的组成^[10],高精度的透射电子显微镜(TEM)照片可以观察到表面形貌^[11,14]。然而,对于一些包含大分子物质的多组分颗粒而言,大分子物质分子尺寸超过XPS的探测范围,导致测量结果并不能准确反映颗粒表面的真实情况^[15]。与此同时,这两种观测手段都不能对颗粒表面形成过程进行动态观测。从计算模拟的角度看,在宏观连续模型中,有集总参数方法^[16-19]与分布参数方法^[13,20-23]。Chen等^[10,13,15,24]研究了多组分液滴干燥过程中各物质的浓度变化,并通过假设颗粒表面微观结构的存在状态,提出连续扩散模型,讨论了不同大小的溶质颗粒在颗粒表面的组成情况。需要指出的是对颗粒表面形貌的研究已经深入到分子团簇的尺度,已经不符合“连续假说”。微观尺度上粒子化的分子动力学模拟面临模拟系统时间尺度、空间尺度过小,计算速度慢等问题,从而难以模拟整个蒸发过程中颗粒表面形貌的变化^[25-27]。因此寻找比较合适的空间尺度模拟成为很重要的一步。

前人利用粗粒化 Monte Carlo 模型研究了纳米颗粒在平面、三维空间的自组装过程与双组分溶质的自组装过程^[28-32]。粗粒化 Monte Carlo 模型简化了分子结构、物质运动与相变过程,为研究蒸发过程

中颗粒表面形貌提供了新的思路^[33-34]。在以上的粗粒化模型中,固体溶质分子用正方形的一组网格代替,减少了计算量。但与此同时,也忽略了不规则分子之间接触时存在的空隙。本文在粗粒化 Monte Carlo 模型基础上,用一组网格形成“圆形区域”近似球形分子,以定量分析干燥过程中溶剂残留率与固体溶质分布。

1 模拟与定量分析方法

1.1 模拟方法

本文建立了蒸发过程粗粒化网格 Monte Carlo 模型。图 1 给出了建立的二维网格体系中的一小部分。Rabani 等^[28]提出的蒸发过程中固体溶质自组装机模型,用多个网格组成的规则正方形代表一个溶质分子/纳米颗粒。本文为了更为准确地描述溶质分子形状,用多个网格构建的圆形粗粒化粒子(coarse-grained bead)代表溶质分子。不同样式的网格代表不同的粒子。如图 1 所示,黑色代表固体溶质粒子(后文中简称为固体),灰色代表液体溶剂粒子(后文中简称为液体),白色代表溶剂气体粒子(后文中简称为气体)。以下为方便叙述,将以数字代表不同物质:0 代表溶剂蒸气,1 代表溶剂液体,2 代表固体溶质。一个代表液体溶剂粒子或溶剂气体粒子的网格里边包含的溶剂或溶剂蒸气分子并不一定只有一个,而一个溶质分子可能需要多个网格来满足相关物质的尺寸大小。对图 1 而言,固体(I、II、III)的直径(D)为 19,溶剂气体与溶剂液体的直径为 1。

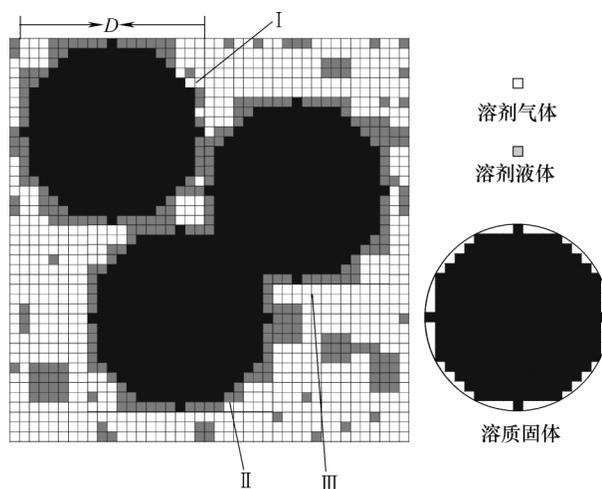


图 1 粗粒化 Monte Carlo 模型

Fig.1 Coarse-grained Monte Carlo model

模拟过程主要步骤如下。

(1)生成网格矩阵,随机初始化固体溶质、液体分布。

(2)模拟过程可以分为溶剂蒸发与溶质移动这两个相对独立过程。假设发生一次溶剂蒸发的同时尝试 S_{move} 次所有固体的移动。则在该模型中,在具体某个Monte Carlo步骤内,生成一个0~1之间的随机数。若该随机数小于 $1/(1+S_{move})$,则进行蒸发过程。否则进行溶质移动过程^[34]。

(3)如果发生溶质移动过程,则对所有溶质尝试移动。如果发生溶剂蒸发过程,则对所有溶剂与溶剂蒸气尝试进行气-液相互转化。

(4)对步骤(2)与步骤(3)重复 MC_{step} 次。

为了用有限的系统模拟近乎无限的颗粒表面,系统的四条边为周期性边界,如当溶质从下方移出系统时,溶质会在系统的上方出现。可以看出,该模型主要包含气液的相互转化与固体的移动过程,下面将对这两个过程进行描述。

气-液相互转化:气-液相互转化包含液体转化成气体与气体转化成液体,二者均服从Monte Carlo概率[式(1)]。

$$p_{acc} = \min \left\{ 1, \exp \left(- \frac{\Delta H}{k_B T} \right) \right\} \quad (1)$$

式中, p_{acc} 是气液转变的概率; ΔH 是气液转变前后的能量变化, J ; k_B 是 Boltzmann 常数, J/K ; T 是温度, K 。Monte Carlo 概率与气液转变前后的系统能量变化相关。系统能量则由式(2)给出

$$H = - \frac{1}{2} \sum_{\langle ij \rangle} \varepsilon_{ij} - \sum_i \mu_i \quad (2)$$

式中, ε_{ij} 是相邻网格中物质之间的相互作用, J ; μ_i 是网格中物质的化学势, J 。

溶质移动:与气-液相互转化类似,溶质移动同样需要遵循Monte Carlo概率与系统的能量计算公式。与此同时,还需要遵循溶质的移动规则,溶质尝试移动的一侧必须全是溶剂。对图1中颗粒I而言,它可以向左移动,但由于右侧有气体存在,无法向右移动。

1.2 定量分析方法

为了分析蒸发与形貌变化过程,Rabani等^[28]利用固体颗粒生长大小的特征长度来定量固体的聚集程度,并探索了固体的聚集程度与Monte Carlo时间的关系。但这种方法并不适用于网状等复杂的结构形貌。另外,经过喷雾干燥产生的颗粒可能会

有残留的溶剂,这些溶剂会使产品更加湿润,容易受潮结块,影响产品性质。为了降低产品中溶剂含量,通常会有后处理过程,如流化床干燥等。当然,如果颗粒中溶剂含量很低,也可以不需要后处理过程。因此,颗粒表面液体残留率应该成为衡量干燥过程的重要指标。此外,在颗粒中固体与其他物质的接触情况也是重要的指标。如果颗粒中固体与固体排列过于松散,在外力作用下有可能引起颗粒骨架的坍塌,在溶解过程中则可能加快颗粒的溶解。相反,如果颗粒中固体与固体排列紧密,可以保持较好的颗粒结构,但在溶解过程中则可能影响颗粒的溶解速率。

为了体现以上指标,定义以下参数:液体残留率($\chi, \%$)、固体-液体边界含量($\varphi_{2,1}, \%$)、固体-固体边界含量($\varphi_{2,2}, \%$)、颗粒的团聚比例($\eta, \%$)。参数的下角标表示不同的物质。

$$\chi = \frac{V_1}{N_1} \times 100\% \quad (3)$$

$$\varphi_{2,1} = \frac{B_{2,1}}{I_2} \times 100\% \quad (4)$$

$$\varphi_{2,2} = \frac{B_{2,2}}{I_2} \times 100\% \quad (5)$$

$$\eta = \left(1 - \frac{A}{N_2} \right) \times 100\% \quad (6)$$

式中, V_1 是系统剩余液体量; N_1 是液体的初始

表1 不同干燥条件下的模型参数

Table 1 Model parameters under different drying conditions

Case	D	C	$\mu_i/k_B T$	$\varepsilon_{2,1}/k_B T$	$\varepsilon_{2,2}/k_B T$
base case	19	40%	-4.2	3	3.5
1	9	40%	-4.2	3	3.5
2	29	40%	-4.2	3	3.5
3	39	40%	-4.2	3	3.5
4	19	10%	-4.2	3	3.5
5	19	20%	-4.2	3	3.5
6	19	30%	-4.2	3	3.5
7	19	40%	-4.1	3	3.5
8	19	40%	-4.3	3	3.5
9	19	40%	-4.4	3	3.5
10	19	40%	-4.2	1	3.5
11	19	40%	-4.2	2	3.5
12	19	40%	-4.2	4	3.5
13	19	40%	-4.2	3	2.5
14	19	40%	-4.2	3	3
15	19	40%	-4.2	3	4

量; $B_{2,1}$ 是固体-液体边界的数量; I_2 是固体总的边界量; $B_{2,2}$ 是固体-固体边界量。一个颗粒团聚体由多个边界接触的颗粒构成。如图1所示,固体颗粒II与III通过边界接触彼此连接,形成一个颗粒团聚体。 N_2 为固体颗粒的数目, A 为系统团聚体数目。当两个固体溶质相互接触时,固体-固体边界含量增多,颗粒的团聚比例升高。

2 模拟结果与讨论

在模拟过程中,气体与各物质的相互作用很弱,可以近似为0。固体不参与相变过程,其化学势可以认为是0。气体的化学势很小,也可以忽略不计。

研究 300×300 网格的正方形体系,终止时间(MC_{stop})为 10^6 , S_{move} 为 99。液体之间的相互作用($\epsilon_{1,1}$)

为 $2k_B T$,其余模拟参数见表1。

2.1 颗粒表面形貌形成过程

base case 的模拟结果如图2所示, $t=1$ 为系统的初始状态,整个体系被液体与固体占据,液体残留率为 100% [图3(a)]。固体在体系中随机分布,固体间无接触 [图3(d)], 固体团聚比例为 0 [图3(b)], 固体-液体的边界含量为 100% [图3(c)]。

在溶剂蒸发过程中 ($t \leq 10^4$), 液体蒸发, 系统开始出现溶剂蒸气, 液体残留率降低 [图3(a)]。溶质逐渐移动、聚集。在这一过程中, 固体团聚比例升

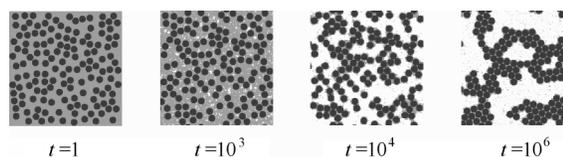


图2 表面形貌随蒸发过程的演变

Fig.2 Surface morphology evolution during drying

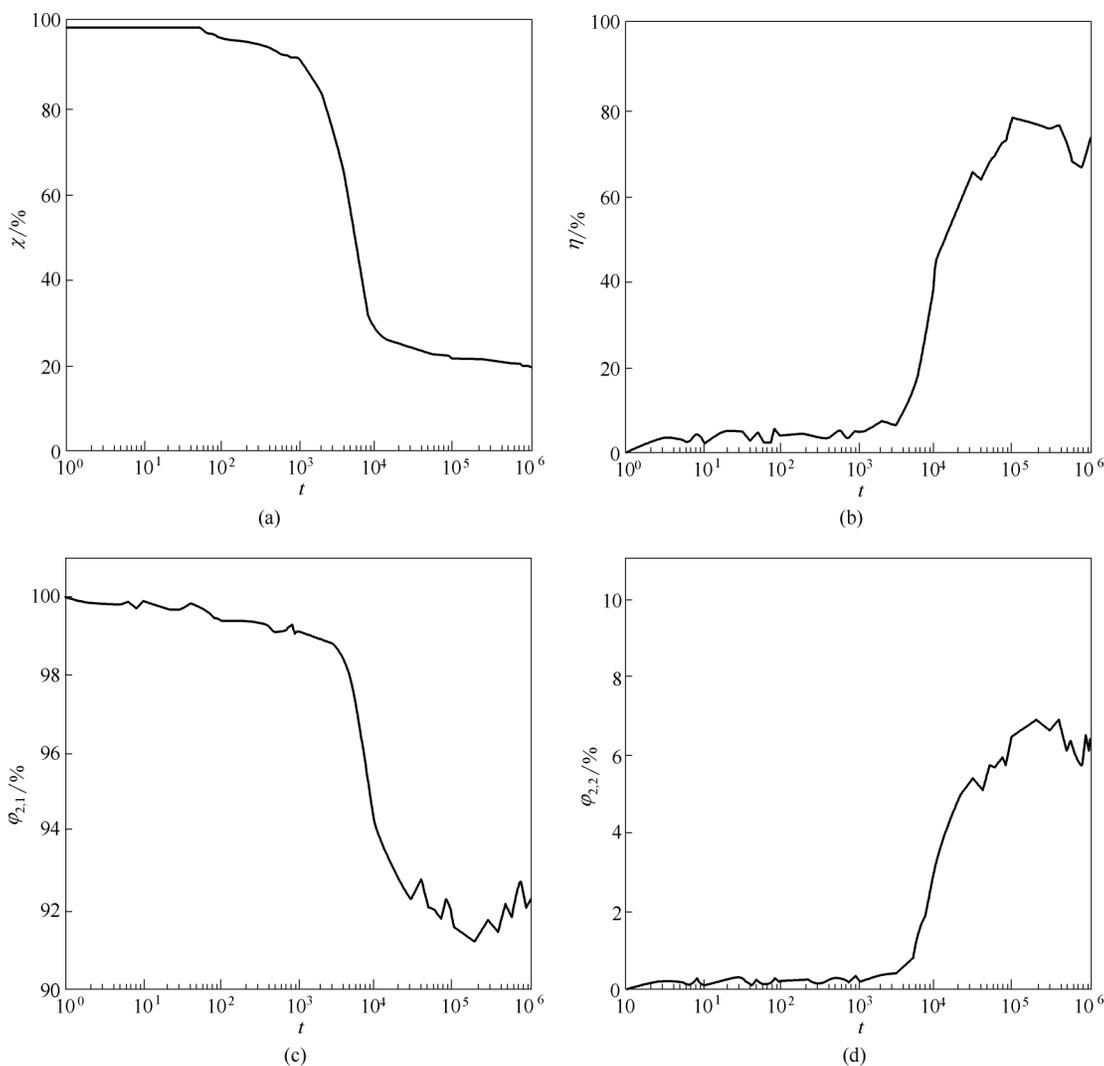


图3 液体蒸发与固体聚集状态随时间的演变

Fig.3 Evolution of solvent residue and solid aggregation

高,固体-液体边界含量显著降低[图3(c)],固体-固体边界含量明显升高[图3(d)],颗粒不断聚集,颗粒的团聚比例持续升高[图3(b)].

在随后的平衡稳定过程中($t > 10^4$),体系中液体残留率较低并逐渐趋于稳定[图3(a)].其颗粒团聚比例、固体-固体界面先升高再降低,固体-液体界面先降低再升高.此时,固体-液体与固体-固体的相互作用相差不大,固体在残留的液体中保持流动性.最终,当 $t = 10^6$ 时,体系中形成由固体颗粒团聚体形成的网状结构.

2.2 影响颗粒表面形貌的因素

本节研究了固体(溶质)大小、固体初始浓度、液体(溶剂)化学势、固体-液体相互作用与固体-固体相互作用对蒸发过程以及颗粒形貌的影响.

2.2.1 固体大小 随着固体直径的增大(case 1, base case, case 2, case 3),固体颗粒分布更加松散

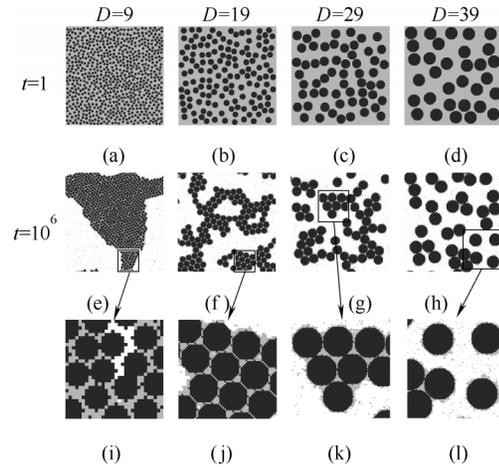


图4 固体大小对表面形貌的影响

Fig.4 Influence of solute size on surface morphology

(图4)。这一点符合实验上观察到的趋势,颗粒越大,蒸发后颗粒表面排列越疏松,颗粒之间空隙越大,甚至固体颗粒无法覆盖颗粒表面,颗粒表面出

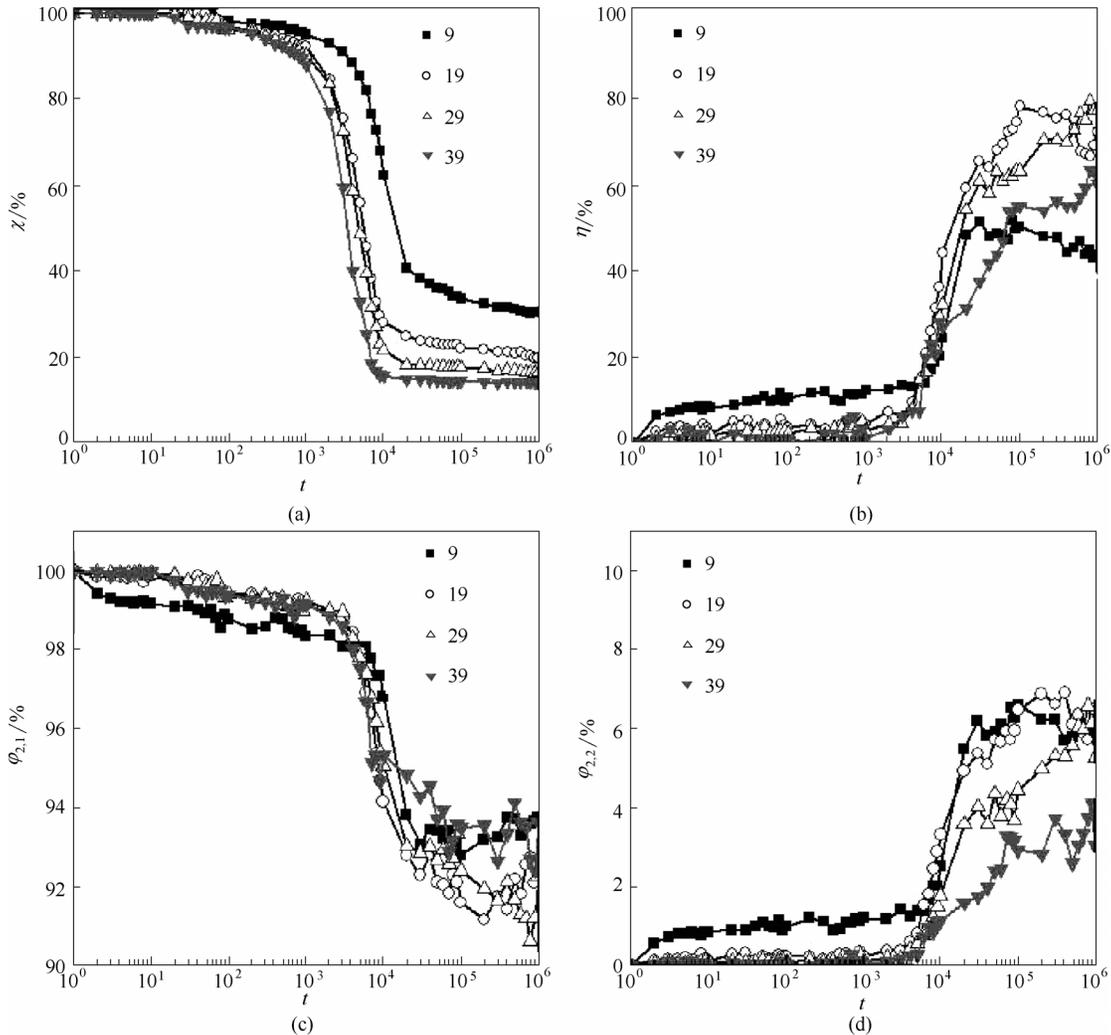


图5 固体大小对蒸发、固体聚集的影响

Fig.5 Influence of solute size on evaporation and solute aggregation

现明显的“空洞”^[11]。在蒸发过程中,不同大小的固体颗粒经历相似的过程,即溶剂蒸发-平衡稳定、固体聚集的过程[图 5(a)]。由于各物质之间的相互作用、液体化学势相同,其固体-液体边界含量经历相似的变化过程。从数值上看,模拟结束时固体-液体边界在 90%~94% 之间[图 5(c)],固体周围仍然覆盖大量的液体。随着固体直径的增大,固体数目减少,固体边界总量减少,导致固体周围的液体的总量减少,液体的残留率降低[图 5(a)]。与固体-液体边界含量逐渐降低相反,固体-固体边界含量在蒸发过程中不断升高,固体溶质不断聚集。在蒸发结束时,直径较小的固体(9, 19, 29),固体-固体边界含量并没有显著的差别[图 5(d)]。直径较大的固体(39),固体之间距离增大难以聚集[图 4(1)],其固体-固体边界比例略低。在蒸发过程中,颗粒的团

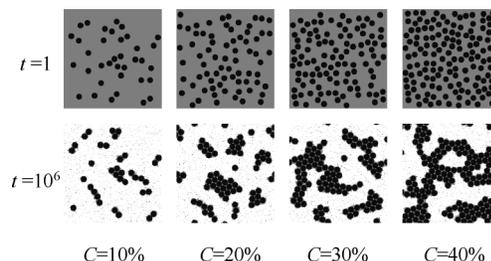


图 6 固体浓度对表面形貌的影响

Fig.6 Influence of solute concentration on surface morphology

聚比例呈上升趋势。当颗粒较小时(9, 19, 29),颗粒的团聚比例随颗粒半径的增大而增大。当颗粒较大时,颗粒的团聚比例同样因颗粒间距过大难以聚集而略小[图 5(b)]。

2.2.2 固体初始浓度 随着固体初始浓度的增大(case 4, case 5, case 6, base case),固体聚集的形貌会出现很大的差异。当初始浓度较低时,颗粒呈

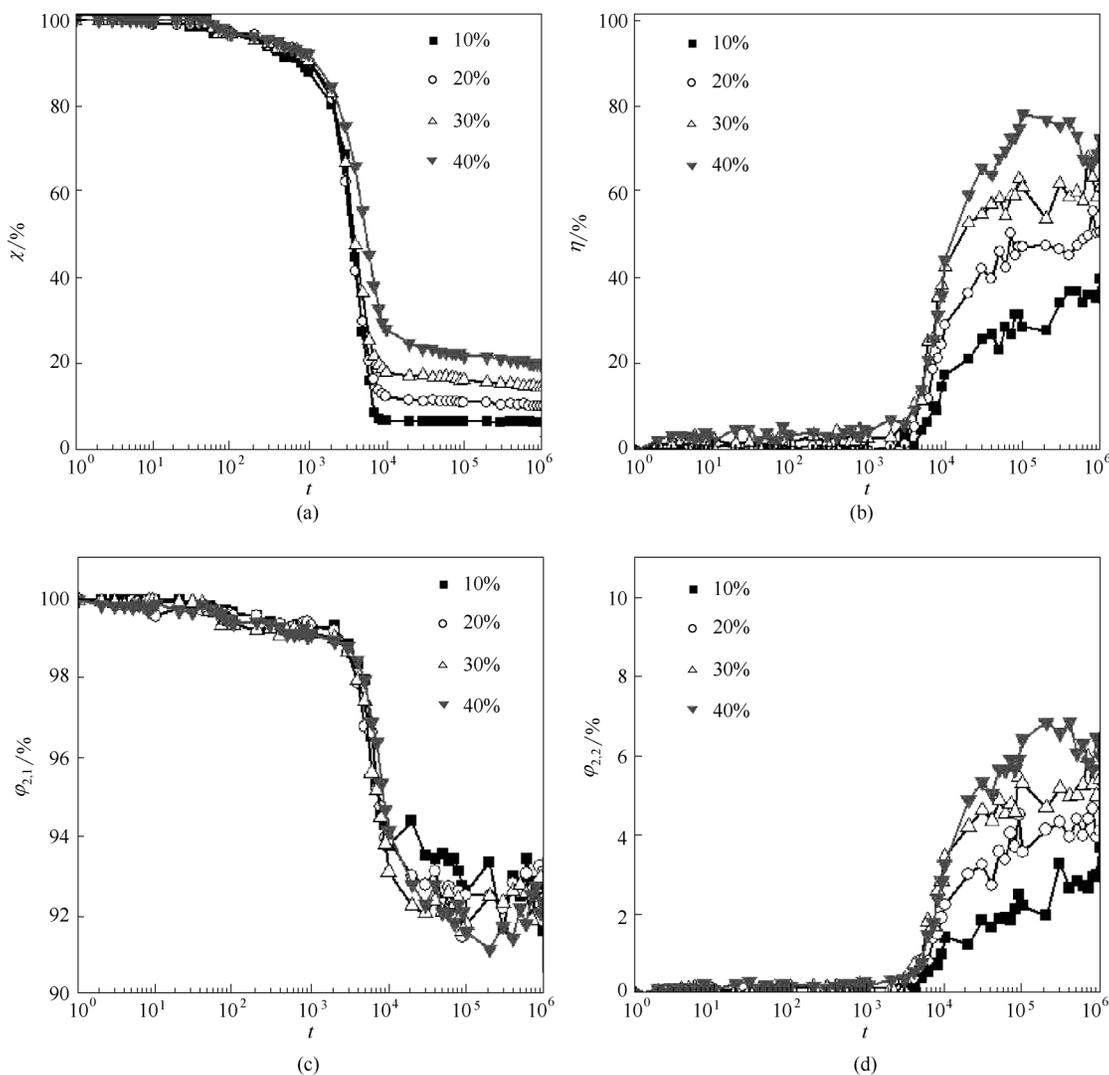


图 7 固体浓度对蒸发、固体聚集的影响

Fig.7 Influence of solute concentration on evaporation and solute aggregation

点、条带状分布。当初始浓度较高时,颗粒聚集成网状结构(图6)。尽管颗粒的形貌会出现很大的差异,但由于各物质间相互作用与液体化学势相同,它们的固体-液体边界含量几乎相同[图7(c)]。在蒸发过程中,固体颗粒周围围绕着液体。因此固体浓度越高,固体数目越多,周围的液体越多,液体残留率越高[图7(a)]。固体数目越多,固体的距离越近,固体颗粒更容易被其他固体颗粒围绕,固体与固体边界含量增多[图7(d)],固体的团聚比例升高[图7(b)]。

2.2.3 液体化学势 从整体看[图8(e)~(h)],随着液体化学势的降低(case 7, base case, case 8, case 9),固体从紧密聚集向松散聚集发展。但从细节上看[图8(i)~(l)],液体化学势增高,固体之间却几乎没有接触。

随着液体化学势的降低,液体更容易蒸发,液

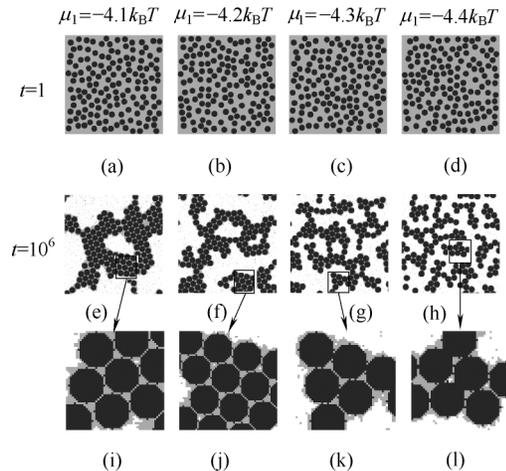


图8 液体化学势对表面形貌的影响

Fig.8 Influence of solvent chemical potential on surface morphology

体残留率越低[图9(a)],液体蒸发得越彻底。液体化学势越低,溶剂液体转变成溶剂蒸气的能量变化

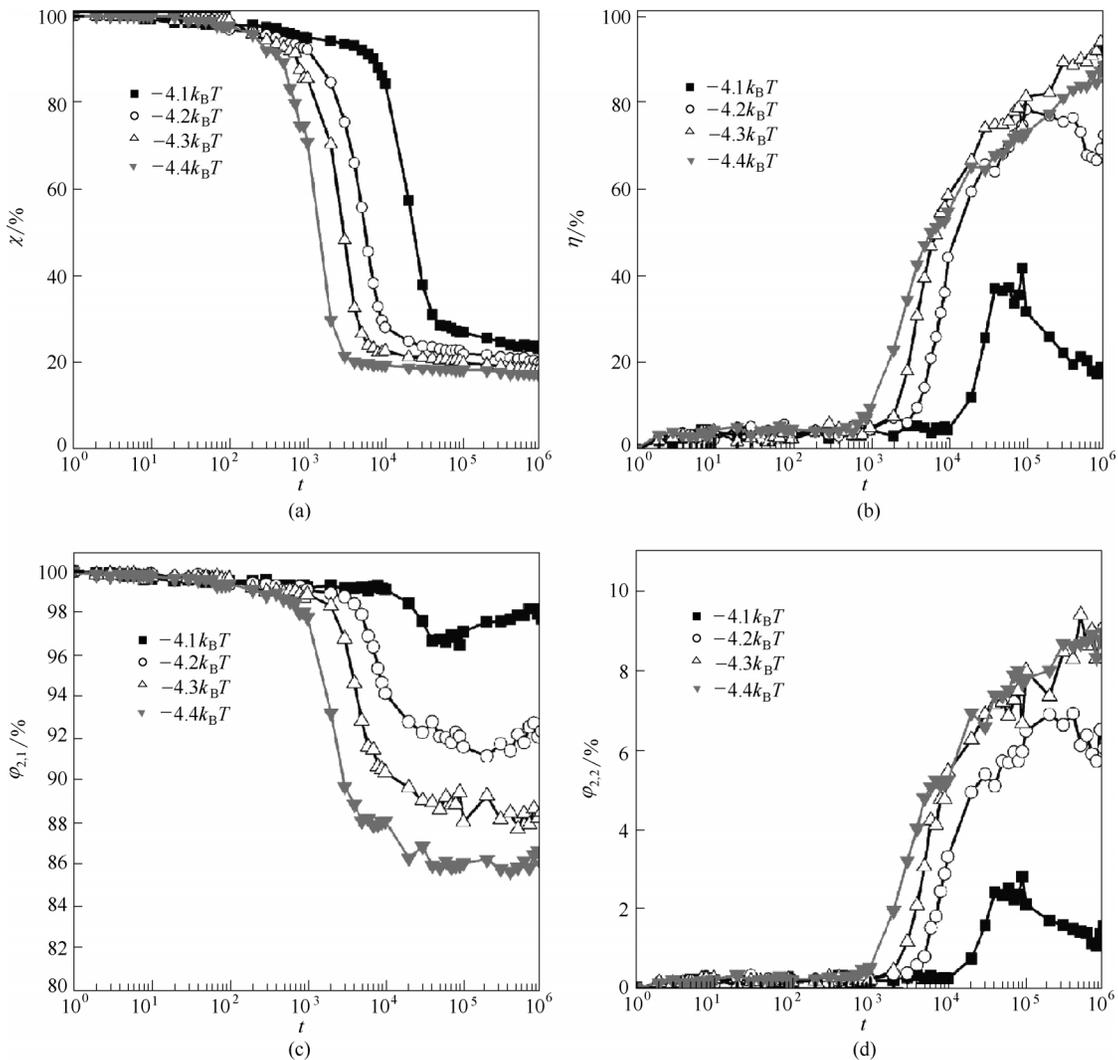


图9 液体化学势对蒸发、固体聚集的影响

Fig.9 Influence of solvent chemical potential on evaporation and solute aggregation

越小,溶剂液体转变成溶剂蒸气的概率越大。与之对应,溶剂蒸气转变成溶剂液体的能量变化越大,溶剂蒸气转变成溶剂液体概率越低。综合两方面影响,液体化学势越低,液体相对剩余含量越低,造成固体-液体边界含量越低[图 9(c)]。一方面,固体与固体更容易接触($-4.1k_B T, -4.2k_B T, -4.3k_B T$),固体与固体的边界含量越高[图 9(d)],颗粒团聚比例越高[图 9(b)]。另一方面,过低的液体化学势($-4.4k_B T$)使固体周围的液体蒸发成气体,影响颗粒的移动、聚集。固体与固体边界减少,颗粒团聚比例减少[图 9(b)、(d)]。

2.2.4 固体-液体相互作用 不同的固体-液体相互作用将会对颗粒聚集形貌产生很大影响。从整体上看,随着固体-液体相互作用的增大,颗粒呈现从松散分布到网状分布的趋势[图 10(e) ~ (h)]。随着固体-液体相互作用的增大(case 10, case 11,

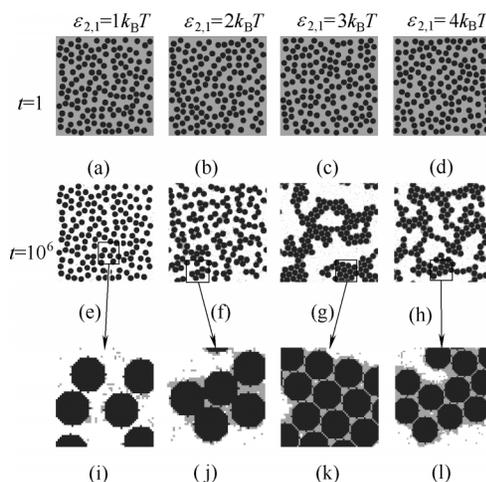


图 10 固-液相互作用对表面形貌的影响

Fig.10 Influence of solid-liquid interaction on surface morphology

base case, case 12), 固体与液体的边界含量升高[图 11(c)], 液体残留率升高[图 11(a)]。当固体-液体相

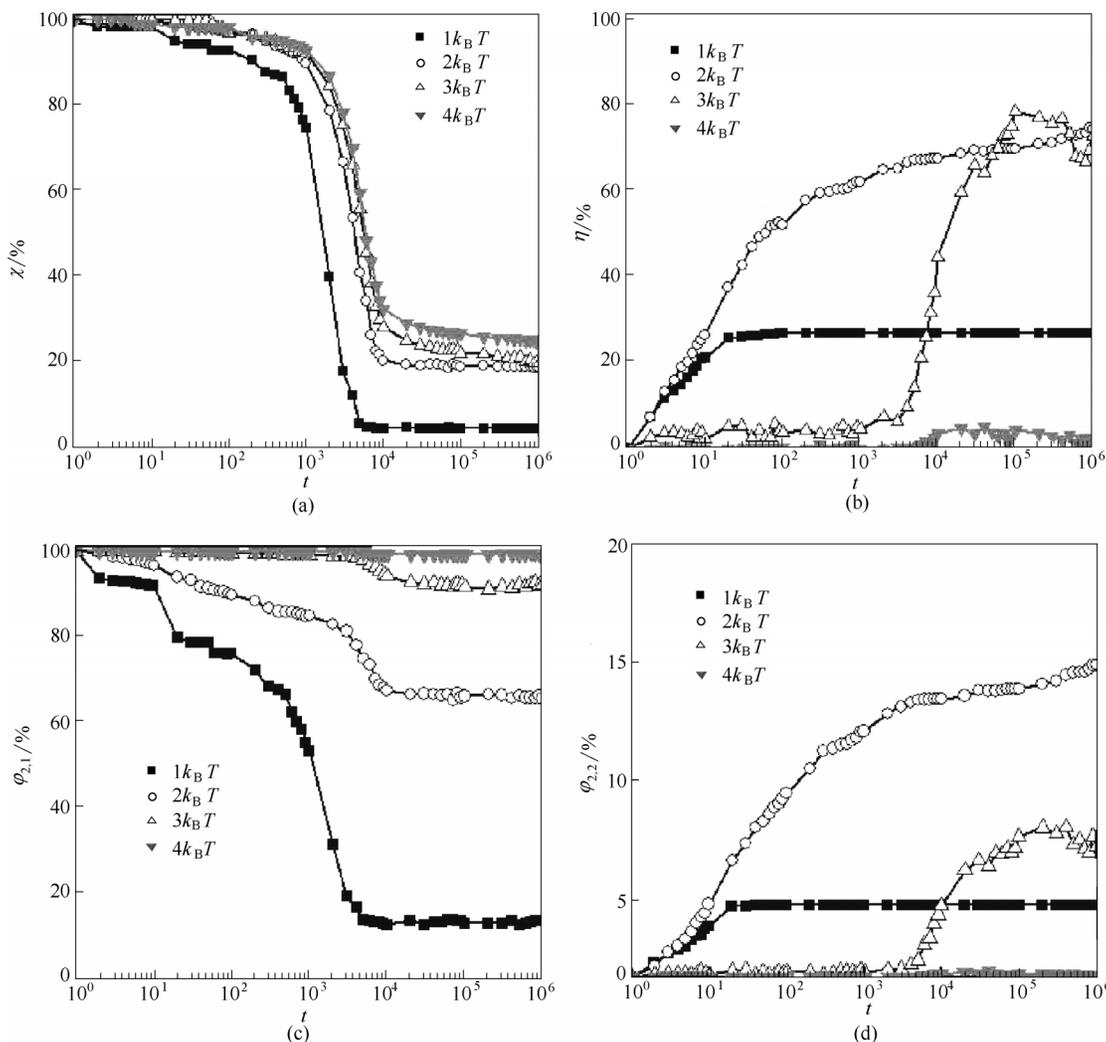


图 11 固-液相互作用对蒸发、固体聚集的影响

Fig.11 Influence of solid-liquid interaction on evaporation and solute aggregation

相互作用过低时($1k_B T$),固体周围的液体被蒸发,液体残留率几乎为0[图 11(a)],固体周围因缺乏液体环境而无法移动[图 10(i)]。固体-固体的边界含量与颗粒的团聚比例不再变化[图 11(b)、(d)]。当固体-液体相互作用稍高时($2k_B T$),固体-固体的相互作用大于固体-液体的相互作用。导致固体在相互聚集的同时难以与其相连的固体分离[图 10(f)、(j)]。当固体-液体相互作用过大时($4k_B T$),固体更倾向于游离在液体之中,不与其他固体聚集[图 10(h)、(l)],其固体团聚比例几乎为0[图 11(b)]。当固体-液体相互作用越高($2k_B T, 3k_B T, 4k_B T$),固体周围的液体越难蒸发,液体残留率越高[图 11(a)],固体-液体的边界含量升高[图 11(c)],固体-固体的边界含量降低[图 11(d)],颗粒的团聚比例越低[图 11(b)]。

2.2.5 固体-固体相互作用 从整体看,不同的固体-固体相互作用(case 13, case 14, base case, case

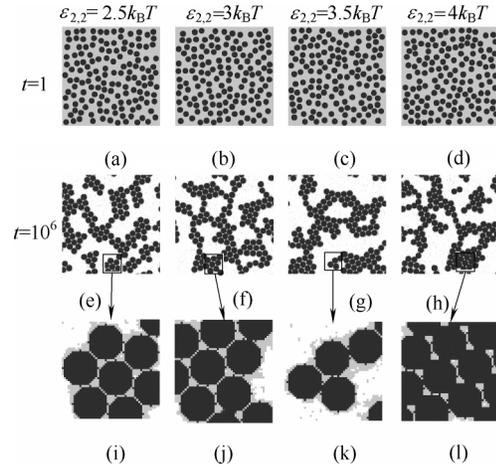


图 12 固-固相互作用对表面形貌的影响
Fig.12 Influence of solid-solid interaction on surface morphology

15)都将形成类似的颗粒聚集形态,但它们的边界组成结构有很大的差异。当 $\epsilon_{2,2} < \epsilon_{2,1}$ 时,固体周围为

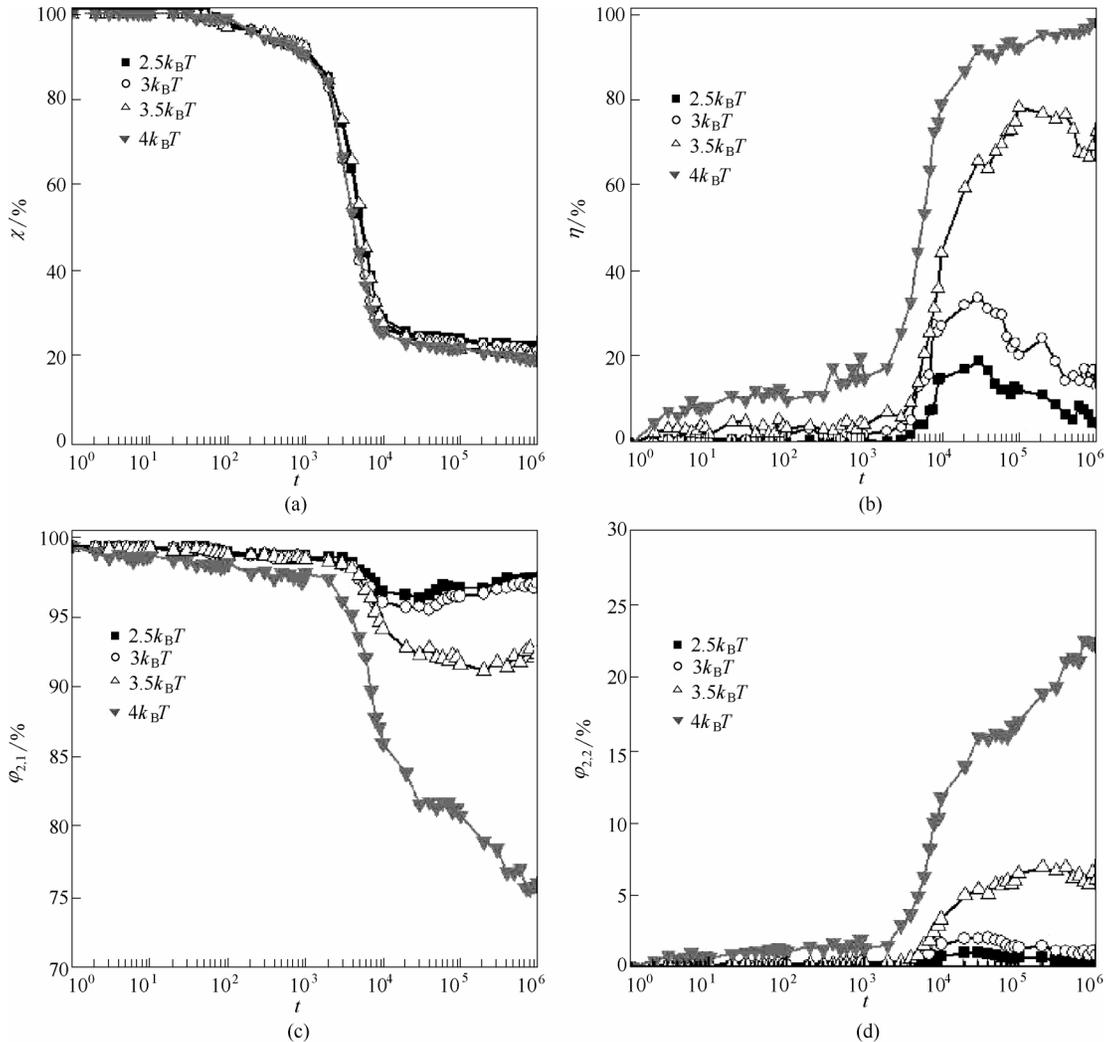


图 13 固-固相互作用对蒸发、固体聚集的影响
Fig.13 Influence of solid-solid interaction on evaporation and solute aggregation

液体,此时,尽管颗粒呈网络状结构,但固体并没有紧密连接[图 12(i)]。当 $\varepsilon_{2,2} > \varepsilon_{2,1}$ 时,固体周围为固体,固体颗粒紧密连接[图 12(1)]。随着固体-固体相互作用的增大($2.5k_b T, 3k_b T, 3.5k_b T, 4k_b T$),固体与固体的边界含量升高[图 13(d)],固体与液体的边界含量降低[图 13(c)],固体之间的聚集效应更加明显,颗粒的团聚比例升高[图 13(b)]。由于固体与液体的边界含量降低,液体残留率降低[图 13(a)]。当固体-固体相互作用过高时($4k_b T$),固体与固体结合得更紧密,失去了在残留溶剂中的流动性[图 12(h)、(1)],其颗粒团聚比例[图 13(b)]、固体-固体界面含量持续升高[图 13(d)],固体-液体界面含量持续降低[图 13(c)]。

3 结 论

本文研究了蒸发诱导下溶质分子的自组装,可为实现喷雾干燥过程中颗粒表面蒸发过程与形貌变化预测奠定基础。文中利用粗粒化网格 Monte Carlo 模型,用多个网格近似球形固体溶质分子,模拟了干燥过程中固体的大小、固体的初始浓度、液体的化学势、固体-液体相互作用、固体-固体相互作用对溶质自组装形貌、液体残留率、固体团聚比例及固体与其他物质的边界含量的影响,并得出以下结论。

(1) 固体在液体蒸发的过程中缓慢移动,逐步形成有规律的结构。固体聚集首先形成众多小的聚集区域,这些区域不断融合,形成大的聚集区域。尽管溶剂液体相对剩余含量已经接近平衡,但表面形貌还在不断变化。

(2) 固体的初始浓度显著改变表面的固体聚集形貌,增加初始固体浓度使得组装形貌从点状变为网络状结构。

(3) 液体化学势影响系统中液体的残留率与固体-液体的边界含量。液体化学势降低,液体残留率越低,固体-液体的边界含量越低。此时,造成两方面的影响。一方面,固体-固体边界含量升高,固体团聚比例升高。另一方面,固体周围的液体有可能被蒸发,固体无法移动,造成固体-固体边界含量降低,固体团聚比例降低。

(4) 固体-液体相互作用与固体-固体相互作用显著影响颗粒的聚集形态与颗粒团聚比例。当固体-固体相互作用小于固体-液体相互作用时,固体

排列较为松散。当固体-固体相互作用大于固体-液体相互作用时,固体与固体紧密连接,固体-固体边界含量升高,固体团聚比例升高。

尽管本文利用粗粒化 Monte Carlo 模型研究了蒸发诱导下溶质的自组装,但该模型仍然与实际情况有很大差距。实际上液滴通常是三维的,溶质也可能不止一种。在未来工作中,可以将此方法和实际体系(如蛋白质和乳糖双溶质体系)对应。实际体系中粗粒化粒子的各种参数(如物质间相互作用、粒子大小等)可以结合分子动力学方法,经过粗粒化处理得到。此外,接下来的工作还包括对三维模型、多组分模型与外界环境对蒸发过程影响的研究。当前的方法为三维模型的建构与体系能量的计算奠定了基础。

符 号 说 明

A	——颗粒团聚体数
B	——物质间边界的数量
C	——固体初始浓度, %
D	——固体颗粒直径
H	——体系能量, J
I	——物质边界总量
MC_{step}	——模拟终止时刻
N	——物质初始数量
p_{acc}	——气液转变与固体移动发生的概率
S_{move}	——一次溶剂蒸发过程伴随溶质移动过程的次数
t	——蒸发过程中某一时刻
V	——物质残留量
下角标	
i	——网格内的物质
j	——与 i 相邻网格内的物质
0	——气体
1	——液体
2	——固体

参 考 文 献

- [1] Maria I R. Microencapsulation by spray drying[J]. *Drying Technology*, 1998, 16(6): 1195-1236.
- [2] Kim E H J, Chen X D, Pearce D. Surface composition of industrial spray-dried milk powders(II): Effects of spray drying conditions on the surface composition[J]. *Journal of Food Engineering*, 2009, 94(2): 169-181.
- [3] Liu W, Wu W D, Selomulya C, et al. Facile spray-drying assembly of uniform microencapsulates with tunable core-shell structures and release properties[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2011, 27(21): 12910-12915.

- [4] Waldron K, Wu W D, Wu Z, et al. Formation of monodisperse mesoporous silica microparticles *via* spray-drying[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, **418**: 225–233.
- [5] Vehring R. Pharmaceutical particle engineering *via* spray drying[J]. *Pharmaceutical Research*, 2008, **25**(5): 999–1022.
- [6] Vehring R, Foss W R, Lechuga-Ballesteros D. Particle formation in spray drying[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2007, **38**(7): 728–746.
- [7] Walton D E, Mumford C J. Spray dried products—characterization of particle morphology[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 1999, **77**(1): 21–38.
- [8] Handscomb C S, Kraft M. Simulating the structural evolution of droplets following shell formation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, **65**(2): 713–725.
- [9] Nandiyanto A B D, Okuyama K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: from the nanometer to submicrometer size ranges[J]. *Advanced Powder Technology*, 2011, **22**(1): 1–19.
- [10] Chen X D, Sidhu H, Nelson M. On the addition of protein (casein) to aqueous lactose as a drying aid in spray drying—theoretical surface composition[J]. *Drying Technology*, 2013, **31**(13 / 14): 1504–1512.
- [11] Balgis R, Ernawati L, Ogi T, et al. Controlled surface topography of nanostructured particles prepared by spray-drying process[J]. *AIChE Journal*, 2017, **63**(5): 1503–1511.
- [12] Nuzzo M, Sloth J, Brandner B, et al. Confocal Raman microscopy for mapping phase segregation in individually dried particles composed of lactose and macromolecules[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, **481**: 229–236.
- [13] Chen X D, Sidhu H, Nelson M. Theoretical probing of the phenomenon of the formation of the outermost surface layer of a multi-component particle, and the surface chemical composition after the rapid removal of water in spray drying[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, **66**(24): 6375–6384.
- [14] Zellmer S, Garnweitner G, Breinlinger T, et al. Hierarchical structure formation of nanoparticulate spray-dried composite aggregates[J]. *ACS Nano*, 2015, **9**(11): 10749–10757.
- [15] Xiao J, Chen X D. Multiscale modeling for surface composition of spray-dried two-component powders[J]. *AIChE Journal*, 2014, **60**(7): 2416–2427.
- [16] Patel K C, Chen X D. Prediction of spray-dried product quality using two simple drying kinetics models[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2005, **28**(6): 567–594.
- [17] Jubaer H, Afshar S, Xiao J, et al. On the importance of droplet shrinkage in CFD-modeling of spray drying[J]. *Drying Technology*, 2017, **36**(15): 1–17.
- [18] Adhikari B, Howes T, Bhandari B R. Use of solute fixed coordinate system and method of lines for prediction of drying kinetics and surface stickiness of single droplet during convective drying[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2007, **46**(5): 405–419.
- [19] Mezhericher M, Levy A, Borde I. Theoretical models of single droplet drying kinetics: a review[J]. *Drying Technology*, 2010, **28**(2): 278–293.
- [20] Porowska A, Dosta M, Fries L, et al. Predicting the surface composition of a spray-dried particle by modelling component reorganization in a drying droplet[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, **110**: 131–140.
- [21] Handscomb C S, Kraft M, Bayly A E. A new model for the drying of droplets containing suspended solids[J]. *Chemical Engineering Science*, 2009, **64**(4): 628–637.
- [22] Seydel P, Blömer J, Bertling J. Modeling particle formation at spray drying using population balances[J]. *Drying Technology*, 2006, **24**(2): 137–146.
- [23] Wang S, Langrish T A G. A distributed parameter model for particles in the spray drying process[J]. *Advanced Powder Technology*, 2009, **20**(3): 220–226.
- [24] Xiao J, Zhang H, Wu W D, et al. An improved calculation procedure on surface composition of spray-dried protein-sugar two-component systems[J]. *Drying Technology*, 2015, **33**(7): 817–821.
- [25] Voronov R S, Papavassiliou D V, Lee L L. Boundary slip and wetting properties of interfaces: correlation of the contact angle with the slip length[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, **124**(20): 204701.
- [26] Koishi T, Yasuoka K, Fujikawa S, et al. Coexistence and transition between Cassie and Wenzel state on pillared hydrophobic surface [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, **106**(21): 8435–8440.
- [27] Hong S D, Ha M Y, Balachandar S. Static and dynamic contact angles of water droplet on a solid surface using molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **339**(1): 187–195.
- [28] Rabani E, Reichman D R, Geissler P L, et al. Drying-mediated self-assembly of nanoparticles[J]. *Nature*, 2003, **426**(6964): 271–274.
- [29] Ge G, Brus L. Evidence for spinodal phase separation in two-dimensional nanocrystal self-assembly[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, **104**(41): 9573–9575.
- [30] Tang J, Ge G, Brus L E. Gas-liquid-solid phase transition model for two-dimensional nanocrystal self-assembly on graphite[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, **106**(22): 5653–5658.
- [31] Szturm C G, Rabani E. Out-of-equilibrium self-assembly of binary mixtures of nanoparticles[J]. *Advanced Materials*, 2006, **18**(5): 565–571.
- [32] Szturm C G, Hod O, Rabani E. Self-assembly of nanoparticles in three-dimensions: formation of stalagmites[J]. *The Journal of Physical Chemistry, B*, 2005, **109**(14): 6741–6747.
- [33] Stannard A. Dewetting-mediated pattern formation in nanoparticle assemblies[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, **23**(8): 083001.
- [34] Tagliabue A, Izzo L, Mella M. Out of equilibrium self-assembly of Janus nanoparticles: steering it from disordered amorphous to 2D patterned aggregates [J]. *Langmuir*, 2016, **32**(48): 12934–12946.