548.2; 548.5

Механизм формирования кристаллического осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов

О.Д. Линников

Институт химии твёрдого тела УрО РАН

620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

В обзоре рассмотрены и проанализированы существующие модели кристаллизационного процесса, описывающие формирования кристаллических осадков солей при их кристаллизации из пересыщенных водных растворов. Проведено сопоставление теоретических моделей с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Основное внимание уделено процессам агрегации и агломерации кристаллов при кристаллизации. Рассмотрены опубликованные в литературе данные по исследованию механизма срастания кристаллов в условиях массовой кристаллизации солей из растворов. Показано, что наиболее достоверно процесс срастания описывает модель, основанная на теории Полака, согласно которой в пересыщенных растворах между ближайшими гранями кристаллов в агрегатах флуктуационно образуются соединяющие их зародыши-мостики.

Библиография – 160 ссылок.

Оглавление

I. Введение
II. Модели процесса, не учитывающие агрегацию и агломерацию кристаллов в растворе
III Агрегация и агломерация кристаллов при кристаллизации
IV Формальный учёт процесса агрегации кристаллов при кристаллизации
V Механизм агрегации и срастания кристаллов при кристаллизации
VI Формы срастания кристаллов в агломератах
VII Механизм формирования гранулометрического состава кристаллического осадка после окончания процесса зародышеобразования кристаллов в растворе
VIII Заключение

I. Введение

Спонтанная (самопроизвольная) кристаллизация протекает при различных природных процессах и широко используется в промышленности. Потребности последней обуславливают то повышенное внимание к данному процессу со стороны исследователей, которое не снижается уже много десятилетий. Нередко при производстве той или иной соли ставится задача получать кристаллы заданного гранулометрического состава, а для этого нужно понимать то, как протекает процесс. Особенно серьёзные затруднения возникают при проектировании нового производства, когда на стадии разработки оборудования необходимо правильно выбрать его параметры. Между тем, несмотря на огромное количество работ по изучению кристаллизации различных солей, полной ясности и картины того, как происходит формирование кристаллического осадка, до сих пор нет. Причиной этого, по-видимому, являются экспериментальные трудности, возникающие при изучении кристаллизации из растворов.

В настоящее время принято считать, что конечный кристаллический продукт является результатом протекания целого ряда почти одновременно идущих процессов, таких как зародышеобразование кристаллов (первичное и вторичное), их последующий рост, агрегация и агломерация, дробление и истирание. Такие представления о кристаллизации сформировались не сразу. Долгое время некоторым из этих процессов, в частности, агрегации и агломерации, не придавали должного значения. Их механизм до сих пор до конца не ясен. В данном обзоре сделана попытка обобщить накопленный за последние десятилетия материал по этому вопросу. При этом основное внимание будет уделено спонтанной изотермической кристаллизации, как наиболее простому случаю кристаллизационного процесса.

Особенностью этого типа кристаллизации является то, что пересыщение в растворе обычно создаётся за относительно небольшой промежуток времени. Для этого используются различные методы: высаливание, химические реакции образования труднорастворимых соединений, переохлаждение раствора и т. п. Дальше процесс протекает уже при постоянной температуре, что облегчает его математическое описание и экспериментальное изучение. Однако основные закономерности спонтанной кристаллизации в изотермических условиях во многом справедливы и

для случаев непрерывного и неизотермического процесса. Поняв механизм кристаллизации в таком наиболее простом случае, можно будет более уверенно прогнозировать его параметры и ход для других, более сложных, случаев.

В этом обзоре мы не будем рассматривать зародышеобразование кристаллов в растворах солей, так как это отдельная и глубокая тема, а сосредоточимся в основном на последующей стадии кристаллизации, когда начинается рост образовавшихся кристаллов, их агрегация, агломерация и частичное разрушение в результате столкновений между собой, с мешалкой и стеками кристаллизатора. Особое внимание будет уделено процессам агрегации и агломерации кристаллов при кристаллизации, механизму срастания кристаллов в условиях массовой кристаллизации. Будут рассмотрены также наиболее известные в настоящее время модели кристаллизационного процесса и новые работы в этой области. Необходимо отметить также, что такой обзор публикуется впервые. Во всяком случае, нам не известно о существовании других подобных работ.

II. Модели процесса, не учитывающие агрегацию и агломерацию кристаллов в растворе

До недавнего времени считалось, что агрегация очень редко сопровождает кристаллизацию, и большинство ранних моделей процесса её не учитывали. Так, одна из первых попыток описания спонтанной кристаллизации была предпринята Тодесом[1]. Он рассмотрел процесс изотермической кристаллизации в предположении, что зародышеобразование кристаллов описывается уравнениями классической термодинамической теории, а последующий рост образовавшихся кристаллов протекает через моно- и полинуклеарное зародышеобразование на собственной подложке. Согласно оценкам Тодеса весь процесс спонтанной кристаллизации можно разбить на две стадии. На первой стадии происходит образование зародышей кристаллов (пересыщение в растворе, при этом, почти не снижается), а на второй – протекает их рост из образовавшихся зародышей. Возможную агрегацию кристаллов при кристаллизации Тодес не учитывал.

Примерно в это же время Дерябиной и Мищенко было выполнено исследование процесса спонтанной изотермической кристаллизации сульфата кальция из его

пересыщенных водных растворов[2]. При анализе экспериментальных данных было использовано уравнение, полученное ранее Рогинским и Тодесом[3], которое описывает процесс кристаллизации после образования зародышей кристаллов в растворе (рост заданного числа центров при падающей концентрации[3]). Это уравнение предполагает, что число кристаллов соли, образовавшихся в первоначальный период, остаётся неизменным в течение всего процесса кристаллизации, а рост кристаллов подчиняется уравнению первого порядка относительно пересыщения раствора. Так, согласно[2, 3], при принятых допущениях, общая поверхность растущих в растворе кристаллов будет определяться уравнением:

$$S = 3 \cdot \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3}} \cdot \frac{N^{1/3} v^{2/3}}{\rho_T^{\ 2/3}} (C_{in} - C)^{2/3} = N\pi \left[\frac{6(C_{in} - C)v}{\pi \cdot \rho_T \cdot N} \right]^{2/3} \qquad (1)$$

где S – общая площадь поверхности кристаллов в растворе (предполагается, что кристаллы имеют шарообразную форму), м^2; C – массовая концентрация кристаллизующегося (растворённого) вещества (соли) в растворе, кг/м^3; C_{in} – начальная массовая концентрация пересыщенного раствора соли, кг/м^3; ρ_T – плотность кристаллов соли, кг/м^3; v – объём раствора, м^3; N – общее число кристаллов соли в растворе, шт. Как уже отмечалось выше, в данном случае полагается, что N остаётся постоянным на протяжении всего процесса кристаллизации. Поэтому можно принять N=N_0=const. (где N_0– общее число кристалликов соли в растворе сразу после окончания индукционного периода кристаллизации или в момент времени, когда в растворе прекратилось зародышеобразование новых кристаллов, шт).

Скорость снятия пересыщения в растворе при не очень высоких пересыщениях в общем случае описывается известным эмпирическим уравнением:

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{S\rho_T}{v} k_g (C - C_0)^z = \frac{S}{v} K (C - C_0)^z \qquad (2)$$

где τ – время, с; k_g – средний коэффициент скорости роста кристаллов; z – порядок уравнения роста кристалла, обычно z=1-2; C_0 – массовая концентрация насыщенного раствора соли, кг/м^3; K=$k_g \cdot \rho_T$ – коэффициент массопереноса.

Подстановка (1) в (2) при z=1 приводит к формуле:

$$-\frac{dC}{d\tau}=\frac{K}{v}\cdot N\cdot\pi\left[\frac{6(C_{in}-C)v}{\pi\cdot\rho_T\cdot N}\right]^{2/3}(C-C_0) \qquad (3)$$

При интегрировании уравнения (3) получается довольно сложное математическое выражение. Сопоставление его с опытными данными показало, что оно в принципе удовлетворительно их описывает, однако в конце процесса кристаллизации наблюдаются систематические отклонения экспериментальных точек от теоретической кривой в сторону более высокого значения (по сравнению с ожидаемым) остаточного пересыщения в растворе[2]. Эти отклонения авторы[2] объясняют низкой точностью измерений. Однако, на наш же взгляд, они, скорее всего, обусловлены влиянием агрегации кристаллов при кристаллизации, вследствие которой общая поверхность растущих кристаллов уменьшается, что в свою очередь снижает скорость снятия пересыщения и приводит к наблюдаемым отклонениям от расчётных кривых. Отметим также, что при низкой точности измерений отклонения от теоретических кривых носили бы случайный характер, и были бы в обе стороны от расчётной кривой, как в сторону повышенного пересыщения в растворе, так и в сторону его более низкого значения.

Предложенная Рогинским и Тодесом[3] модель предполагает одинаковую скорость роста кристаллов в растворе, что должно приводить к монодисперсности образовавшегося кристаллического продукта, а это противоречит имеющимся экспериментальным данным.

Несколько позже была предложена ячеистая модель процесса спонтанной кристаллизации[4-9]. Согласно этой модели, весь объём пересыщенного раствора разбивается на какое-то число одинаковых элементарных ячеек. В каждой ячейке образуется один зародыш. Зародыши образуются в разные моменты времени, но закон роста кристаллов во всех ячейках одинаков. Считается, что ячейки изолированы друг от друга. Поэтому на рост кристаллов расходуется только то пересыщение раствора, которое имеется в данной элементарной ячейке.

Совершенно ясно, что допущения, принятые в этой модели, приводят к тому, что в конце процесса кристаллизации все образовавшиеся кристаллы будут иметь

одинаковый размер, т. е. распределение кристаллов по размеру должно быть опять-таки мономодальным, а кристаллы - монодисперсными. Однако этого не наблюдается в действительности. Более того, получение монодисперсных кристаллов при спонтанной кристаллизации является довольно трудной задачей.

Чтобы устранить недостатки ячеистой модели кристаллизации, Харин внёс в неё ряд изменений[7-9]. Он принял, что концентрация растворённого вещества в процессе кристаллизации изменяется равномерно во всём объёме раствора, т. е. ячейки не являются изолированными. Кроме того, если ранее масса кристалла определялась только продолжительностью его роста и не зависела от времени зарождения кристалла, то теперь она стала зависеть и от момента зародышеобразования[7-9]. Другими словами, масса кристалла стала зависеть от текущего пересыщения в растворе в момент возникновения в нём кристалла. Основное уравнение скорректированной модели выглядит следующим образом:

$$M(\tau) = \int_0^{\tau} J(\theta) m(t, \theta) d\theta \qquad (4)$$

где $M(\tau)$ – общая масса кристаллов в момент времени τ, кг; $J(\theta)$ – скорость зародышеобразования, шт/(м^3·с); θ – момент зарождения кристалла в растворе, с; $t = \tau - \theta$ – “возраст” или продолжительность роста кристалла; $m(t, \theta)$ – скорость роста массы единичного кристалла, кг/с.

На основании принятых предположений Харин проанализировал собственные экспериментальные данные по кристаллизации карбоната кальция, в частности, кривую распределения кристаллов по размерам в конце опыта и сделал вывод о нестационарности процесса зародышеобразования в латентный (индукционный) период кристаллизации[8]. Введение этого спорного предположения о нестационарности процесса зародышеобразования в начальные период кристаллизации, когда пересыщение в растворе практически не меняется, потребовалось Харину также и для объяснения расхождений между теоретическим расчётом по предложенной модели и полученными им экспериментальными результатами по кристаллизации сахарозы[9]. Отметим, что предположение о нестационарности процесса зародышеобразования в течение индукционного периода кристаллизации противоречит ряду экспериментальных данных. Например, в работах[10-12] *in situ*

риментальных данных. Например, в работах[10-12] *in situ* путём прямых измерений была изучена начальная стадия поверхностной кристаллизации гипса на нагретой металлической поверхности. Исследование проводилось микроскопическим методом. Периода нестационарности при поверхностном зародышеобразовании кристаллов сульфата кальция обнаружено не было. Полученные экспериментальные данные удовлетворительно описывались уравнениями классической теории зародышеобразования. Аналогичный результат был получен ранее в работе[13] при исследовании кристаллизации хлорида калия.

Очень детальная проверка модели Харина была проведена в работе[14], где были изучены закономерности кристаллизации ряда труднорастворимых солей из водных растворов. Сопоставление расчётных и экспериментальных зависимостей не подтвердило ячеистую модель и выявило существенные расхождения между теорией и экспериментом. Чтобы как-то объяснить наблюдаемые экспериментальные кривые, автор[14] выдвинул предположение о том, что в начальный момент кристаллизации в растворе образуется какое-то фиксированное число первичных кристаллов, и дальше просто протекает их рост, что совпадает с моделью Рогинского и Тодеса[3]. Расчёты, основанные на этом предположении, привели к уже гораздо меньшему расхождению теоретических и экспериментальных зависимостей[14] и подтвердили теоретические оценки Тодеса о том, что образование зародышей кристаллов происходит в самом начале изотермической кристаллизации, и дальнейшим зародышеобразованием в ходе кристаллизационного процесса можно пренебречь.

Несколько иная модель кристаллизации была предложена Берлинером[15]. В частности, в отличие от классической термодинамической теории Гиббса-Фольмера[16-22] для скорости зародышеобразования была принята степенная зависимость от пересыщения раствора, предложенная Майером[23, 24]

$$J = \beta_1 (C - C_m)^{z_1} \tag{5}$$

где β_1 - константа скорости зародышеобразования в растворе; z_1 – порядок уравнения скорости зародышеобразования; C_m – концентрация раствора при метастабильном равновесии.

В результате принятых предположений получилась сложная система из дифференциальных и интегрально-дифференциальных уравнений, которую, как признаёт сам автор, трудно решить даже численными методами. Однако если сделать ряд упрощений, то система поддаётся такому решению. Рассчитанные по данной модели кривые изменения относительного пересыщения раствора при кристаллизации имели S-образный вид, характерный для спонтанной кристаллизации. Уравнение Рогинского-Тодеса[2, 3] оказалось частным случаем этой модели. В целом, в работе[14] был дан алгоритм экспериментальной проверки предложенной модели, но сопоставление её с реальными опытными данными не было произведено.

В последующих совместных работах Берлинера и Мелихова[25, 26] была предпринята попытка уточнить описанную выше модель. Исходная система уравнений была представлена в виде уравнения непрерывности в пространстве размеров кристаллов[25]

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = -V(C)\frac{\partial f}{\partial d} + \delta(d)J(C) \tag{6}$$

и уравнения баланса кристаллизующегося вещества в растворе

$$\frac{dC}{d\tau} = -3\gamma\rho_T V(C)\int_0^{d_{\max}} f(d,\tau)d^2 dd \tag{7}$$

где $f(d, \tau)$ – число кристаллов с размерами в интервале от d до $d+dd$; $\delta(d)$ – дельта функция; $V(C)$, $J(C)$ – скорости роста и зарождения кристаллов, заданные функциями от концентрации раствора C; γ – коэффициент формы ($3\gamma d^2$ – общая площадь поверхности единичного кристалла, а γd^3 – его объём).

После ряда преобразований эти интегро-дифференциальные уравнения были решены численно и получены асимптотические формулы для прогноза кинетики кристаллизационного процесса и определения констант скорости роста и зародышеобразования кристаллов. При дальнейшем уточнении модели в неё была введена функция, учитывающая флуктуацию скоростей роста кристаллов[26]. По мнению авторов модели, именно флуктуации скоростей роста кристаллов вносят существен-

ный вклад в наблюдаемое распределение кристаллов по размерам в конце кристаллизации. Частичная проверка полученных соотношений была выполнена на основе экспериментальных данных Фишера[27] по кристаллизации сульфата калия (следует отметить, что результаты исследований Фишера, не смотря на то, что они были получены очень давно, используются многими исследователями для проверки своих теоретических представлений о кристаллизации; причина этого, видимо, заключается в том, что в отличие от большинства современных работ, Фишер в своей книге привёл исходные экспериментальные данные по кинетике снятия пересыщения в растворах изученных им солей, это и позволяет использовать его результаты для теоретических оценок).

Проведённые расчёты показали, что найденные параметры кристаллизационного процесса несколько отличаются от данных других исследователей[28-30]. Авторы модели[26] связывают это с особенностями использованного в[28-30] метода обработки экспериментальных результатов. Кроме того, они предполагают, что при малых пересыщениях раствора предложенную модель следует дополнить, введя в учёт вторичную нуклеацию[26]. Хотя, на наш взгляд, тогда её следует принимать во внимание и при более высоких пересыщениях, так как с повышением пересыщения раствора скорость вторичного зародышеобразования возрастает[31-33], и его влияние должно быть ещё сильней.

Были предложены также и другие аналогичные модели кристаллизационного процесса[34-46].

Общим недостатком описанных выше моделей кристаллизации является то, что все они не учитывают процессы агрегирования и срастания кристаллов при кристаллизации. Так, Рогинский и Тодес[3] признавали, что одной из причин наблюдаемого в эксперименте гауссовского распределения кристаллов по размерам является именно агломерация кристаллов в процессе кристаллизации. Харин же для объяснения немонодисперсного распределения кристаллов по размерам вынужден был ввести предположение о нестационарности процесса зародышеобразования в индукционный период кристаллизации, а авторы более поздних моделей[25, 26, 40] – учёт флуктуации скоростей роста кристаллов (хотя последнее, безусловно, влияет на вид кривых распределения кристаллов по размерам). Между тем процессы агрегации и агломерации кристаллов при кристаллизации, как это будет показано ниже,

всегда протекают при объёмной (массовой) кристаллизации из растворов. Заметим также, что если бы наблюдаемое распределение кристаллов по размерам было бы обусловлено только неравномерным во времени зарождением кристаллов в растворе, то оно имело бы ярко выраженный несимметричный характер с отрицательной асимметрией. В самом деле, скорость зародышеобразования резко падает с уменьшением пересыщения раствора в ходе кристаллизации. Поэтому большинство кристаллов должно зарождаться в начальный период кристаллизации при высоком начальном пересыщении. Соответственно эти кристаллы должны: (1) преобладать в растворе и (2) иметь наибольший размер, а суммарная кривая распределения образовавшегося кристаллического продукта должна быть, следовательно, асимметричной и вытянутой влево от положения максимума. Однако подобное распределение кристаллов по размерам встречается при кристаллизации не так уж часто и может быть обусловлено совсем другими причинами, в частности, дроблением и измельчением кристаллов при их интенсивном перемешивании мешалкой или вторичным зародышеобразованием.

III. Агрегация и агломерация кристаллов при кристаллизации

3.1. Экспериментальные данные по агрегации и агломерации кристаллов. Образование псевдомонокристаллов

Как уже отмечалось выше, агрегация кристаллов при кристаллизации долгое время не была обнаружена. Это было обусловлено, по-видимому, неполным экспериментальным контролем ряда параметров кристаллизационного процесса, в частности, концентрации растущих кристаллов в растворе в ходе кристаллизации, а также недостаточным вниманием к исследованию строения и свойств конечного кристаллического продукта. Так, до последнего времени при изучении кристаллизации обычно отслеживали только изменение концентрации кристаллизующейся соли в растворе, а также определяли гранулометрический состав сформировавшихся кристаллов после завершения процесса. По этим данным рассчитывали параметры кристаллизации, соответствующие константы в уравнениях роста и зародышеобразования кристаллов. Между тем, постепенно накапливались экспериментальные результаты, свидетельствующие о том, что при кристаллизации солей из рас-

творов наряду с зарождением и последующим ростом кристаллов протекает их агрегация и агломерация.

Тут, чтобы не было путаницы, сразу необходимо внести некоторые пояснения. В литературе, особенно в ранних работах по кристаллизации, не разграничивают агрегацию и агломерацию. И часто агрегацию называют агломерацией и наоборот. В настоящее время принято считать, что агрегация – это объединение кристаллов (или частиц) в одну крупную частицу под действием электростатических сил (гетерокоагуляция) или за счёт сил Ван-дер-Ваальса и им подобных. Например, при коагуляции коллоидов образуются именно агрегаты. Агломерация же – это дальнейшее срастание кристаллов в агрегате в одно целое (т. е. в агломерате кристаллы связаны между собой уже не ван-дер-ваальсовскими силами, а силами химической связи). Конечно, при изучении кристаллизации очень трудно экспериментально определить момент, когда агрегат из кристаллов превращается в агломерат. И это затрудняет исследование механизма срастания кристаллов. Однако начальную стадию агломерации – агрегацию проследить в настоящее время довольно легко по уменьшению концентрации (или общего числа) кристаллов в растворе в ходе кристаллизации.

К сегодняшнему дню накоплен огромный экспериментальный материал, подтверждающий протекание процессов агрегации и агломерации кристаллов в ходе кристаллизации различных солей. Здесь и далее мы рассмотрим лишь некоторые из этих работ, большая часть из которых, на наш взгляд, внесла наибольший вклад в установление закономерностей этих процессов.

Одно из первых свидетельств агрегирования кристаллов при кристаллизации было получено Позднером[47], который нефелометрическим методом изучил кристаллизацию нескольких малорастворимых солей и показал, что кинетика изменения яркости рассеянного света при кристаллизации может быть описана известным уравнением Смолуховского[48] для коагуляции коллоидов. Однако, как установил Чепелевецкий[49], ход изменения мутности раствора в начальный период кристаллизации не противоречит и представлениям об одновременном зарождении и росте кристаллов. Поэтому данные Позднера нельзя было признать убедительным свидетельством в пользу протекания процесса агрегации кристаллов при кристаллизации.

Прямые доказательства агрегирования и агломерации кристаллов были получены позднее при изучении кристаллических осадков после завершения процесса кристаллизации. Например, в работе Матусевича и Шабалина[50] было обнаружено образование агломератов кристаллов KNO_3 и $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$. Агломерация кристаллов при кристаллизации других хорошо растворимых солей была установлена также в работах[50-53] (рис. 1).

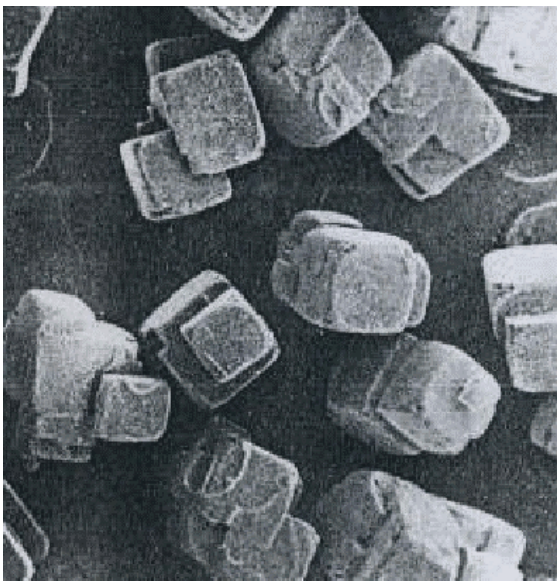


Рис. 1. Одна из фотографий агломератов KCl, опубликованная в работе[51].

Агрегация кристаллов при кристаллизации малорастворимых солей была обнаружена в работах[54-69]. Так, в работе[57] при осаждении карбоната кальция образовавшиеся агломераты кристаллов были зафиксированы микроскопически, а гранулометрический состав конечного кристаллического продукта сопоставлен с моделью Рандольфа и Ларсона[41], которая не учитывает возможность агрегирования кристаллов при кристаллизации. Проведённые расчёты показали значительное расхождение между экспериментальными результатами и данной моделью[57].

Позже формирование крупных агломератов, состоящих из более мелких кристаллов $CaCO_3$, было обнаружено также и другими исследователями. Например, в работе[58] образовавшиеся агломераты имели шарообразную форму и состояли из очень мелких кристалликов карбоната кальция[58] (рис. 2).

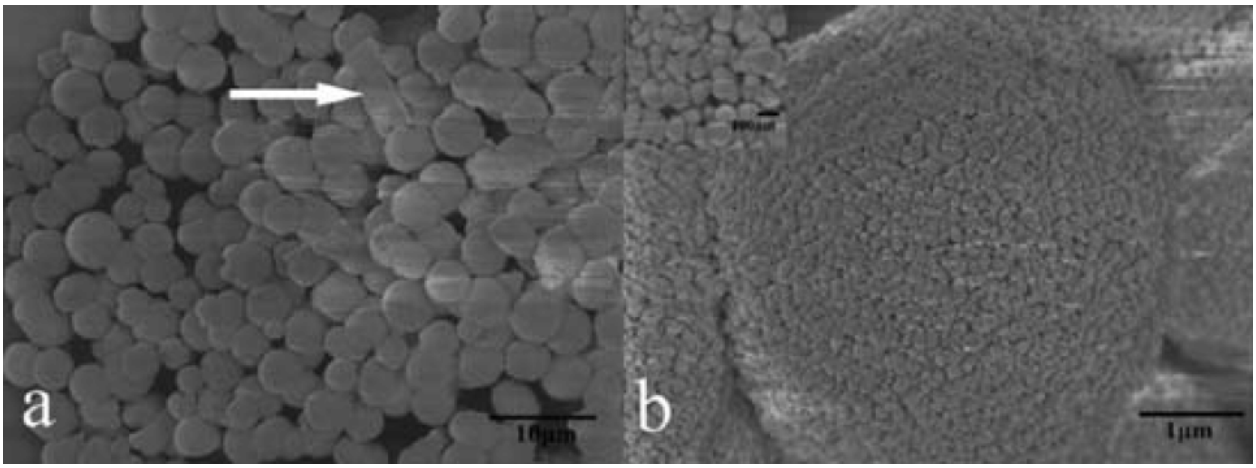


Рис. 2. Агломераты кристаллов $CaCO_3$ округлой формы[58]: a – внешний вид агломератов; b – внутреннее строение одного из них.

Очень детально агрегация кристаллов при кристаллизации сульфата и карбоната бария была изучена Мелиховым с сотрудниками[59-62]. Кристаллизация сульфата бария изучалась на установке быстрого смешения[59, 60]. Пересыщение в растворе создавалось путём подачи в смеситель эквимолярных растворов $BaCl_2$ и K_2SO_4. Исследование с помощью электронного микроскопа осадка, образовавшегося на разных стадиях кристаллизационного процесса, показало, что вначале в растворе формировалось большое количество ультрамикрокристаллов сульфата бария (по современной терминологии – нанокристаллов), которые затем объединялись в упорядоченные кольцевидные агрегаты[59-61]. Далее образовавшиеся кольцевидные агрегаты в свою очередь тоже объединялись в ещё более крупные конгломераты вплоть до образования псевдомонокристаллов (рис. 3). Следует отметить, что это были, пожалуй, первые экспериментальные данные, свидетельствующие о формировании псевдомонокристаллов при кристаллизации солей в растворах.

Аналогичные результаты были получены и при исследовании кристаллизации карбоната бария[62].

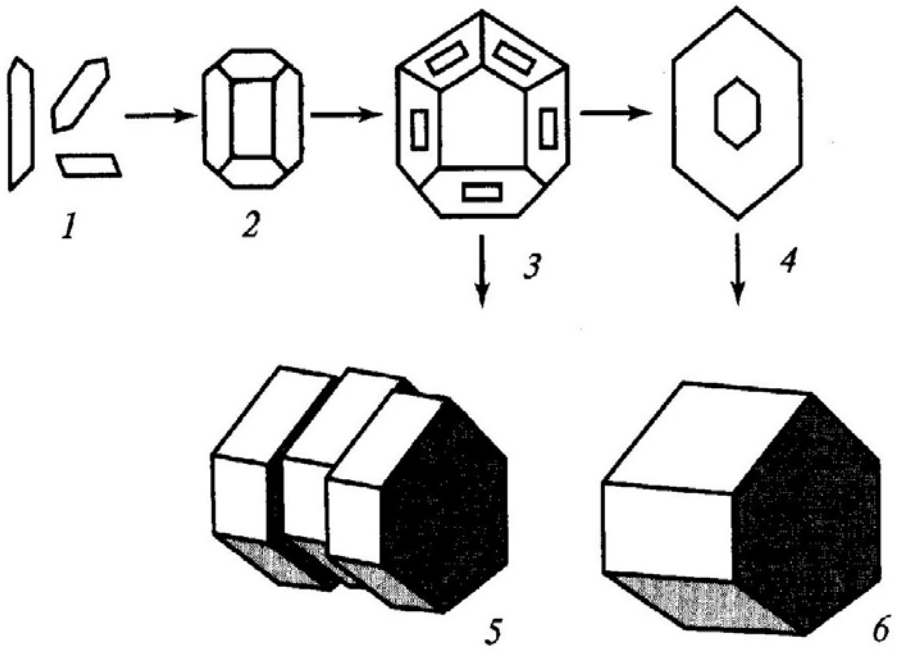


Рис. 3. Схема формирования осадка сульфата бария[61] 1 – исходные нитевидные нанокристаллы; 2 – первичные кольцевые агломераты из нанокристаллов; 3, 4 – вторичные кольцевидные агломераты (конгломераты) сразу после образования и последующего морфологического упорядочивания; 5, 6 – стадии образования псевдомонокристаллов.

Ещё более убедительные доказательства образования псевдомонокристаллов были получены Мелиховым с сотрудниками в другой их работе при исследовании кристаллизации полугидрата сульфата кальция[63]. Там была также установлена схожая многостадийная картина формирования кристаллического осадка. Как и в случае сульфата и карбоната бария[59-62], кристаллизация $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ начиналась с образования большого количества нанокристаллов, имеющих гексагональную форму, которые затем объединялись в агрегаты в форме гексагональных призм, внешне неотличимые от монокристаллов[63, 64]. Далее эти псевдомонокристаллы объединялись между собой в ещё более крупные кристаллы (макрокристаллы), внутреннее строение которых обнажается при их легком травлении водой (рис. 4).

Агломерация кристаллов полугидрата сульфата кальция при его кристаллизации из пересыщенных серно-фосфатных растворов, имитирующих производство фосфорной кислоты, было обнаружено в работах[65, 66]. Эксперименты проводились при температуре 90 ^{o}C при постоянной концентрации фосфат-ионов, но различном избытке серной кислоты. За кинетикой кристаллизации следили путём отбора проб

суспензии. Для описания процесса использовался метод моментов[65, 66]. Было показано, что учёт процесса агломерации приводит к хорошему совпадению расчётных и экспериментальных данных.

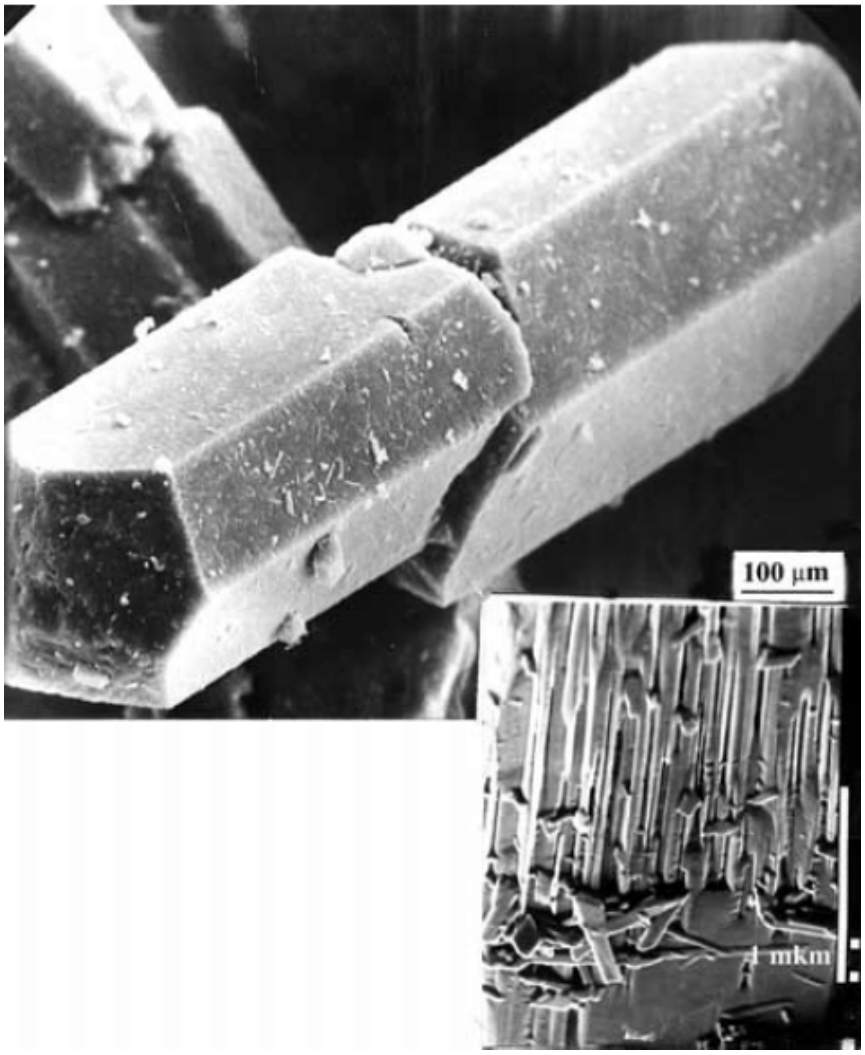


Рис. 4. Псевдомонокристалл полугидрата сульфата кальция. На вставке показана внутренняя структура псевдомонокристалла после небольшого его травления в воде[64].

Агрегация и агломерация кристаллов моногидрата оксалата кальция была изучена в работах[67, 68]. Было также установлено последовательное формирование сложной иерархической структуры кристаллического осадка, состоящего из кристаллов моногидрата оксалата кальция, первичных агрегатов (агломератов) из этих кристаллов и вторичных агломератов из первичных агрегатов[67, 68].

Наноразмерные псевдомонокристаллы сульфида кадмия обнаружены при формировании нанокристаллических пленок из этой соли в работе[69].

Обращает на себя внимание тот факт, что часто образующиеся агломераты имеют правильную форму и внешне почти неотличимы от монокристаллов осаждающихся солей. Причина появления таких агломератов в виде псевдомонокристаллов, как было показано в работах[70-76], заключается в гидродинамическом и морфологическом отборе образующихся агрегатов в процессе формирования агломератов, который приводит к преобладанию среди них частиц правильной формы, имеющих низкое гидродинамическое сопротивление. При определённых скоростях движения, превышающих некоторую пороговую величину, в суспензии накапливаются агрегаты именно правильной формы, объединённые по принципу “равное” к “равному” и состоящие из кристаллов близких размеров[70-76]. Отметим, что примерно через 10 лет к аналогичному выводу пришли авторы работы[77].

В настоящее время образование псевдомонокристаллов установлено для большого числа малорастворимых соединений[77-91]. Появился даже новый термин для их обозначения – мезокристаллы (mesocrystals), а сам процесс образования таких агломератов назвали неклассической кристаллизацией (non-classical crystallization), которая протекает через ориентированную агрегацию первичных кристаллов (oriented aggregation или oriented attachment). В работе[90] приведён большой обзор по этому вопросу.

3.2. Динамика агрегации кристаллов

После обнаружения агрегации кристаллов при кристаллизации различных солей были предприняты попытки изучить её более детально, а также установить кинетические закономерности этого процесса. Так, в работе Мелихова с сотрудниками[92] была предложена модель агрегации, согласно которой на начальной стадии микрокристаллы монодисперсной суспензии собираются во флокулы, где удерживаются друг около друга (по-видимому, силами Ван-дер-Ваальса, авторы причины удержания не оговаривают), сохраняя подвижность относительно друг друга. Флокулы могут как возникать, так и разрушаться, находясь в квазиравновесии с одиночными микрокристаллами в растворе. Внутри флокул микрокристаллы могут

срастаться, образуя сростки (нуклы). Постулируется, что процесс образования нуклов заторможен, а вот дальнейшее прирастание новых микрокристаллов к ним протекает быстро[92]. Математически модель описывается сложной системой интегро-дифференциальных уравнений со многими неизвестными параметрами, аналогичной использованной ранее в[25, 63]. Авторы[92] анализируют следующие возможные случаи агрегации: (1) внутрифлокульная, когда сростки кристаллов образуются в объёме флокул; (2) межфлокульная (сростки кристаллов образуются исключительно вне флокул); и (3) смешанная агрегация, при которой сростки многократно переходят из раствора во флокулы и обратно. Проверка модели была выполнена при изучении кристаллизации полугидрата сульфата кальция по экспериментальной методике, сходной с описанной ранее[63]: в процессе кристаллизации из суспензии периодически отбирали пробы, которые фильтровали через углеграфитовую ткань или термостатированный стеклянный фильтр. При исследовании осадков из проб суспензии после фильтрования анализировалось взаимное расположение микрокристаллов и их агрегатов, а также их морфологические особенности. Оказалось, что с течением времени число кристаллов в агрегатах возрастало. Кроме того, в осадке последовательно возрастала доля агрегатов, и уменьшалось количество отдельных микрокристаллов. На поздних стадиях кристаллизационного процесса единичные микрокристаллы вообще не обнаруживались в отфильтрованном осадке. Агрегация протекала в две стадии. На первой стадии при слипании микрокристаллов формировались первичные огранённые агрегаты, а на второй – эти первичные агрегаты объединялись в цепные вторичные агрегаты. Авторы[63] приходят к заключению, что формирование первичных агрегатов происходит вне флокул, а вторичные агрегаты образуются внутри флокул. При этом не очень убедительным доказательством формирования флокул служили обнаруженные скопления вторичных агрегатов на углеграфитовой ткани. Спорность этого доказательства обусловлена тем, что условия проведения фильтрации могли исказить истинную картину процесса, и найденные скопления агрегатов и кристаллов могли быть результатом неравномерной фильтрации пробы суспензии через углеграфитовую ткань. Обнаруженное образование агрегатов в форме гексагональных призм указывает, по мнению авторов, на преимущественное присоединение первичных микрокристал-

лов к поверхности агрегатов в местах, где возможно слипание микрокристалла двумя и более гранями.

В другой своей работе Мелихов с сотрудниками на той же модельной системе, по схожей экспериментальной методике, изучил влияние пересыщения на процесс агрегирования кристаллов[93]. Процесс агрегации кристаллов полугидрата сульфата кальция исследовался при постоянном пересыщении раствора. Исходную суспензию из кристаллов $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ создавали путём смешения растворов H_2SO_4 и $Ca(H_2PO_4)_2$, и длительно выдерживали в маточном растворе при интенсивном перемешивании его мешалкой. За это время происходила кристаллизация полугидрата сульфата кальция, и в растворе устанавливалось равновесие, размер образовавшихся кристаллов $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ стабилизировался. Затем в раствор начинали с постоянной скоростью вводить реагенты для создания в нём стабильного постоянного пересыщения. Эксперименты показали, что агрегация кристаллов в растворе начиналась сразу после создания в нём пересыщения (до ввода в суспензию реагентов концентрация кристаллов в ней не менялась), и в начальный период кристаллизационного процесса происходило резкое снижение концентрации частиц твёрдой фазы (кристаллов и агрегатов) в суспензии. Затем концентрация частиц твёрдой фазы в растворе стабилизировалась и оставалась почти постоянной до окончания опыта (хотя раствор оставался пересыщенным), или менялась, но очень медленно[61, 93] (рис. 5). В целом, уменьшение концентрации частиц твёрдой фазы (кристаллов и агрегатов) в суспензии после создания в ней пересыщения описывалось эмпирической формулой[93]:

$$\frac{n}{n_1} = 1 - B\left[1 - \exp(-\beta(\tau - t_0)\right] \qquad (8)$$

где n – общая концентрация частиц твёрдой фазы (кристаллов и агрегатов) в растворе, м^3; B, β – эмпирические константы; t_0 – время начала добавления реагентов в раствор для создания в нём пересыщения; n_1 – концентрация первичных кристаллов в растворе (n=n_1 при τ= t_0), м$^{-3}$.

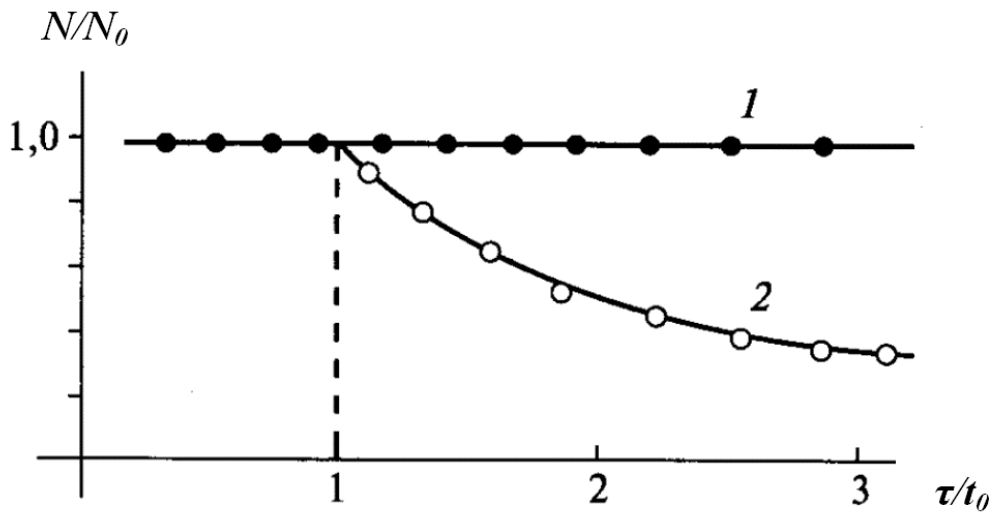


Рис. 5. Изменение числа частиц в суспензии сульфата кальция[61, 93] в водном растворе. 1 – насыщенный раствор; 2 – пересыщенный раствор; t_0 – момент создания пересыщения в растворе.

Данные опыты наглядно показали, что процессы агрегации и агломерации кристаллов в условиях массовой кристаллизации протекают только в пересыщенном растворе. Причём с повышением размера частиц твёрдой фазы (кристаллов и агрегатов) их скорость резко падает. Сильная зависимость агломерации кристаллов гидроксида алюминия от пересыщения раствора была ранее установлено также в работах[94, 95].

Значительное влияние на процесс образования агрегатов должны, очевидно, оказывать гидродинамические условия проведения кристаллизации. Так, с одной стороны, увеличение скорости перемешивания раствора мешалкой приводит к возрастанию частоты столкновений кристаллов между собой[96-98], что должно увеличивать скорость агрегации. С другой стороны, при этом уменьшается время контакта кристаллов друг с другом при столкновениях, что, по-видимому, снизит вероятность их срастания при столкновении. Однако при высокой скорости перемешивания раствора мешалкой возрастает и скорость разрушения и измельчения кристаллов и агломератов при столкновении друг с другом, с мешалкой и стенками кристаллизатора[99-102].

Как показало исследование Матусевича и Шабалина[50] увеличение скорости перемешивания раствора мешалкой при кристаллизации приводит к уменьшению

среднего размера образующихся кристаллов, а также степени их агломерированности. При этом меняется и габитус получаемых кристаллов: агломераты становятся сложенными из более чётко фиксируемых и мелких кристаллов[50]. При высоких скоростях перемешивания раствора агрегация и агломерация кристаллов вообще прекращается, и возрастает их разрушение и механическое истирание, что приводит к стёртым углам, округлости и “окатанности” граней. Схожие результаты получены позже также в работах[58, 99, 103, 104].

Основная трудность изучения процесса агрегации кристаллов при кристаллизации заключается в сложности определения концентрации кристаллов в растворе в процессе осаждения соли. Особенно это касается хорошо растворимых солей, у которых кристаллизация протекает очень быстро. Применявшиеся экспериментальные методики, связанные с отбором проб суспензии в процессе кристаллизации соли, могут приводить к недостоверным и искажённым результатам, так как процесс отбора происходит не мгновенно и за время отбора пробы концентрация соли в растворе меняется. Кроме того, при этом может произойти разрушение или дополнительное образование агломератов и кристаллов в отобранной пробе. Другой источник искажений – процесс фильтрации отобранной пробы суспензии. Тут тоже могут произойти аналогичные изменения гранулометрического состава кристаллов и концентрации соли в растворе. Поэтому, чтобы получить достоверные данные о кинетике агрегации кристаллов и механизме формирования кристаллического продукта, для изучения кристаллизации необходимо применять методики, позволяющие *in situ*, без вмешательства в сам процесс, проследить все его параметры. Одним из компонентов таких методик может быть турбидиметрический (а также нефелометрический) метод. Как уже отмечалось, этот метод использовался для изучения кристаллизации одним из первых[47, 49]. Однако его применяли в основном для измерения продолжительности индукционных периодов кристаллизации[47, 49, 105] или определения концентрации выпавшего осадка[106]. Позднее этот метод был использован для определения объёмной доли твёрдой фазы при кристаллизации солей[104, 107, 108] и их распределения по размерам[108].

Другой возможный компонент *in situ* методик – это кондуктометрия. Непрерывно измеряя электропроводность раствора в процессе кристаллизации соли можно проследить весь процесс снятия пересыщения в растворе. При этом необязательно отбирать пробы раствора для измерений. Электроды кондуктометра

зательно отбирать пробы раствора для измерений. Электроды кондуктометра могут быть погружены прямо в кристаллизующийся раствор. Конечно, как и турбидиметрия с нефелометрией, кондуктометрический метод и ранее использовался при исследовании кристаллизации различных солей (особенно малорастворимых, например[2]). Однако одновременное использование этих двух методов (турбидиметрического и кондуктометрического) для изучения кинетики спонтанной кристаллизации было описано относительно недавно[104, 109-112] . Так, в работе[104] таким способом была изучена кинетика кристаллизации хлорида аммония. При этом было обнаружено формирование крупных агрегатов размером 70-200 мкм, состоящих из более мелких кристаллов NH_4Cl, диаметр которых не превышал 5 мкм. С увеличением скорости перемешивания раствора средний размер агрегатов уменьшался. Было рассчитано также изменение объёмной доли выпавших кристаллов хлорида аммония в процессе кристаллизации. Но расчёт изменения концентрации образовавшихся в растворе кристаллов хлорида аммония в процессе кристаллизации этой соли не был произведён.

Несколько другая экспериментальная методика была использована в работах[109-112]. Эксперименты проводились на двух, почти одинаковых (имелись небольшие непринципиальные отличия), установках, позволявших автоматически регистрировать и записывать электропроводность и светопропускание пересыщенного раствора в ходе спонтанной изотермической кристаллизации исследуемой соли. Схема одной из установок показана на рис. 6. Пересыщение в растворе создавалось двумя способами. Первый способ заключался во введении в раствор высаливателя, в присутствии которого растворимость исследуемой соли понижалась, и раствор становился пересыщенным. В качестве высаливателя использовался этиловый спирт. Во втором способе пересыщенный раствор получали термическим методом, путём охлаждения насыщенного раствора соли до температуры, при которой он становился пересыщенным. Концентрацию соли в растворе в ходе кристаллизации находили с помощью градуировочных прямых по данным об электропроводности раствора.

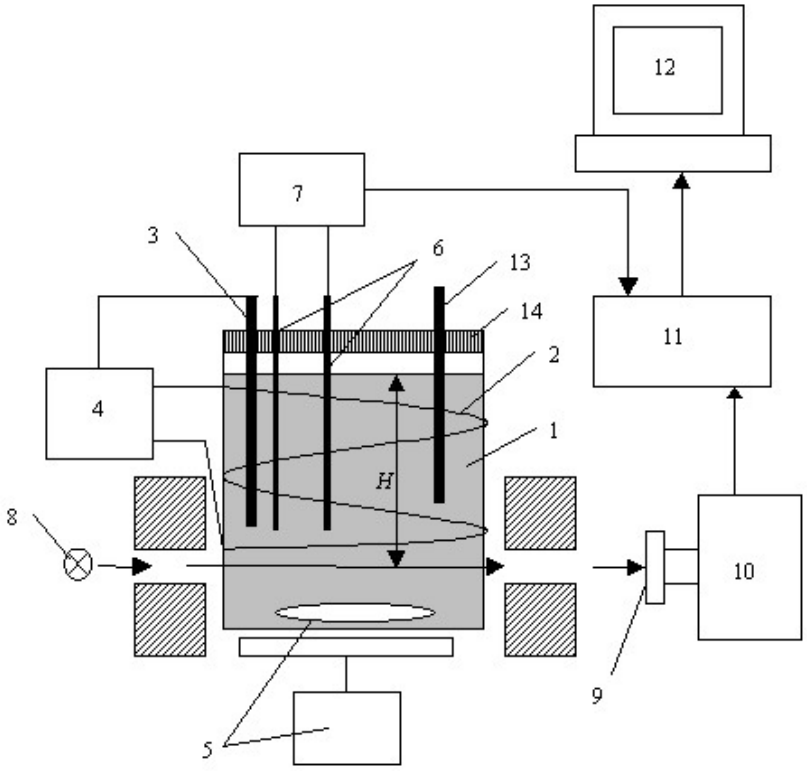


Рис. 6. Схема лабораторной установки для изучения процесса спонтанной кристаллизации солей из растворов[112].
1 - кристаллизационная ячейка; 2 – нагреватель; 3 – термоконтактор; 4 – блок терморегулирования; 5 – магнитная мешалка; 6 – платиновые электроды; 7 – кондуктометр; 8 – источник света; 9 – фотоэлемент; 10 – усилитель; 11 – аналого-цифровой преобразователь; 12 – компьютер; 13 – термометр; 14 – фторопластовая крышка.

Спонтанная кристаллизация исследуемой соли протекала при непрерывном перемешивании раствора мешалкой так, что все образующиеся кристаллы находились во взвешенном состоянии. Обработка экспериментальных данных производилась с использованием известной зависимости, аналогичной закону Бугера-Ламберта-Бера для окрашенных растворов, согласно которой оптическая плотность суспензии при небольшой концентрации твердой фазы в ней прямо пропорциональна общей площади поверхности твердых частиц, содержащихся в растворе[113]:

$$D_0 = \lg\frac{I_0}{I} = K_c S \qquad (9)$$

где D_0 – оптическая плотность раствора соли в процессе кристаллизации; I_0, I – светопропускание раствора соли в начальный момент и в момент времени τ соответственно, %; K_c - константа светопоглощения соли, м$^{-2}$. Формула (9) лежит в основе фотоседиментационного анализа дисперсного состава пылей и порошков[113].

После окончания кристаллизации исследуемой соли (когда светопропускание и электропроводность раствора переставали меняться) мешалку выключали и записывали кривую изменения светопропускания раствора при седиментации в нём образовавшихся кристалликов исследуемой соли. По этой кривой, затем, рассчитывали гранулометрический состав образовавшегося кристаллического продукта и константу светопоглащения исследуемой соли K_c (методика расчёта дана в[113]). Таким образом, применявшаяся в[109-112] экспериментальная методика позволяла *in situ*, не прерывая процесс кристаллизации и не вмешиваясь в него, полностью проследить всю кинетику осаждения исследуемой соли, а также прямо в растворе, не извлекая осадок, определить гранулометрический состав кристаллов после завершения кристаллизации. Полученные, таким образом, совместные данные об изменении оптической плотности и электропроводности раствора позволили рассчитать динамику изменения общего числа образовавшихся в растворе кристаллов соли в ходе кристаллизации, их диаметр, а также другие параметры кристаллизационного процесса. По данной экспериментальной методике была изучена спонтанная кристаллизация целого ряда солей[109-112]: $NaNO_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, KNO_3, NaCl, KCl, $NaNO_2$, K_2SO_4, $Ba(NO_3)_2$. Полученные результаты показали, что спонтанная кристаллизация всех изученных солей, не смотря на их различие в растворимости и других физико-химических свойствах, подчиняется общим закономерностям. Так, оказалось, что наибольшее число кристалликов любой исследуемой соли в растворе образуется в самом начале процесса кристаллизации, сразу после окончания индукционного периода, что подтвердило теоретические оценки Тодеса[1]. Причём, образующиеся в этот момент кристаллы имеют микронный размер[109-112]. Этот результат хорошо согласуется с данными других исследователей[104, 114]. Например, в работе[114] при изучении спонтанной кристаллизации сульфата кальция в конце индукционного периода кристаллизации в растворе также были обнаружены кристаллы гипса микронных размеров.

В ходе кристаллизации общее число кристаллов любой исследованной соли в растворе непрерывно уменьшалось, что указывало на их агрегацию. Однако агрегирование кристаллов прекращалась после того, как в растворе полностью снималось пересыщение и он становился насыщенным[109-112], что согласуется с данными[93, 94, 95]. Для описания кинетики агрегации кристаллов было использовано известное уравнение Смолуховского[48] для коагуляции коллоидов. Действительно, как при коагуляции коллоидов, так и при спонтанной кристаллизации из растворов, преобладающим типом столкновений частиц в растворе является бинарный (т. е. взаимодействие происходит только между двумя частицами, а одновременное столкновение трех или более кристаллов или коллоидных частиц происходит значительно реже и его можно не учитывать). В случае агрегации кристаллов известная формула Смолуховского[48] для коагуляции коллоидов может быть преобразована к виду[109-112]:

$$N = \frac{N_0}{1 + K_a N_0 (\tau - \tau_0)} \qquad (10)$$

где τ_0 – время, после которого в растворе протекает только рост образовавшихся кристаллов (зародышеобразование кристаллов завершилось или незначительно), с; K_a – коэффициент скорости агрегации кристаллов, $с^{-1}$. Во многих опытах τ_0 соответствовало окончанию индукционного периода кристаллизации[109-112].

Отметим, что в этом уравнении под N подразумевается общее число кристаллических частиц, включая не только кристаллы, но и агрегаты (агломераты) из кристаллов, т. е. агрегат или агломерат считается одной кристаллической частицей.

Типичные полученные результаты[109-112] в координатах уравнения (10) показаны на рис. 7 и 8.

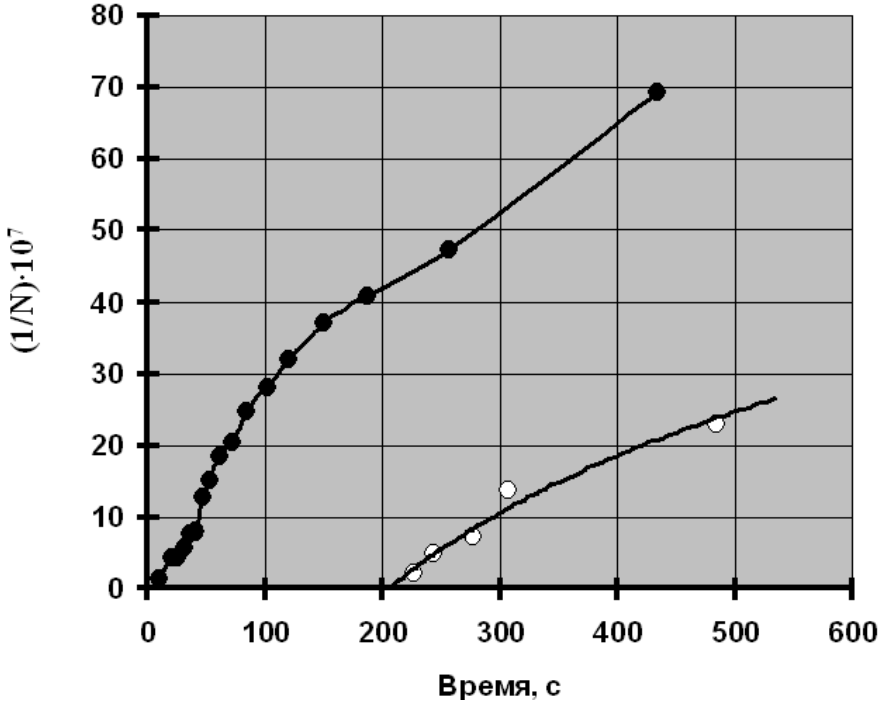


Рис. 7. Кинетика агрегации кристаллов $NaNO_2$ и $Ba(NO_3)_2$ в координатах уравнения (10): ○ - $NaNO_2$; ● - $Ba(NO_3)_2$[109].

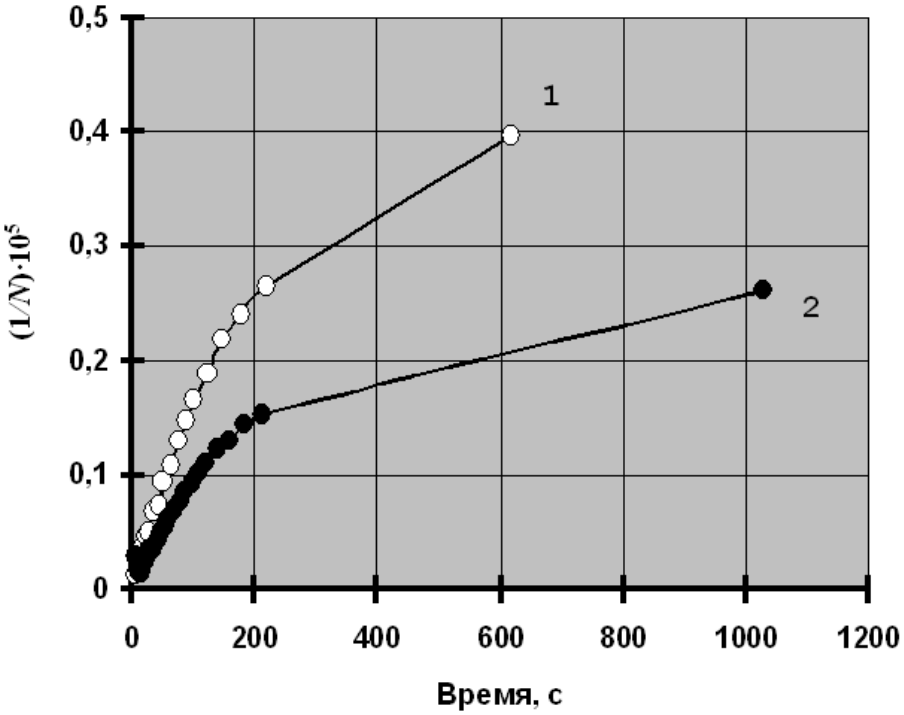


Рис. 8. Кинетика агрегации кристаллов KCl в координатах уравнения (10): 1 – опыт 3; 2 – опыт 5[110].

Видно, что в начальный период кристаллизации зависимости имеют линейный вид, свидетельствующий о справедливости формулы (10). Однако по мере приближения к состоянию равновесия наблюдается постепенное отклонение от линейности, обусловленное тем, что коэффициент скорости агрегации K_a уменьшается по мере снятия пересыщения в растворе, так как при этом, по-видимому, снижается вероятность срастания кристаллов[95]. Тем не менее, уравнение (10) может использоваться для приближённого описания кинетики агрегации кристаллов при спонтанной кристаллизации (коэффициент корреляции 0,60-0,99)[109-112]. Подобные зависимости (рис. 7 и 8) были получены для всех изученных солей[109-112]. Пересыщение растворов в экспериментах[109-112] было очень маленьким. Однако кристаллизация всех без исключения солей сопровождалась агрегацией кристаллов. Недостатком работ[109-111] является то, что в них не было проведено микроскопическое исследование образовавшегося в конце кристаллизации кристаллического осадка. Однако в последующей работе[112] этот недостаток был устранён, и детальное микроскопическое исследование осадка подтвердило, что он действительно состоял из кристаллических агломератов.

Таким образом, заканчивая этот раздел можно сделать вывод, что вся совокупность результатов, полученных разными исследователями, свидетельствует о том, что спонтанная кристаллизация любой соли всегда сопровождается агрегацией кристаллов (по крайней мере, в начальный период процесса).

IV. Формальный учёт процесса агрегации кристаллов при кристаллизации

Одна из первых моделей процесса формирования кристаллического осадка при кристаллизации, учитывающая агрегацию кристаллов, была предложена в работе[115]. Модель предполагает, что рост кристаллов протекает исключительно за счёт их агрегации и последующего срастания в агрегатах (собственный рост кристаллов в растворе и в агрегатах при этом не учитывается), а разрушение образовавшихся агломератов не происходит. Механизм срастания кристаллов в агрегатах (т. е. образования агломератов из агрегатов) не анализируется. Со ссылкой на работы[116, 117] предполагается, что константа скорости агрегации остаётся постоянной на

протяжении всего процесса агрегации. Хотя теоретический анализ показывает, что в перемешиваемых мешалкой растворах она должна меняться с увеличением размера сталкивающихся частиц[96-98], т. е. по мере роста кристаллов и агломератов. Стадия зарождения и последующего роста первичных кристаллов также не анализируется. Вся модель построена для непрерывного процесса. В балансовом уравнении учитывается скорость образования агломератов из первичных кристаллов, скорость формирования вторичных агломератов из первичны агломератов, и скорость вывода всех видов агломератов из системы. Сопоставление этой модели с экспериментальными данными было проведено только на качественном уровне.

В монографии Мелихова и Меркуловой[118] также рассмотрен процесс кристаллизации с учётом возможной агломерации кристаллов. Кроме того, учитывается изменение числа кристаллов за счёт их разрушения и внесения в раствор затравки. Базовое уравнение модели выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial f_T(V_T,\tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial V_T}\left(q_v \frac{\partial f_T}{\partial V_T}\right) - \frac{\partial (f_v f_T)}{\partial V_T} + W^* \qquad (11)$$

где V_T – объём кристалла, м^3; q_v – коэффициент диффузии кристаллов в пространстве параметра V_T; f_v – средняя скорость изменения V_T; W^* - интенсивность изменения числа кристаллов объёмом V_T вследствие их раскалывания, агрегации или добавления затравки в систему; f_T – функция распределения кристаллов по объёму.

В правой части уравнения (11) первый член отражает изменение числа кристаллов данного размера из-за возможных случайных колебаний (флуктуаций) скоростей роста их граней, а второй – вследствие их роста в пересыщенном растворе. Далее, после ряда преобразований и упрощений, было получено интегро-дифференциальное уравнение, сравнение которого с экспериментальными данными не производилось.

В работах[94, 95] известное балансовое уравнение для непрерывного процесса[41-43, 45] было упрощено для случая изотермической периодической кристаллизации с учётом возможного образования и разрушения агломератов кристаллов:

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} + V(C)\frac{\partial[\phi(d)f]}{\partial d} = J(C)\delta(d - d_c) - A^* + D^* \qquad (12)$$

где $\delta(d\text{-}d_c)$ – дельта Дирака функция для случая, когда все зарождающиеся кристаллы имеют размер критического зародыша d_c; $\phi(d)$ – функциональная зависимость скорости роста кристаллов от их размера; $J(C)$ –скорость зародышеобразования, описываемая уравнением (5), в котором C_m заменено на C_0; A^* и D^* - функции задающие скорости образования и разрушения агломератов соответственно; $V(C)$ – линейная скорость роста кристаллов, выраженная известной эмпирической формулой

$$V = k_g (C - C_0)^z \qquad (13)$$

Сравнивая уравнение баланса массы кристаллизующегося вещества для классического варианта модели (без учёта образования агрегатов и их разрушения) с полученными в первой из этих работ[94] экспериментальными данными по кинетике кристаллизации гидроксида алюминия авторы нашли: z=2, $J(C)$=0, $\phi(d)$=1, k_g=3,55·10^{-4} (для скорости роста кристаллов в мкм/ч и концентрации раствора, выраженной в г/л в пересчёте на Al_2O_3). При этом кристаллизация гидроксида алюминия протекала в присутствии затравочных кристаллов, и при низкой их концентрации в растворе сопровождалась продолжительными индукционными периодами. Все эксперименты были проведены на реальных промышленных алюминатных растворах. Наилучшее совпадение теоретических кривых с экспериментальными данными наблюдалось для опытов, где кристаллизация протекала без индукционных периодов. Кроме того, при сравнении полученных результатов с данными работ[119, 120], где опыты проводились на имитатах промышленных растворов, приготовленных из чистых химических реактивов, было отмечено расхождение в величине среднего коэффициента скорости роста кристаллов, в частности, там было найдено более высокое значение k_g=8·10^{-4}. На основании этого авторы[94, 95] делают вывод о том, что в их модель необходимо ввести поправки, учитывающие вторичное зародышеобразование. При этом они не анализируют, вызывающий ряд вопросов, факт наличия индукционных периодов в их опытах при кристаллизации в присутствии достаточно большого количества затравочных кристаллов (затравочное

отношение 15-25 %). Между тем, последнее свидетельствует о том, что: (а) либо в качестве затравки были использованы кристаллы, несоответствующие тем, что кристаллизуются из данного раствора в данных экспериментальных условиях (другая модификация, другие параметры кристаллической решётки и т. п.), либо (б) в растворе присутствуют растворённые примеси, блокирующие изломы и другие точки роста на поверхности кристаллов затравки. Именно эти причины могли привести к появлению наблюдаемых индукционных периодов кристаллизации. Так как в экспериментах[94, 95] использовались кристаллы затравки, полученные из промышленного алюминатного раствора, то наиболее вероятной нам представляется вторая причина. В её пользу говорит тот факт, что при увеличении концентрации затравочных кристаллов в растворе индукционные периоды кристаллизации исчезали (вследствие того, по-видимому, что примесь не могла уже полностью заблокировать всю поверхность затравочных кристаллов). На это же косвенным образом указывают данные работы[121], где при исследовании кристаллизации соды из промышленного алюминатного раствора была отмечена очень низкая скорость роста её затравочных кристаллов. Причём кристаллы затравки были получены из этого же раствора и в тех же экспериментальных условиях, что исключало их несоответствие условиям кристаллизации. В[121] отмечено, что одной из причин чрезвычайно низкой скорости роста кристаллов соды могло быть наличие растворённой, тормозящей рост, примеси в промышленном алюминатном растворе.

Во второй работе[95] с предложенной моделью сопоставляются экспериментально измеренные с помощью счётчика Коултера кривые распределения кристаллов по размерам на разных стадиях кристаллизационного процесса. Сравнение проводится уже с учётом возможности агрегирования и дробления кристаллов в ходе кристаллизации. При этом постулируется, что вероятность срастания кристаллов при столкновениях определяется степенной зависимостью от пересыщения раствора, аналогичной формулам (5) и (13). Обработка экспериментальных данных для этой зависимости дала показатель степени равный 4. Дальнейший, с учётом этого, расчёт привёл к удовлетворительному совпадению экспериментальных и теоретических зависимостей[95]. Следует, однако, отметить противоречивость всех этих расчётов. Так, одни параметры и зависимости кристаллизационного процесса были получены из сопоставления с экспериментальными данными теоретического

уравнения баланса массы кристаллизующегося вещества, которое не учитывало процессы агрегирования и разрушения кристаллов при кристаллизации[94], и удовлетворительно описывало кинетические кривые. Причём для лучшего согласия теории с опытом был введён учёт процесса вторичного зародышеобразования (корректность, которого, как отмечалось выше, вызывает сомнения). Другие же параметры кристаллизационного процесса были найдены из другого балансового уравнения, уже учитывающего процессы агломерации и дробления кристаллов[95].

Учёт процессов агрегации кристаллов в модели массовой кристаллизации солей из растворов был выполнен также Мошинским[122]. Для этого в уравнение для функции распределения кристаллов по объёмам были внесены соответствующие изменения. Разрушение агрегатов в процессе кристаллизации не учитывалось. Скорость роста кристаллов была задана формулой (13) при z=2. Коэффициент скорости агрегации (по терминологии Мошинского – коагуляционное ядро) был принят постоянным на протяжении всего процесса, т. е. он не зависел ни от пересыщения раствора, ни от размера сталкивающихся частиц. Были рассмотрены различные варианты решения полученного уравнения, сопоставление с экспериментальными данными не производится[122].

Очень простой метод теоретической оценки ожидаемого гранулометрического состава кристаллов в конце кристаллизационного процесса предложен в работах[110, 111]. Как уже упоминалось выше, в этих работах было показано, что кинетика агрегации кристаллов в ходе кристаллизации может быть приближённо описана уравнением коагуляции коллоидов Смолуховского[48]. Поэтому можно было предположить, что и распределение кристаллов по размеру будет подчиняться тем же закономерностям. Так, согласно теории Смолуховского, при её приложении к случаю агрегации кристаллов, число кристаллических агрегатов N_{k}, состоящих из k первичных частиц (кристаллов) будет определяться выражением[110, 111]:

$$N_k = \frac{N_0[K_a N_0(\tau - \tau_0)]^{k-1}}{[1 + K_a N_0(\tau - \tau_0)]^{k+1}} \qquad (14)$$

Размер таких кристаллических агрегатов d_{k} и их массовую долю в осадке Q_{k} в первом приближении можно рассчитать по уравнениям[110, 111]:

$$d = d_k = \left(\frac{6m_k}{\pi \rho_{\text{Т}}} \right)^{1/3} \tag{15}$$

$$Q_k = \frac{100 m_k N_k}{m} \tag{16}$$

$$Q = \sum_k Q_k \tag{17}$$

где d_k – диаметр кристалла или кристаллического агрегата, состоящего из k первичных кристаллов, м; m_{k} – масса кристаллического агрегата, состоящего из k первичных кристаллов, кг; m – общая масса соли осаждённой из раствора, кг Q_k - массовая доля в осадке кристаллов или кристаллических агрегатов, состоящих из k первичных кристаллов, %; Q – общая массовая доля в осадке всех кристаллов и кристаллических агрегатов, состоящих из 1 до k первичных кристаллов, %.

Отметим, что здесь под первичными кристаллами подразумеваются те кристаллы соли, которые были в растворе сразу после окончания индукционного периода кристаллизации, перед началом процесса агрегации.

По данным[109-111] среднее число кристаллов в кристаллических агрегатах не превышало 20 шт. Следовательно, при росте первичных кристаллов внутри агрегатов их влияние на рост друг друга (например, за счёт взаимного перекрывания их поверхностей) было минимальным, и в первом (самом грубом) приближении рост первичных кристаллов в агрегатах можно рассматривать так, словно они растут в объёме раствора. Тогда масса первичного кристалла в конце кристаллизации будет равна m/N_0 , а масса агрегата из k первичных кристаллов соответственно $m_k=km/N_0$. Поэтому, с учётом изменения концентрации соли в растворе при кристаллизации, формулы (15) и (16) примут вид[110, 111]:

$$d_k = \left[\frac{6(C_{in} - C_0) v k}{\pi N_0 \rho_{\text{Т}}} \right]^{1/3} \tag{18}$$

$$Q_k = \frac{100 k [K_a N_0 (\tau_\infty - \tau_0)]^{k-1}}{[1 + K_a N_0 (\tau_\infty - \tau_0)]^{k+1}} \tag{19}$$

где τ_∞ - продолжительность процесса кристаллизации, с.

Результаты вычислений[110, 111] по уравнениям (17)-(19) представлены на рис. 9 и 10.

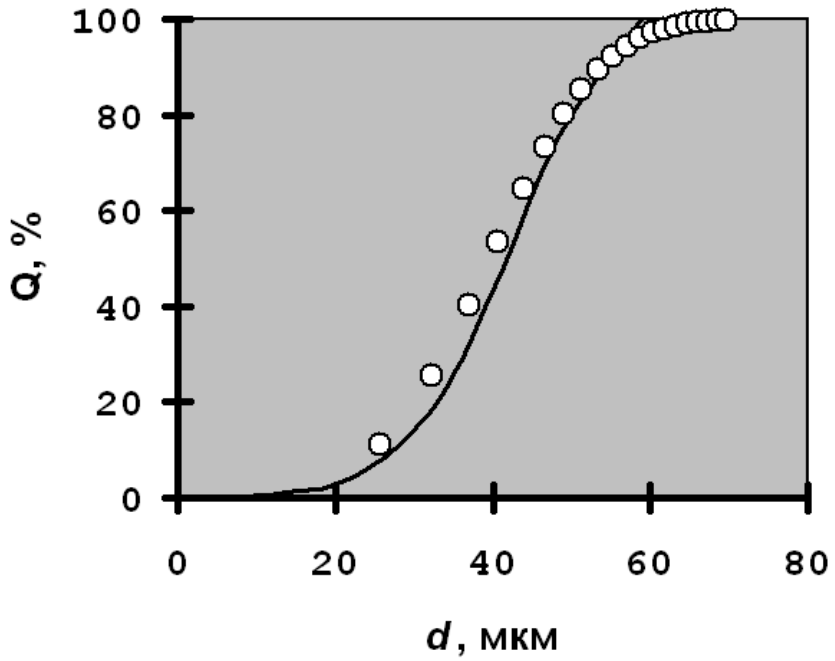


Рис. 9. Гранулометрический состав кристаллов KCl после окончания кристаллизации[110]: ○ — эксперимент; ▬ — теоретический расчёт по формулам (17)-(19).

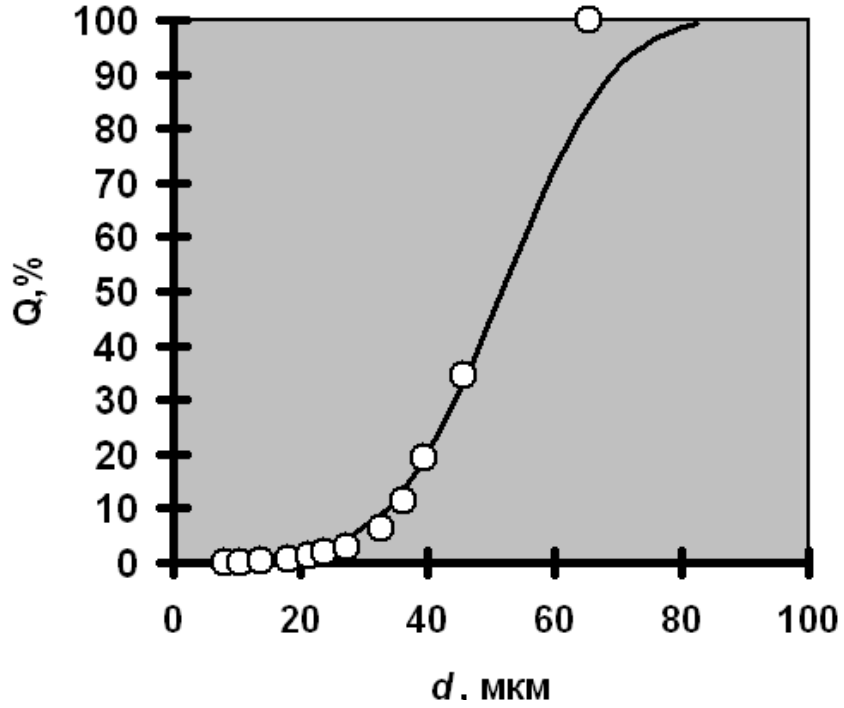


Рис. 10. Гранулометрический состав кристаллов NaCl после окончания кристаллизации[111]: ○ — эксперимент; ▬ — теоретический расчёт по формулам (17)-(19).

Как видно, в целом наблюдается неплохое согласие между экспериментальными точками и расчётными кривыми. Однако имеются некоторые различия. Расхождение между экспериментальными и теоретическими данными в области малых d может быть объяснено, по-видимому, процессом дробления кристаллов и вторичным зародышеобразованием. Различия же в области больших d (см. рис. 10), очевидно, являются следствием принятых упрощающих предположений при расчёте размеров кристаллических агрегатов. Так, если в крупных агрегатах число первичных кристаллов превышает 20 шт, то рост в них первичных кристаллов уже нельзя рассматривать так, словно последние растут в объёме раствора. Необходимо, следовательно, учитывать взаимное перекрывание поверхностей первичных кристаллов (часть первичных кристаллов внутри такого агрегата с какого-то момента времени вообще прекратит рост, так как вся их поверхность будет заблокирована другими первичными кристаллами). Принятый выше упрощающий расчёт размеров кристаллических агрегатов не учитывает всё это, и поэтому даёт завышенный размер таких агрегатов (рис. 10).

В упомянутых выше расчётах были использованы значения K_a , найденные при обработке данных по кинетике агрегации кристаллов по формуле (10)[110, 111]. И хотя аппроксимация прямыми криволинейных зависимостей (см. рис. 7 и 8) является довольно грубым приближением, тем не менее, как видно (рис. 9 и 10), это даёт неплохое согласие с экспериментом. Наверное, это совпадение было бы ещё лучше, если бы удалось установить функциональную зависимость величины K_a от условий проведения кристаллизации, от текущего пересыщения раствора. Пока же приходится принимать, что K_a является постоянной величиной на протяжении всего кристаллизационного процесса, а само значение K_a находить из экспериментальных данных[109-111].

Из этого краткого, далеко не полного, обзора предложенных разными исследователями моделей кристаллизации видно, что все они носят формальный, описательный, а не предсказательный характер. При сопоставлении той или иной модели с экспериментальными данными всегда решалась обратная задача: определение параметров модели, при которых она лучше всего согласуется с результатами эксперимента. Чаще всего априори или на основании очень скудного экспериментального материала в модели вводились разного рода уравнения, описывающие рост, за-

родышеобразование, агрегацию и агломерацию кристаллов. Так, для скорости зародышеобразования в большинстве случаев использовалось уравнение (5) с заменой C_m на C_0, а для скорости роста кристаллов – формула (12). Для скорости срастания кристаллов (скорость агломерации) предлагается использовать формулу, аналогичную зависимостям (5) и (12) без всякого на то экспериментального обоснования. При этом, в виду большого числа неизвестных параметров, неизбежно происходит их подгонка под конкретные условия данного эксперимента, что придаёт предложенным моделям локальный характер, делает их пригодными для описания хода процесса кристаллизации только в заданных экспериментальных условиях. Бывает также, как это отмечается в работе[123], что при анализе экспериментальных данных по кристаллизации одной и той же соли с использованием различных моделей разные исследователи приходят к прямо противоположным выводам. Так, при изучении кристаллизации гидроксида алюминия в работе[124] была установлена сильная зависимость скорости агломерации от размера сталкивающихся кристаллов, а в другом аналогичном исследовании[95] был получен прямо противоположный результат – скорость агломерации не зависела от размера кристаллов.

На наш взгляд, гораздо больший интерес представляют модели процесса, построенные на экспериментально обоснованных данных о механизме его протекания, в которые можно подставить уравнения и параметры кристаллизационного процесса, полученные из других независимых источников (экспериментов или литературных данных). Такие модели носят уже предсказательный характер и поэтому наиболее правильно описывают ход и механизм кристаллизации. Но для этого надо экспериментально изучить различные стадии кристаллизации. При этом, если по кинетике роста кристаллов уже накоплено большое количество экспериментальных результатов и общий вид возможных зависимостей примерно ясен (и их уже используют в описанных выше моделях), то по кинетике зарождения, агрегации и механизму срастания кристаллов в агрегатах существует довольно большой экспериментальный пробел и целый ряд теоретических противоречий.

V. Механизм агрегации и срастания кристаллов при кристаллизации

К сожалению, среди исследователей до сих пор нет единого мнения о том, как происходит агрегация и последующее срастание кристаллов при кристаллизации, от чего зависит кинетика этих процессов. Всё это затрудняет разработку теории массовой кристаллизации, построение модели, описывающей формирование гранулометрического состава кристаллов при кристаллизации солей из растворов.

Очевидно, чтобы понять, как протекает агрегация и агломерация кристаллов при массовой кристаллизации необходимо решить две задачи: (1) установить кинетические закономерности агрегации и (2) вскрыть механизм срастания кристаллов.

Из самых общих соображений ясно, что процесс агрегирования кристаллов подобен процессу коагуляции коллоидов, так как в обоих случаях преобладающим типом столкновений в растворах будет бинарный (об этом уже упоминалось выше). Поэтому в первом приближении кинетика агрегации должна описываться уравнением Смолуховского для коагуляции коллоидов, дифференциальная форма которого этого случая может быть записано следующим образом:

$$-\frac{dN}{N^2} = K_a d\tau \qquad (20)$$

Следует признать, что формула (20) описывает кинетику процесса агрегации кристаллов не совсем точно, так она не учитывает возможный распад образовавшихся агрегатов. То же самое можно сказать и про описание кинетики коагуляции коллоидов уравнением Смолуховского[48]. Однако последнее неплохо согласуется с опытными данными, что свидетельствует о слабом разрушении агрегатов из коллоидных частиц в обычных условиях протекания коагуляции. По-видимому, в схожих условиях при кристаллизации из растворов, при не очень высокой концентрации твёрдой фазы в растворе и не очень интенсивном перемешивании его мешалкой, дробление кристаллов и разрушение агломератов также не будет существенным, тем более, что в отличие от агрегатов из коллоидных частиц, в которых последние соединены друг с другом слабыми силами Ван-дер-Ваальса (и им подобными), в агломератах при кристаллизации кристаллы связаны между собой на по-

рядок более мощными силами химической связи. О том, что дроблением кристаллов и разрушением агломератов при кристаллизации в первом приближении можно пренебречь свидетельствуют, в частности, результаты работ[47, 109-111]. Там было показано, что уравнение Смолуховского действительно может приближённо описывать кинетику агрегации кристаллов при спонтанной кристаллизации различных солей[47, 109-111] (см. выше рис. 7 и 8), а также и гранулометрический состав конечного кристаллического продукта (рис. 9 и 10). Добавим, что правомерность использования формулы (20) для анализа экспериментальных данных по агрегации кристаллов при кристаллизации в настоящее время общепризнана[125-130].

Естественно предположить далее, что коэффициент скорости агрегации кристаллов K_a в уравнении (20) можно представить в виде произведения нескольких сомножителей, отражающих вероятность столкновения кристаллов друг с другом в растворе, подходящей для срастания их ориентации в момент столкновения, а также вероятность их последующего срастание в результате этого столкновения[125-128, 131-134]. Так, в работах[112, 132, 134] предложено следующее выражение для K_a:

$$K_a = K_w \cdot P \cdot v^{-1} W \cdot W_1^* = K_w^* W \qquad (21)$$

где K_w – гидродинамический коэффициент, зависящий от гидродинамических условий проведения процесса кристаллизации и определяющий вероятность столкновения кристаллов в растворе, м^3/с; P – стерический фактор, равный вероятности подходящей для срастания кристаллов их ориентации в момент столкновения; W – вероятность срастания контактирующих кристаллов в момент соударения; W_1^* – вероятность того, что образовавшийся между кристаллами контактный мостик срастания (кристаллизационный мост) не будет разрушен при последующих столкновениях; $K_w^*=K_w P v^{-1} W_1^*$ – коэффициент пропорциональности, с$^{-1}$. Появление множителя v^{-1} в формуле (21) связано с тем, что в выражении (20) используется не концентрация кристаллов (коллоидных частиц) в растворе (как у Смолуховского[48]), а их общее число.

В процессе кристаллизации размер соударяющихся кристаллов будет увеличиваться вследствие их роста и срастания друг с другом. Поэтому величина гидродинамического коэффициента K_w (а значит и K_a) должна меняться[96-98]. Учёт этого

на примере коагуляции коллоидов в перемешиваемом мешалкой растворе был в свое время сделан в математической модели[135] путем численного решения уравнения Смолуховского (его дифференциальной формы) итерационным методом. Были получены зависимости изменения общего числа частиц в растворе от времени с момента начала коагуляции[135]. В работе[132] эти расчетные данные (кривая 1, рис. 2 работы[135]) были пересчитаны по уравнению (10). Результаты расчёта в координатах уравнения (10) показаны на рис. 11.

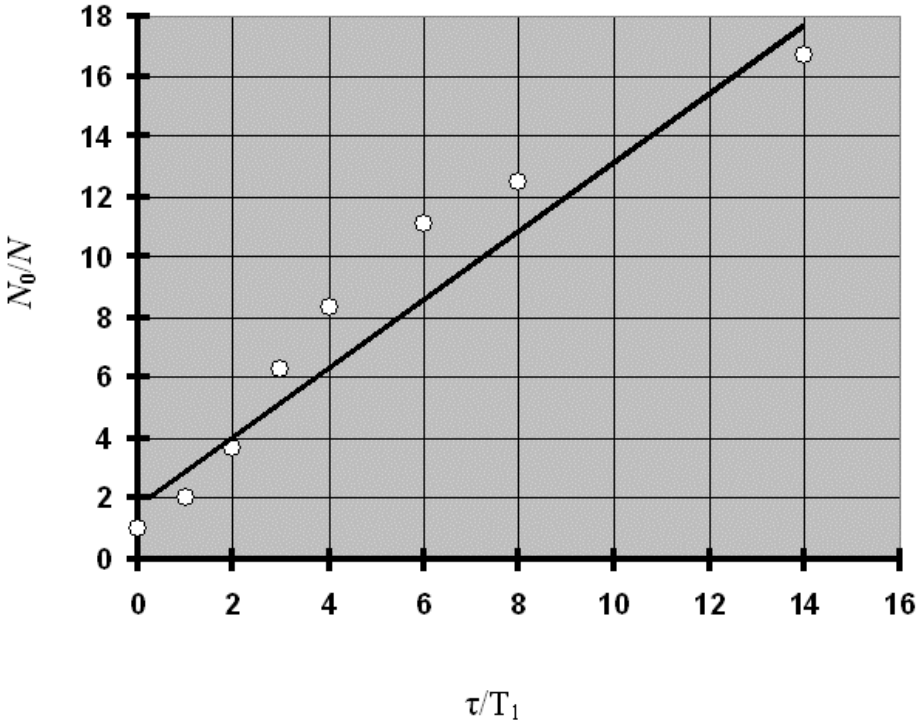


Рис. 11. Расчётные данные работы[135] в координатах уравнения (10): ○ - точки расчетной кривой 1 из рис. 2 работы[135]; ▬ - аппроксимирующая прямая; T_1 - время коагуляции, в течение которого общее число частиц в растворе N уменьшается до половины от своего начального значения N_0 (пересчёт сделан в работе[132]).

Как видно, расчетные значения работы[135] могут быть с удовлетворительной точностью аппроксимированы прямой[132] (коэффициент корреляции 0,97). Это означает, что с учетом обычной экспериментальной ошибки определения числа частиц в растворе в пределах 10%, при обработке экспериментальных данных по уравнениям (10) или (20), криволинейный вид экспериментальной зависимости, имеющийся на самом деле (при коагуляции в перемешиваемом мешалкой растворе,

когда величина K_a зависит от размера коллоидных частиц), выявлен не будет, и все экспериментальные точки будут с удовлетворительной точностью аппроксимироваться прямой.

Имеющиеся в литературе экспериментальные данные подтверждают этот вывод. Так, в работах[136, 137], изучалась коагуляция коллоидных частиц кремния[136] и диоксида титана[137] в перемешиваемых мешалкой растворах, и было установлено, что кинетика коагуляции в обоих случаях хорошо описывается уравнением (20). Кроме того, в целом ряде работ, посвящённых изучению кинетики агрегации кристаллов при кристаллизации, было установлено, что наилучшее описание процесса уравнением (20) достигается, если принять независимость K_a от размера агрегирующих частиц[95, 123, 125, 126, 130, 138]. Таким образом, при использовании уравнений (20) и (21) для обработки данных по агрегации кристаллов при спонтанной кристаллизации (или для моделирования этого процесса) коэффициент K_{w} можно считать постоянным и независящим от размеров кристаллов в течение кристаллизации.

Самый главный вопрос, который возникает при изучении агрегации и агломерации кристаллов солей при массовой кристаллизации – это вопрос о механизме срастания кристаллов. Первая попытка проанализировать этот процесс была предпринята в работе[139]. Предполагалось, что на первом этапе сближение кристалликов в растворе происходит за счет ван-дер-ваальсовских сил, и кристаллы затем некоторое время удерживаются друг около друга. За это время, вследствие роста, ближайшие грани кристаллов соприкасаются, и происходит их срастание. Было получено выражение для определения времени, необходимого для срастания кристаллов. Процесс агрегации рассматривался как поток кристаллов из глубины раствора к поверхности агломерата. Принималось, что турбулентность в кристаллизаторе однородна и изотропна, а радиус агломератов мал по сравнению с внутренним масштабом турбулентности. Из полученных в модели уравнений следовало, что увеличение пересыщения раствора и уменьшение размера срастающихся кристаллов уменьшают время срастания кристаллов: чем выше пересыщение раствора, тем легче образуются агломераты, а процесс агломерации мелких кристаллов протекает легче, чем больших.

Как видно, качественно модель согласуется с имеющимися в литературе экспериментальными данными. Аналогичная модель примерно через 10 лет была описана в работе[140]. В ней было предположено, что вероятность агломерации пропорциональна произведению двух вероятностей: столкновения двух кристаллов в растворе и их последующего срастания в результате образования между ними кристаллизационного моста. Предполагалось, что вероятность столкновения кристаллов в растворе прямо пропорциональна произведению концентраций разных классов сталкивающихся кристаллов [т. е., по сути, описывается уравнением (20)], а процесс срастания кристаллов (образования между ними кристаллизационного моста) протекает в соответствии со следующей схемой:

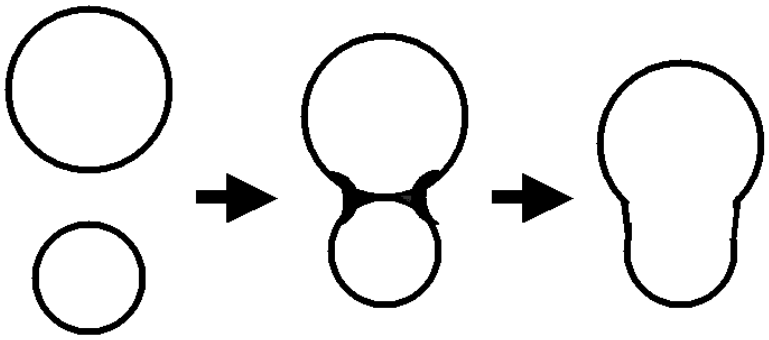


Рис. 12. Предложенная в работе[140] схема срастания кристаллов при кристаллизации.

Эта схема практически совпадает с тем, что было предложено ранее в работе[139]. Однако в ней почему-то не учитывается то, что, сблизившись, кристаллы продолжают расти. И предполагается, что преимущественно зарастает узкая щель в месте соединения двух кристаллов, в результате чего образуется соединяющий их кристаллизационный мост. Более логично представить схему срастания кристаллов по-другому:

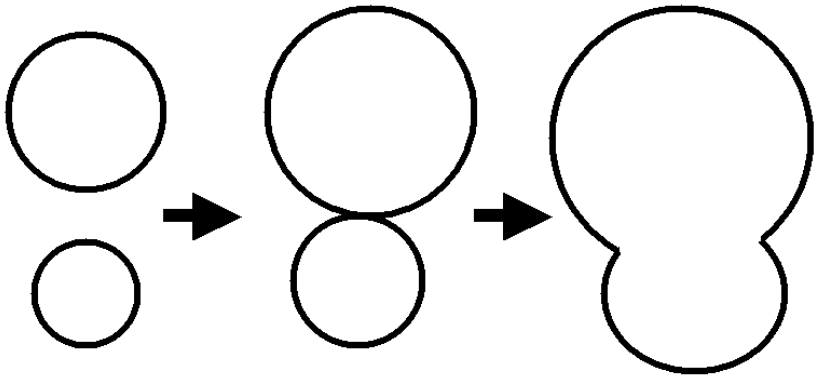


Рис. 13. Схема срастания кристаллов без образования кристаллизационного моста между ними.

Рис. 13 показывает, как должно происходить срастание кристаллов на самом деле, если оно действительно протекает за счёт роста их граней. Этот вариант срастания (рис. 13) предполагает, что после столкновения кристаллы продолжают расти, и никакого преимущественного зарастания перешейка между ними нет. Поэтому, естественно, что кристаллизационный мост между кристаллами не образуется.

В модели[140], как и в работе[139], предполагается, что срастание кристаллов происходит в результате роста их граней. Однако для этого необходимо, чтобы кристаллы были в контакте друг с другом достаточно продолжительное время, в течение которого произойдёт зарастание зазора между ними. По оценке[140] это время составляет от 0,5 до 5000 с, что, как признают сами авторы модели[140], значительно превышает реальную величину, которая, судя по данным[141], равна примерно 0,05 с.

Аналогичного взгляда на механизм срастания кристаллов придерживается Мелихов[61]. Он считает, что срастанию способствуют ступени и другие выступы на поверхности кристаллов. При скольжении кристаллов друг относительно друга в перемешиваемом мешалкой растворе кристаллы могут зацепиться друг за друга этими выступами и оставаться в таком состоянии некоторое время, за которое они успеют срастись. Соответственно кристаллы с атомно-гладкими гранями срастаются хуже. Численное математическое исследование процесса срастания закреплённых друг около друга кристаллов в омывающем их растворе показало, что вследствие отложения кристаллизующегося вещества на гранях кристаллов в узкой щели между ними там возникает градиент концентраций[142]. Причём, максимального значения концентрация кристаллизующейся соли достигает на входе в зазор. Это приводит к образованию там выростов, слипание которых приводит к возникновению кристаллизационного моста[142].

Хоундслоу (Houndslow) и Брэмлей (Bramley) также придерживаются аналогичного подхода к срастанию кристаллов[125-128, 130, 131, 143]. Их модели агломерации являются несколько изменённым вариантом моделей, предложенных ранее в работах[139, 140]. Так же, как и там, предполагается, что при столкновении двух кристаллов в растворе, они, в результате действия сил адгезии, некоторое время удерживаются друг около друга, и за это время в точке контакта кристаллов образуется кристаллизационный мост[125]. Брэмлей (Bramley) исследуя кристаллизацию моногидрата оксалата кальция предположил, что скорость образования кристаллизационного

моста контролируется диффузией в узкой щели между срастающимися кристаллами[143]. Причём, в отличие от представлений Мелихова[61, 142], срастание кристаллов происходит в глубине щели, в точке, где кристаллы соприкасаются. При этом предполагается, что осаждение кристаллизующегося вещества на гранях кристаллов внутри щели не происходит (не объясняется почему), а рост протекает только в точке контакта. При сравнении его модели с полученными им экспериментальными данными по кристаллизации моногидрата оксалата кальция он показал, что скорость формирования кристаллизационного моста определяется скоростью диффузии кристаллизующейся соли вдоль щели между кристаллами, а коэффициент скорости агрегации лучше всего коррелируется с пересыщением внутри щели между кристаллами, чем с пересыщением в объёме раствора. Кроме того, процесс срастания при кристаллизации из раствора нестехиометрического состава определяется концентрацией иона, который находится в недостатке[143].

Хоундслоу (Houndslow) с соавторами выполнив математическое моделирование процесса срастания кристаллов на основе модели Брэмлей (Bramley), пришёл к выводу, что концентрация раствора внутри щели между кристаллами будет уменьшаться при приближении к точке срастания кристаллов[125], что согласуется с расчётами Мелихова с соавторами[142]. Однако образования выростов на входе в щель (как это получается при вычислениях в работе[142]) тут не обнаружено. Причина этого расхождения, возможно, заключается в том, что Хоундслоу (Houndslow) с соавторами рассматривал широкую конусообразную щель[125], а в работе[142] наоборот анализируется случай длинной и узкой щели между кристаллами. При этом Хоундслоу (Houndslow) с соавторами, в отличие от Брэмлей (Bramley), рассматривает рост не только узкого перешейка между кристаллами, но и граней последних внутри щели[125].

Анализ влияния гидродинамических условий проведения кристаллизации в модели[125] показал, что увеличение интенсивности перемешивания снижает вероятность срастания кристаллов. Это качественно хорошо согласуется с экспериментальными данными и выводами, вытекающими из других моделей процесса (см. выше). В работе Хоундслоу (Houndslow) с соавторами теоретически проанализировано также влияние взаимной ориентации кристаллов на их срастание[125]. При этом принято, что скорость зарастания щели между кристаллами прямо пропорциональ-

на объёмной концентрации раствора, скорость роста площади поверхности кристаллизационного моста – квадрату времени, а агломерат является устойчивым, если он не разрушается под влиянием гидродинамических сил при проведении процесса кристаллизации. Возможность разрушения агломератов при их столкновении между собой, со стенками кристаллизатора и мешалкой не рассматривалась. В результате проведённого расчёта была построена диаграмма наиболее устойчивого взаимного расположения кристаллов в агломерате[125].

В последующей совместной работе Хоундслоу (Houndslow) и Брэмлей (Bramley) попытались улучшить свою предыдущую модель процесса срастания кристаллов[130]. Они постулировали, что скорость срастания прямо пропорциональна скорости роста кристаллов, последняя же для рассматриваемого ими моногидрата оксалата кальция пропорциональна квадрату пересыщения раствора. Таким образом, в отличие от своей ранней теории, в новой модели скорость срастания пропорциональна не объёмной концентрации соли в растворе, а квадрату пересыщения раствора. Пересыщение раствора, при этом, выражается через произведение концентраций ионов кальция и оксалата и произведение растворимостей этой соли (отсюда и появляется квадрат пересыщения при сохранении диффузионного контроля за ростом граней кристаллов в щели между ними). Сравнивая модель с экспериментальными данными Хоундслоу (Houndslow) и Брэмлей (Bramley) получают неплохое согласие между теорией и опытом[130].

Ещё через несколько лет эти исследователи опубликовали новую статью, в которой признали, что выполненный им ранее расчёт массопереноса в щели между срастающимися кристаллами является некорректным, и предложили ещё одну новую модель процесса срастания[128]. В этой модели они предполагают, что агрегация кристаллов при массовой кристаллизации происходит согласно теории коагуляции коллоидов Смолуховского[48], и коэффициент скорости агрегации не зависит от размеров сталкивающихся кристаллов. При этом, анализируя собственные экспериментальные данные и результаты других исследователей, Хоундслоу (Houndslow) и Брэмлей (Bramley) приходят к выводу, что в рассматриваемых ими условиях проведения кристаллизации (относительно невысокая скорость перемешивания раствора мешалкой и небольшой размер кристаллов) разрушением кристаллов и агломератов при кристаллизации можно пренебречь[128]. Кроме того, из анализа микро-

фотографий агломератов кальцита они заключили, что скорость роста граней сблизившихся кристаллов внутри щели между ними почти не отличается от скорости роста самих кристаллов, т. е. замедления зарастания щели вследствие диффузии не происходит. Для сопоставления новой модели с экспериментом авторы использовали ранее опубликованные ими экспериментальные результаты. Было получено удовлетворительное описание последних в рамках этой новой модели процесса.

Отметим, что почти всегда предложенные модели кристаллизации неплохо согласуются с экспериментальными данными, полученными этими же авторами. Всё это, по-видимому, является следствием достаточно сложных уравнений со многими неизвестными коэффициентами, которые применяются для описания кристаллизационного процесса. При сопоставлении любой предложенной модели с экспериментом многие из этих коэффициентов подбираются методом наименьших квадратов в различных его вариантах. Поэтому нет ничего удивительного, что и ранняя, и более поздняя модель процесса агрегации и срастания кристаллов упомянутых выше авторов удовлетворительно согласовывалась с опытными данными. То же самое можно сказать и про модели других исследователей.

Общим недостатком всех перечисленных выше моделей процесса агломерации кристаллов при массовой кристаллизации является, на наш взгляд, то, что они, по сути, не объясняют, как происходит срастание кристаллов. Так, при сближении двух кристаллов между ними всегда остается тонкая прослойка раствора. Поэтому при росте двух ближайших граней сблизившихся кристаллов навстречу друг другу, между этими гранями в растворе будет возникать расклинивающее давление, которое не позволит им соприкоснуться, а затем срастись (не надо забывать, что это не закреплённые неподвижные кристаллы, которые при росте их граней могли бы “выдавить” раствор из щели между ними, а это - движущиеся в растворе кристаллы, находящиеся в нём во взвешенном состоянии). Далее, даже если в результате роста грани сблизившихся кристаллов соприкоснутся, это не приведет к их срастанию. При соприкосновении граней кристаллов между ними возникнут ван-дер-ваальсовские силы притяжения. Для срастания же кристаллов необходимо возникновение химической связи между соприкоснувшимися гранями. Кроме того, для срастания кристаллов путём роста их граней навстречу друг другу необходимо, чтобы кристаллы были рядом друг с другом (в виде агрегата) достаточно продол-

жительное время. Однако, исходя из данных[141], время контактирования кристаллов при их столкновении в перемешиваемом мешалкой растворе, как уже упоминалось, составляет величину порядка 0,05 с. Ясно, что столь короткого промежутка времени недостаточно для срастания кристаллов (особенно это касается кристаллов малорастворимых солей, имеющих низкие скорости роста).

Между тем, еще в 60-х годах прошлого века А. Ф. Полаком был предложен другой механизм срастания кристаллов[144]. Он предполагает, что срастание кристаллов происходит в результате образования между ними контактов срастания в виде зародышей-мостиков[144]. Зародыши-мостики образуют химическую связь между сблизившимися гранями кристаллов (рис. 14).

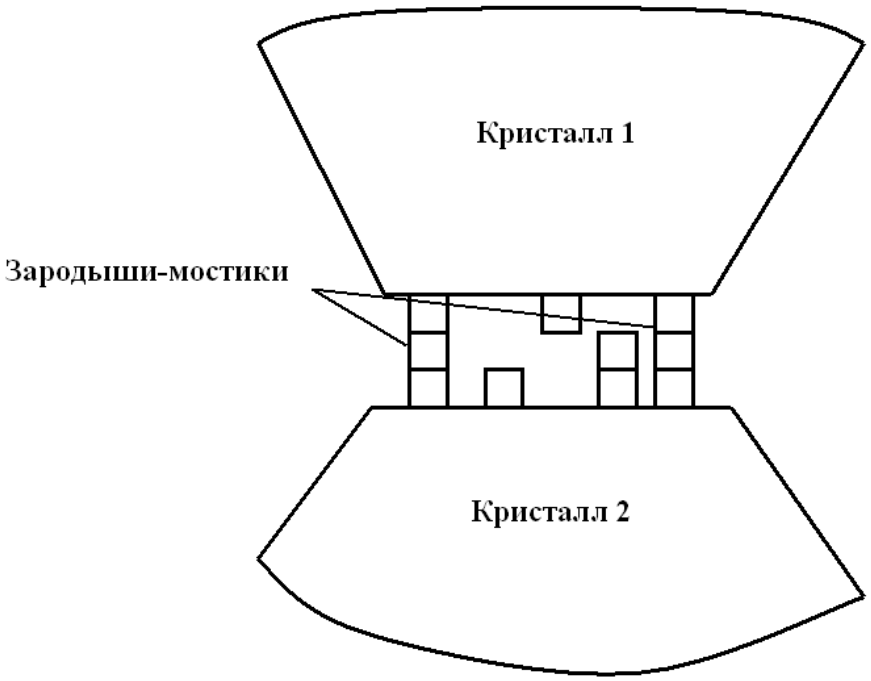


Рис. 14. Предложенная Полаком схема срастания двух кристаллов[144].

Полак показал, что образование таких зародышей-мостиков в щели между двумя гранями сблизившихся кристаллов является энергетически выгодным процессом[144], а работа (A) образования зародыша-мостика определяется уравнением[144-146]:

$$A = \frac{4h^2\sigma^2}{h\rho_T \frac{RT}{M} \ln\frac{C}{C_0} + 2\sigma} \qquad (22)$$

где h – высота зародыша-мостика, соединяющего срастающиеся кристаллы, м; М – молярная масса соли, кг/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль); Т – абсолютная температура, К; σ – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) на границе раствор-кристалл, Дж/м^2.

Данный механизм срастания был, затем, подтвержден экспериментально Щукиным и Амелиной с сотрудниками при исследовании элементарных актов срастания кристаллов гипса в статических условиях, когда кристаллы приводили в соприкосновение друг с другом, прижимали к друг другу с различным усилием, фиксировали в таком положении, и помещали в насыщенный или пересыщенный раствор[145, 146]. После выдержки кристаллов гипса в таком состоянии некоторое время, их извлекали из раствора и с помощью специально разработанной экспериментальной установки измеряли силу сцепления кристаллов между собой[147]. Было установлено, что срастание кристаллов возможно лишь в пересыщенных растворах, а в насыщенных растворах между кристаллами образуются только коагуляционные контакты (слипание кристаллов за счет сил Ван-дер-Ваальса). Там же было получено уравнение, описывающее вероятность срастания кристаллов (W) от времени их контактирования и пересыщения раствора[145, 146]: Данное уравнение можно представить в виде[132]:

$$W = 1 - e^{-D_3 \cdot e^{-\frac{D_1}{\ln(C/C_0)+D_2}}} \tag{23}$$

$$D_1 = \frac{4h\sigma^2 N_A M}{\rho_T R^2 T^2} \tag{24}$$

$$D_2 = \frac{2\sigma M}{h\rho_T RT} \tag{25}$$

$$D_3 = I_0 \tau_k \tag{26}$$

где D_1, D_2, D_3, I_0 – константы; τ_k – время контактирования кристаллов при столкновении, с.

Справедливость установленных закономерностей была, затем, подтверждена при исследовании срастания кристаллов и частиц различных соединений и солей, в том числе и разнородных кристаллов[148-151]. Интересно отметить, что примерно че-

рез 20 лет аналогичное исследование с измерением сил сцепления кристаллов между собой при их срастании, но уже на более современном уровне, было повторено в работе[152]. Однако полученные результаты интерпретировались по-другому[152, 153].

Не смотря на то, что теория Полака[144] была экспериментально подтверждена Щукиным и Амелиной с сотрудниками[145-151], которые получили выражение, описывающее вероятность срастания кристаллов в пересыщенном растворе, всё это, как видно из приведённого выше обзора, не было принято во внимание другими исследователями при описании процесса формирования гранулометрического состава кристаллов солей при кристаллизации. Это было обусловлено, по-видимому, тем, что многие исследователи считают, что при массовой кристаллизации условия срастания кристаллов, сходные с теми, что были в работах[145-151], в частности поджим кристаллов друг к другу, не реализуются. Поэтому теорию Полака[144], на их взгляд, можно применять только для срастания неподвижных кристаллов в статических условиях. Кроме того, высказываются сомнения в возможности образования зародышей-мостиков между кристаллами при кристаллизации.

Тем не менее, недавно в работе[132] было предположено, что в процессе массовой кристаллизации солей срастание их кристаллов протекает именно по механизму, предложенному Полаком[144]. Так, в условиях массовой кристаллизации кристаллы находятся в постоянном движении, претерпевают столкновения между собой, с мешалкой и стенками кристаллизатора, поэтому условие поджима может быть выполнено в момент столкновения кристаллов в растворе друг с другом. Так как частота таких столкновений достаточно велика, то какая-то часть столкновений должна сопровождаться образованием контактных зародышей-мостиков между кристаллами[132].

Для коэффициента скорости агрегации кристаллов в работе[132] было предложено уравнение, являющееся комбинацией формул (21) и (23):

$$K_a = K_w^* W = K_w^* \left(1 - e^{-D_3 \cdot e^{-\frac{D_1}{\ln(C/C_0)+D_2}}} \right) \qquad (27)$$

Уравнение (27) можно упростить, разложив экспоненту в ряд, и ограничившись первыми двумя членами этого ряда[132]:

$$K_a = K_w^* \left(1 - e^{-D_3 \cdot e^{-\frac{D_1}{\ln(C/C_0)+D_2}}} \right) \approx K_w^* D_3 \cdot \exp\left(-\frac{D_1}{\ln(C/C_0)+D_2} \right) \qquad (28)$$

После логарифмирования обеих частей выражения (28), была получена формула, удобная для дальнейших расчётов[132]:

$$\ln K_a = \ln\left(K_w^* \cdot D_3\right) - \frac{D_1}{\ln(C/C_0)+D_2} \qquad (29)$$

При кристаллизации соли в изотермических условиях D_1, $D_2 \approx$ const. Далее, если скорость перемешивания раствора мешалкой не меняется в течение процесса кристаллизации, то можно принять $\tau_k \approx$const. Поэтому D_3 будет также постоянной величиной (точнее будет изменяться в относительно небольших пределах)[132].

Если срастание кристаллов при кристаллизации происходит именно за счет образования контактных зародышей-мостиков, то компьютерная обработка данных по кинетике агрегации кристаллов (K_a и C) позволит подобрать значения параметров D_1, D_2 и $K_w^* \cdot D_3$, удовлетворяющих зависимости (29) Такие расчёты были выполнены в работах[112, 132-134]. Там были проанализированы экспериментальные данные по кинетике агрегации кристаллов целого ряда разных по своим физико-химическим свойствам солей (в том числе и ранее опубликованные) при спонтанной их кристаллизации из пересыщенных водных и водно-спиртовых растворов: $NaNO_3$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, KNO_3, NaCl, KCl, $NaNO_2$, K_2SO_4, $Ba(NO_3)_2$. И везде удалось подобрать такие значения постоянных D_1, D_2 и $K_w^* \cdot D_3$, при которых зависимость (29) в координатах $\ln K_a - 1/[\ln(C/C_0) + D_2]$ была линейной. Примеры полученных результатов приведены на рис. 15 и 16.

В работе[134] были проанализированы также экспериментальные данные по агрегации кристаллов моногидрата оксалата кальция, полученные Хоундслоу

(Houndslow) и Брэмлей (Bramley)[126, 130]. Результаты этих расчётов[134] показаны на рис. 17.

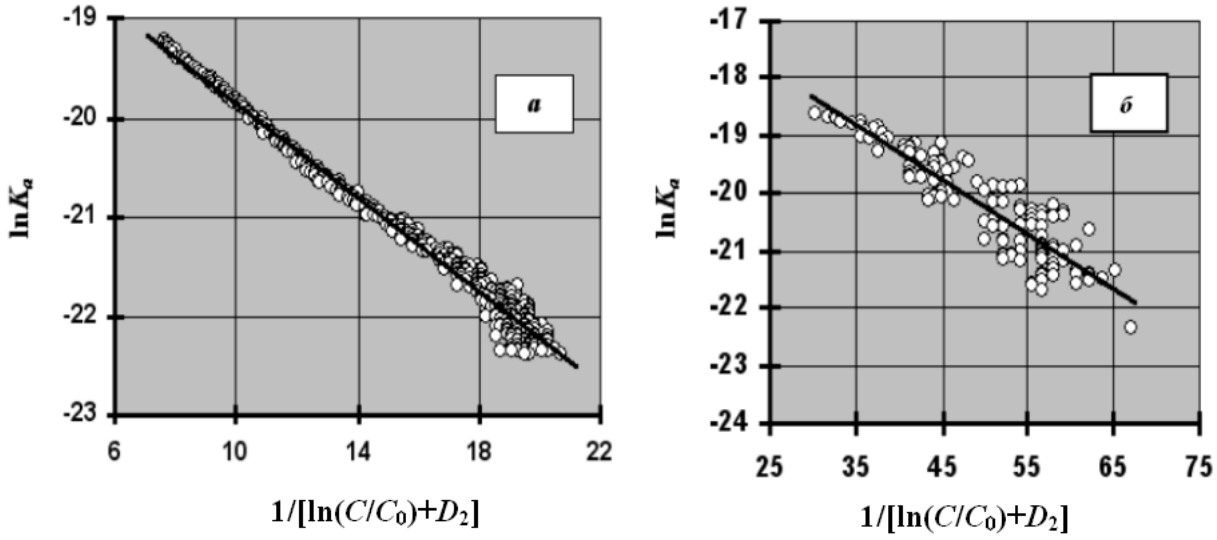


Рис. 15. Зависимость коэффициента скорости агрегации K_a кристаллов нитрата калия от степени пересыщения раствора C/C_0 в координатах уравнения (29): *а*– опыт 1; *б* – опыт 3[112].

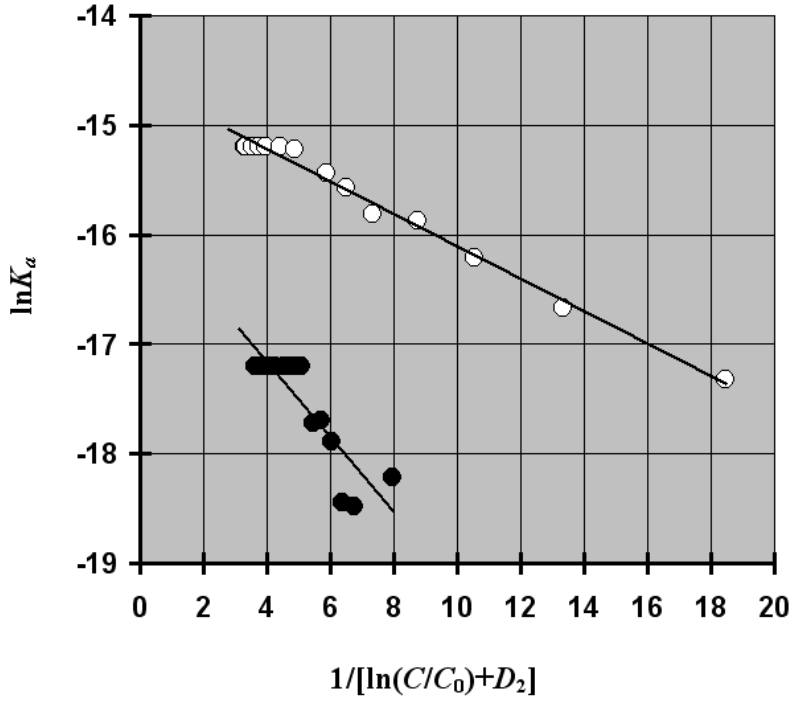


Рис. 16. Зависимость коэффициента скорости агрегации кристаллов K_a от степени пересыщения раствора C/C_0 в координатах уравнения (29): • – $Ba(NO_3)_2$, D_2=0,109; ○ – KNO_3, D_2=0,044[134].

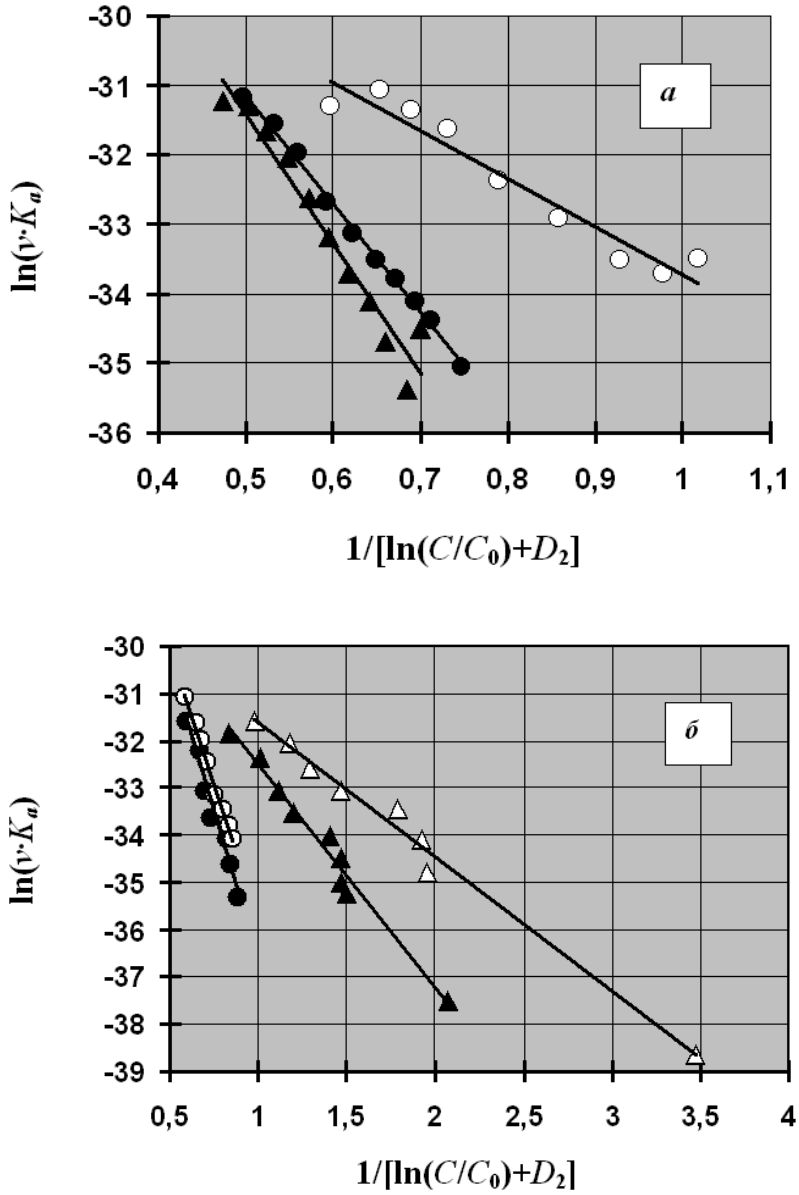


Рис. 17. Зависимость коэффициента скорости агрегации кристаллов моногидрата оксалата кальция от степени пересыщения раствора C/C_0 в координатах уравнения (29)[134]: *а*– данные работы[126], ○ – Ca/C_2O_4=2; ● – Ca/C_2O_4=3,33; ▲ – Ca/C_2O_4=2,5; *б* – данные работы[130], ○ – Ca/C_2O_4=1; ● – Ca/C_2O_4=0,2; ▲ – Ca/C_2O_4=10; Δ - Ca/C_2O_4=5.

Как видно, экспериментальные данные Хоундслоу (Houndslow) и Брэмлей (Bramley)[126, 130] также хорошо согласуются с теорией Полака[144] о срастании кристаллов через образование зародышей-мостиков между ними. Надо признать, однако, что это согласование может быть результатом удачного подбора неизвестных параметров в уравнении (29) для конкретных условий анализируемых экспериментов. Чтобы проверить это, в работах [112, 132-134] на основании найденных значений

параметров D_1 и D_2 по формулам (24) и (25) были рассчитаны такие фундаментальные величины, как удельные поверхностные энергии всех изученных солей. Этот расчёт имеет важное значение, так как в литературе опубликованы данные, полученные разными исследователями по величине удельных поверхностных энергий для ряда солей. Поэтому сопоставление их с результатами экспериментов по агрегации кристаллов показало бы являются ли найденные параметры D_1 и D_2 случайными величинами.

Рассчитанные по формулам значения σ для изученных в[112, 132-134] солей оказались разумной величины и более того они удовлетворительно совпали с имеющимися в литературе экспериментальными данными, полученными другими методами и другими исследователями, что свидетельствует о неслучайности найденных значений D_1 и D_2. Кроме того, была рассчитана также высота зародышей-мостиков, соединяющих срастающиеся кристаллы. Она оказалась также разумной величины. Обобщённые результаты всех этих расчётов приведены в таблице[112, 132-134]. Отметим не очень высокую точность найденных значений удельной поверхностной энергии и высоты зародыша-мостика. Однако если принять во внимание, что для оценки постоянных D_1, D_2 и $K_w^* \cdot D_3$ использовался нелинейный вариант метода наименьших квадратов, а также данные косвенных измерений, то вряд ли следовало ожидать лучших результатов[112, 132-134].

Таким образом, не только совпадение экспериментальных и теоретических зависимостей, но и расчёт значений величин удельных поверхностных энергий изученных солей подтверждает, что механизм срастания кристаллов, предложенный Полаком, выполняется не только при срастании кристаллов в статических условиях, но и при массовой кристаллизации из растворов.

Таблица. Результаты расчетов параметров процесса агрегации и срастания кристаллов при спонтанной кристаллизации различных солей из их пересыщенных водных и водно-спиртовых растворов[112, 132-134].

Формула соли	$C_{сп}$, %	σ, мДж/м^2	S_σ, мДж/м^2	$h\cdot10^9$, м	S_h, м	n*
KCl	0-25,76	0,98	0,703	4,1	0,214	223
NaCl	14,85-29,72	0,97	0,402	3,4	0,127	76
KNO_3	0	2,19	2,11	2,46	0,67	4202
	12,85	2,03	-	1,83	-	15
	7,73	0,96	-	2,34	-	11
$NaNO_3$	29,72	1,54	-	1,49	-	7
$CaSO_4\cdot2H_2O$	17,83	12,59	-	0,94	-	13
	17,83	10,78	-	1,08	-	7
$NaNO_2$	29,72	0,30	-	4,23	-	5
	32,20	0,44	-	4,40	-	14
K_2SO_4	5,15	1,66	-	2,02	-	17
	10,31	2,80	-	2,31	-	18
$Ba(NO_3)_2$	14,85	3,88	-	1,58	-	17
	5,94	2,58	-	1,57	-	17
$CaC_2O_4\cdot H_2O$[126]	0	24,3	-	1,09	-	10
		26,9	-	1,08	-	11
		16,3	-	1,07	-	9
$CaC_2O_4\cdot H_2O$[130]	0	21,0	-	1,15	-	7
		20,1	-	1,15	-	8
		8,7	-	1,56	-	7
		12,3		1,31		8

$C_{сп}$ - объемная доля спирта в растворе, %; S_σ – выборочное стандартное отклонение σ; S_h – выборочное стандартное отклонение h; n* – число расчётных точек.

Представляет интерес также оценить насколько энергетически выгодно образование зародышей-мостиков по сравнению с другими видами зародышеобразования. Такая оценка была произведена в работе[112]. Так, согласно классической теории зародышеобразования наименьший энергетический барьер по сравнению с другими видами “традиционного” зародышеобразования имеет зародышеобразование на собственной подложке. Работа образования двумерного зародыша на собственной подложке определяется формулой[154]:

$$A_s = \frac{\pi M \sigma^2 a}{\rho_T RT \ln(C/C_0)} \qquad (30)$$

где A_s – работа образования двумерного зародыша в форме диска на собственной подложке, Дж; a – параметр кристаллической решётки, м.

С учётом выражения (22) в[112] было получено соотношение между работой образования зародыша на собственной подложке и работой образования зародыша-мостика в щели между кристаллами:

$$\frac{A_s}{A} = \frac{\pi a}{2h}\left[\frac{1}{2} + \frac{\sigma}{h\rho_T RT \ln(C/C_0)}\right] \qquad (31)$$

Из уравнения (31) вытекает, что отношение A_s/A возрастает с уменьшением пересыщения раствора. Например, для $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в[134] было найдено (см. таблицу) $h \approx 1 \cdot 10^{-9}$ м. Следовательно, при $\sigma \approx 17 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2, ρ_T=2330 кг/м^3, a=4,75·10^{-10} м, T=298 K, C/C_0=3,05 соответствующая подстановка даёт $A_s/A \approx 2{,}34$.

Следовательно, образование зародышей-мостиков в узкой щели между срастающимися кристаллами происходит даже в отсутствии зародышеобразования на собственной подложке[112] и является наименее энергозатратным процессом из всех видов зародышеобразования.

VI. Формы срастания кристаллов в агломератах

Механизм срастания кристаллов, предложенный Полаком[144], в случае его реализации при массовой кристаллизации, предполагает, что в момент столкновения кристаллов в растворе между ними возможно образование соединяющего их зародыша-мостика. Так как зародышеобразование является флуктуационным (вероятностным) процессом, то сам акт срастания может протекать практически мгновенно при столкновении кристаллов в растворе, или за очень короткий промежуток времени. Поэтому, если этот образовавшийся агрегат не будет разрушен при последующих столкновениях с другими кристаллами, а также с мешалкой и стенками кристаллизатора, то после завершения процесса в кристаллическом продукте должны быть обнаружены сростки кристаллов очень причудливой формы. Возможно, количество их будет невелико, так как гидродинамические условия процес-

са кристаллизации приводят к морфологическому отбору образующихся агломератов из кристаллов и преобладанию среди них сростков правильной формы, имеющих низкое гидродинамическое сопротивление, вплоть до псевдомонокристаллов (см. выше). Однако обнаружение таких сростков кристаллов неправильной, причудливой формы явилось бы дополнительным свидетельством того, что предложенный Полаком механизм срастания кристаллов реализуется и в условиях массовой кристаллизации из растворов. Более того, по нашему мнению, обнаружение таких агломератов следует рассматривать, как прямое доказательство упомянутого механизма срастания кристаллов, так как никакая другая теория не в состоянии объяснить их образование (особенно это качается агломератов из крупных кристаллов, которые трудно удержать друг около друга силами Ван-дер-Ваальса).

Экспериментальная проверка этого предположения была выполнена в работах[112, 155], где образовавшийся после спонтанной кристаллизации осадок нитрата калия был тщательно исследован с помощью оптической и электронной микроскопии. Некоторые результаты этого исследования показаны на рис. 18.

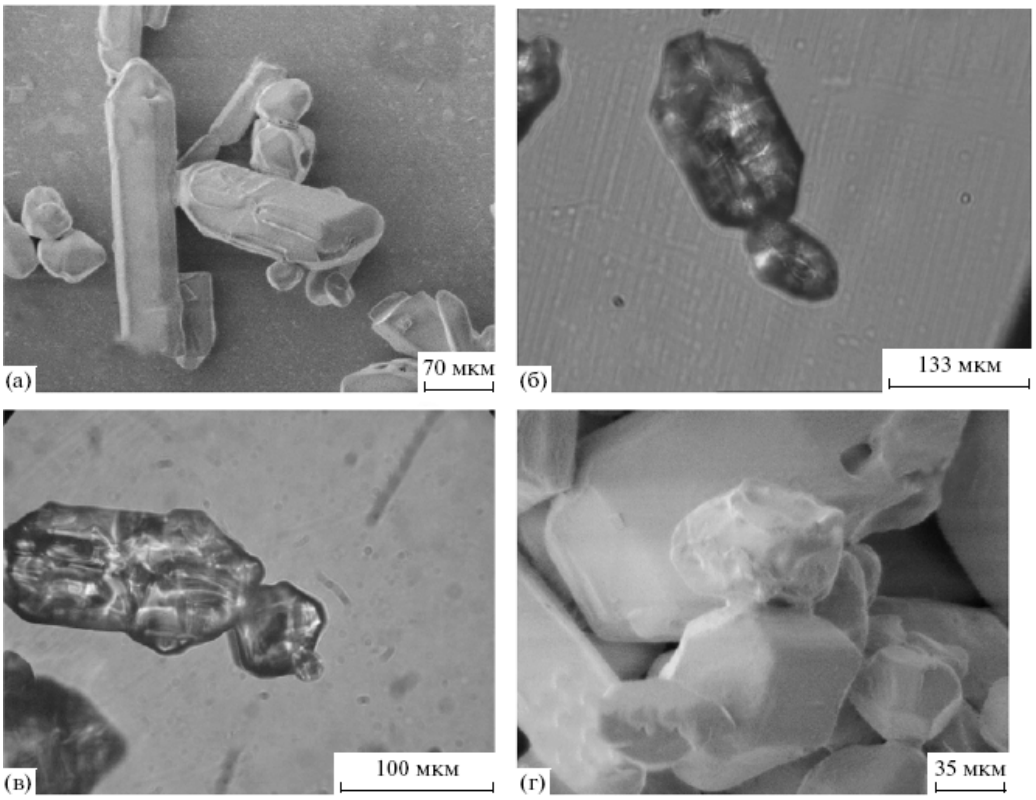


Рис. 18. Микрофотографии агломератов неправильной формы из кристаллов нитрата калия, обнаруженные в осадке после завершения кристаллизаци[155].

Так, на рис. 18 представлены микрофотографии агломератов неправильной формы из крупных кристаллов KNO_3, обнаруженные в осадке после завершения кристаллизации[112, 155]. Изображения были получены после небольшого травления поверхности кристаллов при ультразвуковом воздействии на них в 94 % этаноле. Эта процедура позволила разрушить псевдоагломераты, в которых кристаллы были связаны между собой силами Ван-дер-Ваальса[112, 155]. При анализе этих фотографий обращает на себя внимание факт взаимного расположения кристаллов в агломератах. Например, на рис. 18*а* показан агломерат из двух больших кристаллов. Очевидно, что столь необычный сросток кристаллов мог образоваться только в том случае, если их срастание произошло почти мгновенно во время столкновения или сближения в перемешиваемом мешалкой растворе. Фотографии похожих агломератов представлены также на рис. 18*б-г*.

Чтобы развеять сомнения в единичном, случайном факте обнаружения таких агломератов неправильной формы в работах[112, 155], были проанализированы также опубликованные результаты другими исследователей. Анализ этих данных показал, что фотографии кристаллических агломератов неправильной формы обнаруживаются во многих работах. Так, на фотографиях, представленных в работе[50], видны агломераты неправильной формы из кристаллов KNO_3 и $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$. На рисунках работ[51, 52] также можно наблюдать агломераты неправильной формы из довольно больших кристаллов KCl (см. выше рис. 1). Фотографии очень причудливых агломератов из кристаллов KCl представлены в работе[156].

Ниже приведены агломераты неправильной формы из кристаллов различных солей, которые можно найти при беглом обзоре работ по кристаллизации различных авторов.

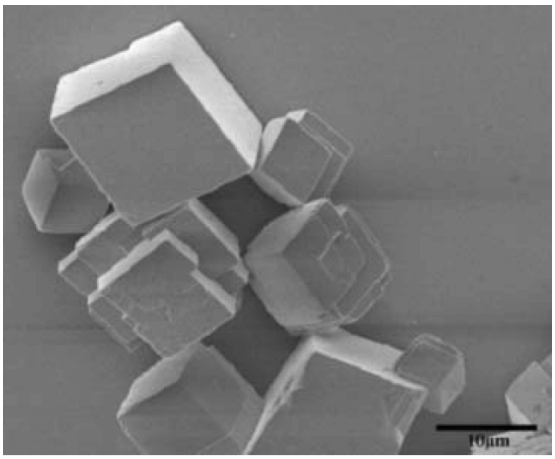
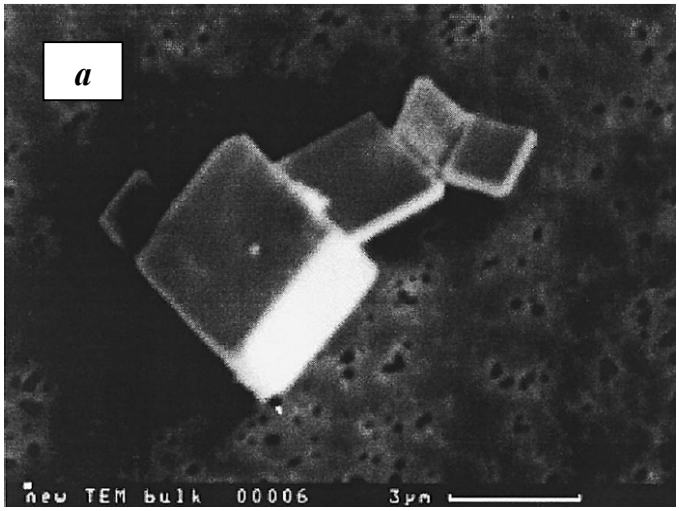


Рис. 19. Агломераты из кристаллов карбоната кальция, обнаруженные в работе[58].



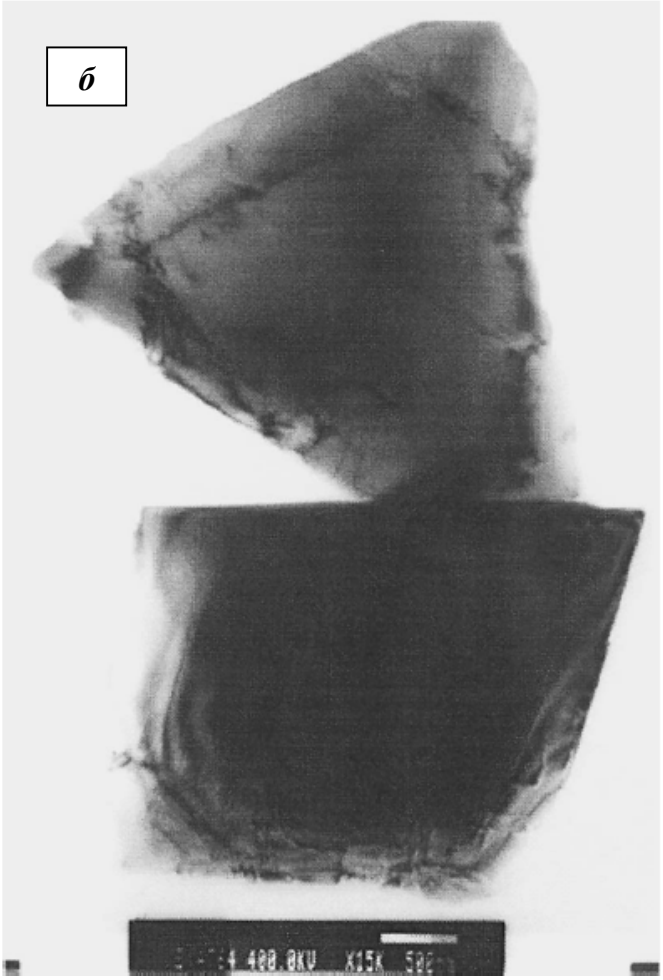


Рис. 20. Агломераты из кристаллов кальцита, обнаруженные в работе[77].

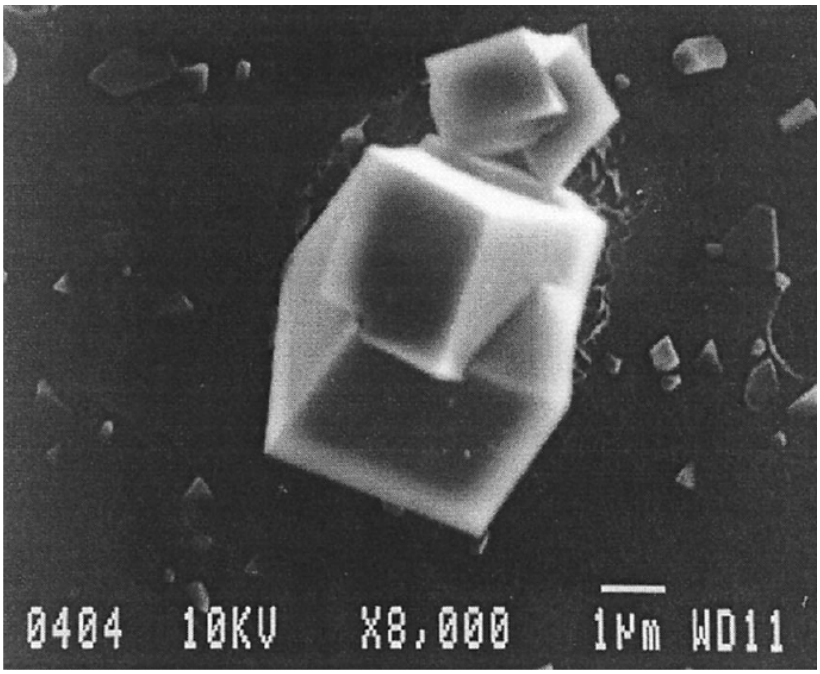


Рис. 21. Агломерат из кристаллов KNO_3, обнаруженные в работе[77].

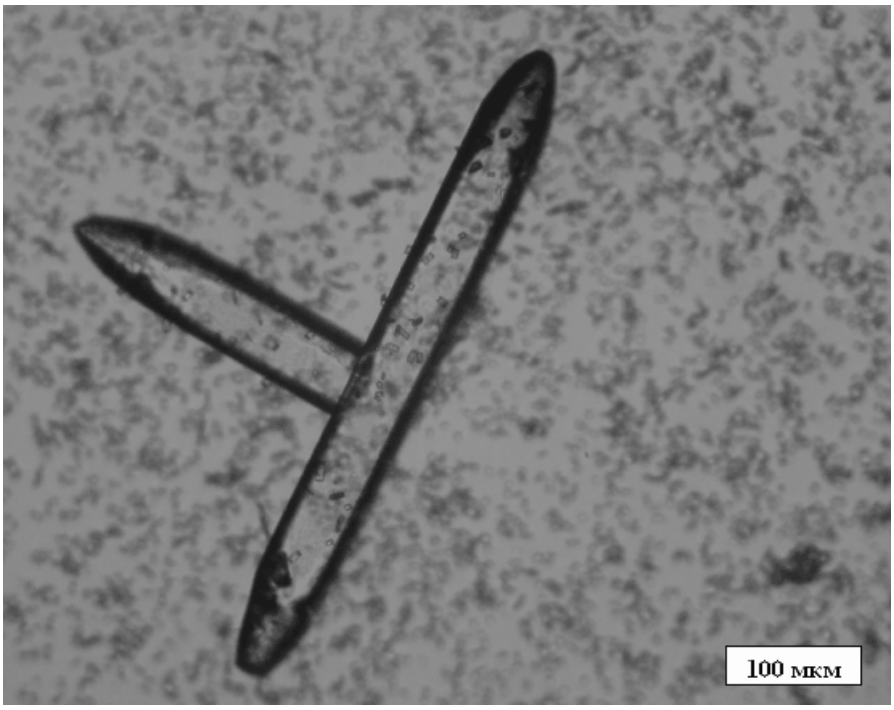


Рис. 22. Агломерат из кристаллов SnC_2O_4, обнаруженный Красильниковым В.Н. (ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург) при химическом осаждении этого соединения щавелевой кислотой в условиях слабого перемешивания и кипения раствора.

Как видно, действительно, при кристаллизации различных солей, отличающихся как по растворимости, так и по своим физико-химическим свойствам наблюдается образование агломератов неправильной формы. Такие агломераты формируются и из маленьких, и из больших кристаллов (рис. 18-22). И это не случайный факт, связанный с особыми условиями проведения кристаллизации в том или ином случае, это всеобщее явление, характерное для кристаллизации всех солей.

Образование таких агломератов, как уже отмечалось выше, можно объяснить только почти мгновенным срастанием кристаллов при их встрече или столкновении в растворе, что хорошо согласуется с теорий Полака и противоречит всем другим представлениям о механизме срастания кристаллов.

VII. Механизм формирования гранулометрического состава кристаллического осадка после окончания процесса зародышеобразования кристаллов в растворе

Если согласиться с тем, что срастание кристаллов при массовой кристаллизации из растворов протекает согласно теории Полака[144] через флуктуационное образование между кристаллами зародышей-мостиков, и кинетика процесса агрегации этих кристаллов описывается уравнениями теории коагуляции коллоидов Смолуховского[48] (а все приведённые выше экспериментальные результаты разных авторов свидетельствуют именно об этом), то можно попытаться построить новую модель процесса формирования кристаллического осадка при кристаллизации. Эта попытка была предпринята в работах[112, 157, 158](первый вариант модели опубликован в[157], а окончательный – в[112]). Предложенная модель, по сути, представляет собой приложение теории коагуляции коллоидов Смолуховского к спонтанной кристаллизации из растворов. Как было показано выше, теория коагуляции коллоидов Смолуховского позволяет приближённо описывать кинетику агрегации кристаллов и даже гранулометрический состав кристаллического продукта в конце кристаллизации. Поэтому именно эта теория была взята за основу предложенной модели. Кроме того, модель построена на следующих положениях, установленных экспериментально при изучении спонтанной кристаллизации различных солей[112]:

- в конце индукционного периода кристаллизации в растворе имеется N_0 кристалликов соли;
- после окончания индукционного периода кристаллизации общее число кристалликов соли в растворе N уменьшается вследствие их агрегации;
- срастание кристаллов при кристаллизации происходит путём образования между ними зародышей-мостиков в соответствии с теорией А.Ф. Полака[144];
- кинетика агрегации кристаллов при кристаллизации описывается известным уравнением Смолуховского для коагуляции коллоидных частиц [уравнение (20), см. выше], а константа скорости процесса (коэффициент скорости агрегации кристаллов) уменьшается вследствие снижения пересыщения в растворе и описывается формулой (28);
- зародышеобразование кристаллов в конце индукционного периода кристаллизации незначительно и им можно пренебречь.

В модели предполагается, что гранулометрический состав кристаллов при кристаллизации солей из водных растворов формируется в результате двух одновременно идущих процессов: (1) роста кристаллов в пересыщенном растворе и (2) агрегации и срастания кристаллов в ходе кристаллизации. Зародышеобразование и его влияние на формирование кристаллического осадка не рассматривается. Если принять, что процесс спонтанной кристаллизации может быть условно разбит на две последовательные стадии: (1) зародышеобразование кристаллов соли в растворе и (2) последующий рост, агрегация и срастание этих образовавшихся кристаллов, то в предложенной модели рассматривается именно вторая стадия процесса, когда зародышеобразование в растворе практически прекратилось и в нём образовалось какое-то начальное число микрокристаллов (N_0), в результате роста и агрегации которых и формируется конечный кристаллический продукт процесса.

Математически модель описывается системой дифференциальных уравнений, которые могут быть решены численно методом Рунге-Кутта[112]:

$$-\frac{dC}{d\tau} = 3{,}3\Psi^{-1}(\pi \cdot \rho_T)^{1/3} \cdot n^{1/3} \cdot k_g (C_{in} - C)^{2/3} (C - C_0)^z \qquad (32)$$

$$\frac{dn}{d\tau} = -n^2 \cdot v \cdot K_a = -n^2 \cdot v \cdot K_w^* \cdot D_3 \cdot e^{-\frac{D_1}{\ln\frac{C}{C_0}+D_2}} \quad (33)$$

$$\frac{dn_1}{d\tau} = -2 \cdot v \cdot K_a \cdot n_1 \cdot n \quad (34)$$

$$\frac{dn_2}{d\tau} = 2 \cdot v \cdot K_a (0{,}5 \cdot n_1^2 - n_2 \cdot n) \quad (35)$$

$$\frac{dn_3}{d\tau} = 2 \cdot v \cdot K_a (n_1 \cdot n_2 - n_3 \cdot n) \quad (36)$$

……..……..…

$$\frac{dn_k}{d\tau} = v \cdot K_a (n_1 \cdot n_{k-1} + n_2 \cdot n_{k-2} + n_3 \cdot n_{k-3} + ... + n_{k-1} \cdot n_1) - 2 \cdot v \cdot K_a \cdot n_k \cdot n \quad (37)$$

где Ψ – коэффициент сферичности кристаллов соли, учитывающий отличие их формы от сферы[159, 160]; n – общая концентрация кристаллов в растворе, м$^{-3}$; n_1 – концентрация первичных кристаллов в растворе (тех кристаллов, которые были в растворе сразу после окончания индукционного периода кристаллизации, перед началом процесса агрегации), м$^{-3}$; n_2, n_3, … n_k – концентрация кристаллов (точнее кристаллических агрегатов), состоящих из 2, 3, … k – первичных кристаллов соответственно, м$^{-3}$. Следует отметить, что сразу после окончания индукционного периода кристаллизации, перед началом процесса агрегации $n_1=n$.

В системе уравнений (32)-(37) первые два уравнения системы описывают изменение концентрации соли и общей концентрации кристаллов в растворе при кристаллизации после окончания индукционного периода. Следующие уравнения упомянутой выше системы позволяют найти концентрации кристаллов (кристаллических агрегатов), состоящих из двух, трех, четырех, ….k первичных кристаллов, в ходе кристаллизации. Выражение (32) представляет собой преобразованное (после соответствующих подстановок) уравнение (2), а формулы (33)-(37) – преобразованные уравнения теории коагуляции коллоидов Смолуховского[48].

Диаметр (d_k) образовавшихся кристаллов (кристаллических агломератов) и их массовая доля (Q_k) в осадке может быть в первом приближении найден по формулам[112, 157,158]:

$$d = d_k = \left(\frac{6k^{2/3}(C_{in} - C)}{\pi \rho_T \sum_k n_k k^{2/3}} \right)^{1/3} \tag{38}$$

$$Q_k = \frac{100 n_k k^{2/3}}{\sum_k n_k k^{2/3}} \tag{39}$$

$$Q = \sum_k Q_k \tag{40}$$

где d_k – диаметр кристалла или агломерата, состоящего из k первичных кристаллов, м; Q_k - массовая доля в осадке кристаллов или агломератов, состоящих из k первичных кристаллов, %; Q – общая массовая доля в осадке всех кристаллов и агломератов, состоящих от 1 до k первичных кристаллов, %.

Следует отметить, что уравнения (38) и (39) представляют собой модифицированные формулы (15) и (16). Их отличие от последних заключается в следующем. В формулах (15) и (16) не учитывается взаимное перекрывание поверхностей растущих внутри агломерата кристаллов. И поверхность роста агломерата представляет собой сумму поверхностей составляющих его кристаллов. Это приводит к завышению расчётной массы агломерата в процессе кристаллизации, особенно к концу процесса, когда число кристаллов, из которых состоит агломерат, превышает 20-40 шт. В уравнениях (38) и (39) сделана попытка учесть внутреннее перекрывание поверхностей кристаллов в агломерате. Агломерат, в данном случае, рассматривается, как монолитная частица, а его поверхность роста равна поверхности сферы такой же массы, как агломерат. Как показал соответствующий расчёт, это приводит к меньшему завышению массы агломерата в конце кристаллизации[157, 158] и, соответственно, к лучшему согласию экспериментальных и расчётных данных. Хотя, надо признать, что и этот способ расчёта является приближённым.

Типичные результаты проведённых в[112, 157, 158] расчётов по уравнениям (32)-(40) представлены на рис. 23 и 24.

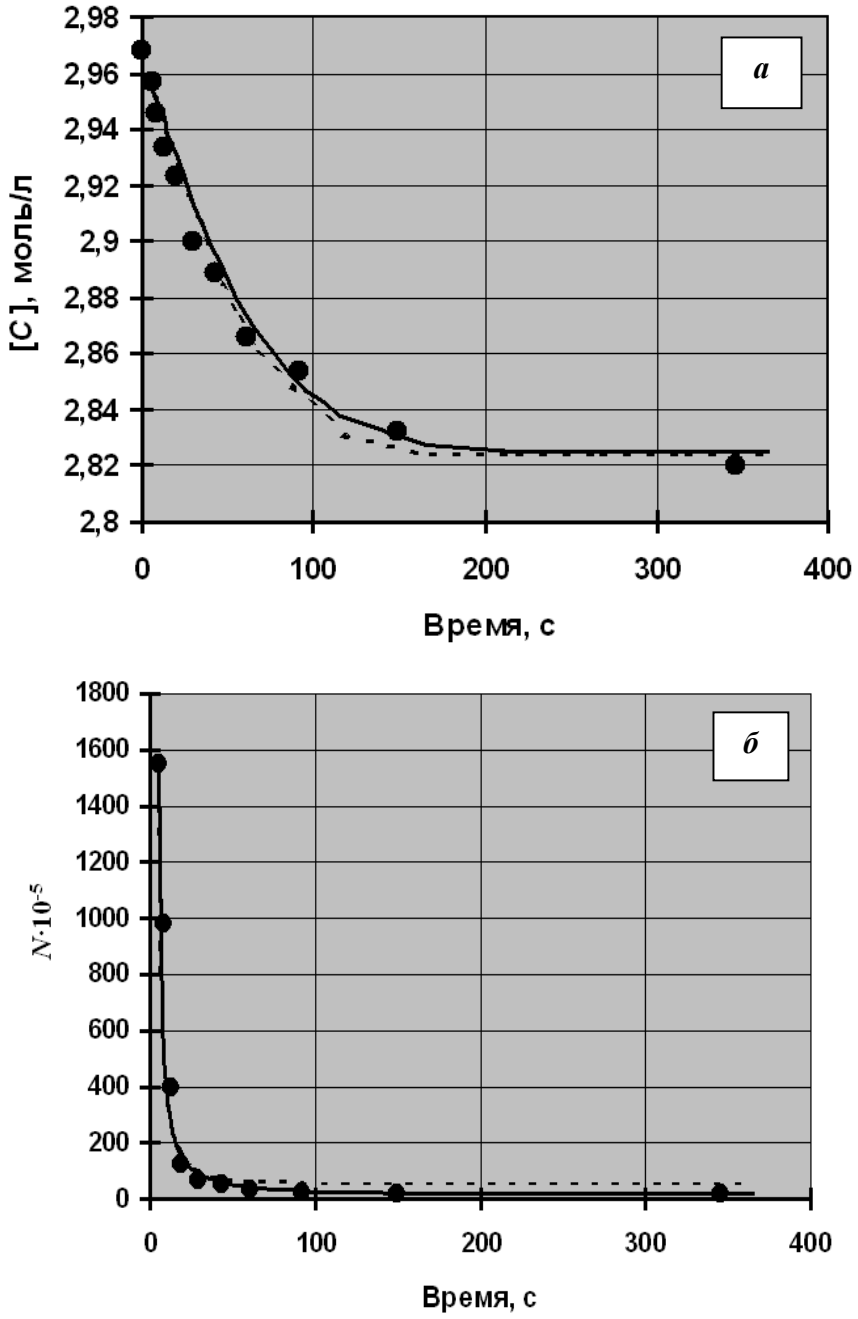


Рис. 23. Изменение концентрации и общего числа кристаллов KCl в растворе в одном из опытов при кристаллизации этой соли из водно-спиртового раствора[157]: ● – эксперимент; ▬ - теоретический расчёт при D_1=0,69·10^{-2}, D_2=0,70·10^{-3} и $K^*_w \cdot D_3$=0,52·10^{-8}; - - - – теоретический расчёт при средних параметрах D_1, D_2 и $K^*_w \cdot D_3$; [C] – молярная концентрация соли в растворе, моль/л.

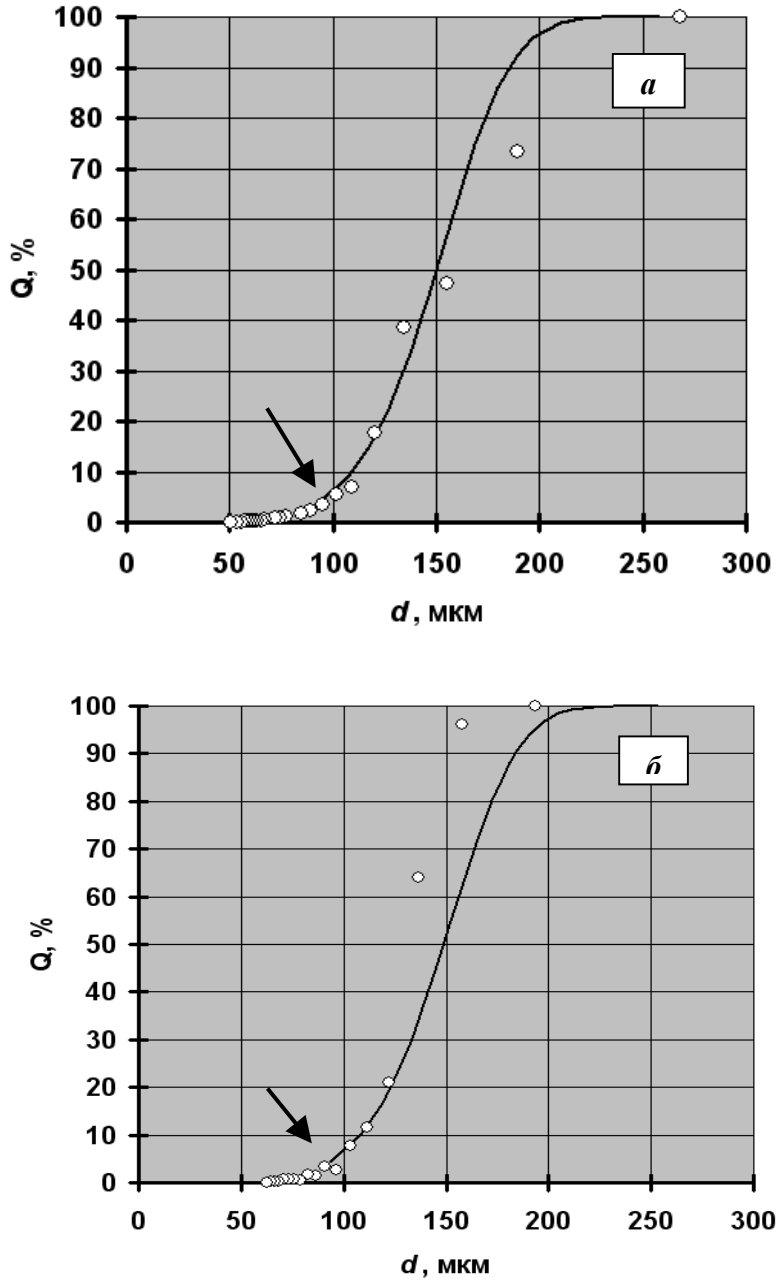


Рис. 24. Распределение по размерам кристаллов KNO_3 в конце кристаллизации этой соли из пересыщенного водного раствора[112]: *а* - опыт 1; *б* – опыт 4; ○ – эксперимент; ▬ - теоретический расчёт при D_1=0,2358, D_2=0,0483, $K^*_w \cdot D_3$=2,5 (опыт 1) и D_1=0,0455, D_2=0,0101, $K^*_w \cdot D_3$=11,608 (опыт 4).

Как видно, наблюдается неплохое совпадение экспериментальных данных с теоретическими кривыми. Особенно это касается результатов по снятию пересыщения в растворе (рис. 23*а*) и кинетике изменения общего числа кристаллов в ходе кристаллизации (рис. 23*б*). Несколько хуже теория и эксперимент согласуются при

расчёте ожидаемого гранулометрического состава конечного кристаллов после завершения кристаллизации. Так, на рис. 24 стрелками отмечено начало теоретических кривых, описывающих гранулометрический состав образовавшегося кристаллического продукта. Видно, что в области малых значений диаметров кристаллов по-прежнему наблюдается некоторое расхождение между теорией и экспериментом (см. рис. 10 и 24). Оно обусловлено приближённым характером расчётов по формулам (38) и (39), а также тем, что предложенная модель не учитывает процессы вторичного зародышеобразования и дробления кристаллов при их столкновении в растворе с мешалкой и стенками кристаллизатора. Вместе с тем, хорошее совпадение экспериментальных данных и расчётных кривых по изменению концентрации соли в растворе и общему числу кристаллов соли в растворе в ходе кристаллизации (рис. 23) свидетельствует о том, что предложенная в[112, 157, 158] модель в целом правильно описывает процесс кристаллизации после окончания индукционного периода кристаллизации и начала процесса агрегации кристаллов в растворе.

Отметим, что теоретический расчёт в[112, 157, 158] был произведён как для значений параметров k_g, D_1, D_2 и $K_w^*{\cdot}D_3$, найденных экспериментально для каждого конкретного опыта, так и для их средних значений, вычисленных по соответствующим уравнениям. Так, в последнем случае величина k_g рассчитывалась по уравнениям найденным экспериментально в[110-112], параметр $K_w^*{\cdot}D_3$ вычислялся, как среднее арифметическое из всех опытов для данной соли, а константы D_1 и D_2 рассчитывались по уравнениям (24) и (25) исходя из найденных значений удельной поверхностной энергии и высоты зародыша-мостика для данной соли (см. таблицу).

Таким образом, экспериментальные данные по кристаллизации трёх изученных в[112, 157, 158] солей (хлоридов калия и натрия, а также нитрата калия) подтверждают предложенную модель кристаллизации.

Отличительной особенностью этой модели является то, что почти все входящие в неё параметры могут быть определены из независимых экспериментов, или взяты из литературных данных. К таким параметрам, например, относятся коэффициент скорости роста кристаллов k_g, коэффициент сферичности Ψ кристаллов соли, растворимость соли при данной температуре, удельная поверхностная энергия соли. Специальные эксперименты нужны только для определения всего трёх

величин: высоты зародыша-мостика (h), общей концентрации кристаллов соли в растворе перед началом процесса агрегирования кристаллов (n), и произведения $K_w^* \cdot D_3$. Причём, некоторые и из этих параметров можно оценить теоретически или исходя из экспериментальных данных по кристаллизации других солям. Например, из приведённой выше таблицы вытекает, что высота зародыша-мостика для большинства солей лежит в пределах 1-4 нм.

Следует отметить также, что ранее при проверке предлагаемых моделей кристаллизации всегда решалась обратная задача, когда экспериментальное распределение кристаллов по размерам сопоставлялось с балансовыми уравнениями предложенной модели, и расчётным путём находились параметры модели, при которых она лучше всего описывала экспериментальные данные. Так как исходные балансовые уравнения модели представляли собой довольно сложные математические выражения со многими переменными, то это повышало вероятность нахождения оптимальных параметров, при которых теоретические и экспериментальные зависимости совпадали. При этом никак не решалась задача, например, учёта взаимного перекрытия поверхностей кристаллов внутри агломерата, о которой упоминалось выше, и другие подобные ей проблемы, т. е. в большинстве случаев предлагалась математическая модель процесса на не очень обоснованных теоретических и экспериментальных данных. И совпадение такой модели с экспериментом совсем не всегда означает, что она правильно описывает моделируемый процесс. Например, в литературе есть работы, в которых известное уравнение Ерофеева-Аврами-Колмогорова применяют для описания процессов, для которых оно в принципе не применимо (многостадийные химические реакции, неизотермическая кристаллизация и т. п.). Тем не менее, для этого уравнения находят параметры, при которых теоретическая зависимость совпадает с экспериментальной.

При проверке предложенной в работах[112, 157, 158] модели решалась прямая задача: в уравнения модели подставлялись параметры, предварительно найденные при анализе экспериментальных данных по кристаллизации изученных солей. Далее производился расчёт, и его результаты сравнивались с экспериментальными кривыми. В результате было получено удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных зависимостей, что подтвердило предложенную физическую модель процесса. Это же, кстати, служит ещё одним дополнительным доказатель-

ством в пользу того, что и при массовой кристаллизации срастание кристаллов происходит по механизму, предложенному Полаком, через образование между кристаллами зародышей-мостиков.

Предложенная модель является неполной, так как в ней не рассматривается процессы первичного и вторичного зародышеобразования кристаллов, а также их возможного дробления в ходе кристаллизации при столкновении между собой, с мешалкой и стенками кристаллизатора. Однако, судя по хорошему совпадению расчётных и экспериментальных кривых по снятию пересыщения в растворе и изменению общего числа кристалликов солей в ходе кристаллизации, влияние указанных процессов на общую кинетику кристаллизации является незначительным и может в большинстве случаев не учитываться. На это же указывается в работе[128].

VIII. Заключение

Таким образом, анализ опубликованных работ по изучению и моделированию массовой кристаллизации из растворов позволяет заключить, что до сих пор нет общепринятой модели процесса. Хотя в целом картина его протекания уже понятна.

Одна из центральных проблем описания формирования кристаллического продукта в ходе кристаллизации – это установление механизма срастания кристаллов. Анализ литературы показал, что в настоящее время существует два подхода к этому процессу. Первый из них предполагает, что кристаллы срастаются между собой в результате простого роста их граней в пересыщенном растворе. Второй подход основан на теории Полака о срастании кристаллов в результате образования между ними зародышей-мостиков. Долгое время считалось, что этот механизм не реализуется при массовой кристаллизации из растворов, когда кристаллы находятся в непрерывном движении в растворе. Однако исследования последних лет показывают, что это не так, и данный механизм вполне может выполняться в условиях массовой кристаллизации из растворов. Полученные экспериментальные данные, на наш взгляд, однозначно свидетельствую в пользу этого механизма срастания.

При описании спонтанной кристаллизации можно выделить два периода её протекания: (1) зародышеобразование кристаллов в растворе в течение индукцион-

ного периода кристаллизации и (2) последующий рост, агрегирование и срастание образовавшихся кристаллов. В ряде предложенных моделей кристаллизации эти два периода объединены единой системой уравнений, что, как показывает анализ опубликованных экспериментальных данных, на наш взгляд, пока нецелесообразно. Дело в том, что механизм зародышеобразования кристаллов в пересыщенных растворах солей до сих пор до конца не ясен (например, всё ещё нет единого мнения о том, чем обусловлены индукционные периоды кристаллизации). Поэтому для описания зародышеобразования в разных моделях кристаллизации используются разные уравнения, которые при соответствующем подборе параметров удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Однако это, как об этом уже говорилось выше, не является доказательством их соответствия реальному процессу. Вторая же стадия кристаллизации, когда после окончания индукционного периода в растворе находится определённое количество зародившихся кристаллов, которые начинаю дальше расти и агрегировать между собой, может уже с вполне удовлетворительной точностью описана. Например, с помощью модели процесса кристаллизации, рассмотренной чуть выше. Если взять её за основу, то при дальнейшем исследовании массовой кристаллизации из растворов необходимо, на наш взгляд, сосредоточиться на изучении и уточнении следующих вопросов:

а) следует выяснить механизм зародышеобразования кристаллов при спонтанной кристаллизации из растворов и получить зависимости, позволяющие прогнозировать концентрацию образовавшихся в растворе кристалликов соли после окончания индукционного периода кристаллизации в зависимости от условий проведения процесса;

б) необходимо получить зависимости для теоретического расчёта (или хотя бы оценки) значения константы K_w^*·для разных гидродинамических условий проведения процесса кристаллизации, то же самое относится к параметрам D_3, P, W_1^*;

в) нужно найти более точное математическое выражение для расчёта массовой доли различных агломератов в кристаллическом продукте в ходе и в конце кристаллизационного процесса с учётом взаимного перекрывания поверхностей кристаллов при их росте в агломерате.

Решение этих задач позволит состыковать обе стадии кристаллизации (зародышеобразование и последующий рост и агломерацию кристаллов) и получить

приемлемую для прогнозных технологических расчётов модель процесса. Конечно, круг задач, которые необходимо решить не ограничивается перечисленным выше списком. Например, нужны более детальные исследования и обобщения экспериментальных данных по механизму дробления кристаллов при массовой кристаллизации, по процессу вторичного зародышеобразования и т. п. Однако задачи приведённого выше списка являются, на наш взгляд, первоочерёдными.

В заключении автор выражает благодарность Родиной И.В. за помощь в подготовке этой статьи.

Литература

1. О.М. Тодес. Проблемы кинетики и катализа. – 1949. – В. 7. – С. 91-122.

2. Н.В. Дерябина, К.П. Мищенко. Проблемы кинетики и катализа. – 1949. – В. 7. – С. 122-136.

3. С.З. Рогинский, О.М. Тодес. *Изв. АН СССР*, *ОХН*, **3**, 331 (1940)

4. R. Gindt, R. Kern. *C.r. Acad. Sci*., **256**, 4400 (1963)

5. R. Gindt, R. Kern. *C.r. Acad. Sci*., **258**, 5011 (1964)

6. R. Gindt, R. Kern. *Ber. Busenges., Phys. Chem*. **69**, 124 (1965)

7. В.М. Харин. *Коллоидный журнал*, **36**, 313 (1974)

8. В.М. Харин. *Журн. физ. хим*., **48**, 1724 (1974)

9. В.М. Харин. *Коллоидный журнал*, **49**, 31 (1975)

10. О.Д. Линников. *Журн. прикл. химии*, **68**, 186 (1995)

11. О.Д. Линников. *Журн. прикл. химии.*, **68**, 1166 (1995)

12. O.D. Linnikov. *Desalination*, **122**, 1 (1999)

13. H. Neels. *Freiberger Forschungshefte*, **A. 123** 405 (1958)

14. Ю.А. Серебряков. Дис. к-та хим. наук. Аппатиты, 1979

15. Л.Б. Берлинер. *Журн. физ. хим*., **48**, 592 (1974)

16. Дж.В. Гиббс Дж.В. *Термодинамические работы*. М. – Л. Гостехиздат, 1950. – 208 с.

17. М. Фольмер. *Кинетика образования новой фазы*. Москва. Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. – 208 с.

18. И.Н. Странский, Р. Каишев. *УФН*., **21**, 408 (1939)

19. R. Becker, W. Doring. *Ann. Phys. Folges*., **Bd. 24**, 719 (1935)

20. Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. Л. Наука, 1975. – 592 с.

21. Д. Хирс, Г. Паунд. *Испарение и конденсация*. Москва. Металлургия, 1966. – 196 с. (Hirth J.P., Pound G.M. Progress in materials science, volume 11. Condensation and evaporation: Nucleation and Growth Kinetics. Pergamon Press, Oxford, London, Paris, Frankfurt, 1963).

22. М.П. Анисимов. *Успехи химии*, **72**, 664 (2003)

23. S. Jen-Lei, R. Shinnar, S. Katz. *AIChE Journal*., **17**, 1459 (1971)

24. J. Nyvlt, J.W. Mullin. *Chem. Eng. Sci*., **25**, 131 (1970)

25. И.В. Мелихов, Л.Б. Берлинер. *Теор. основы хим. технол*., **13**, 530 (1979)

26. Л.Б. Берлинер, И.В. Мелихов. *Теор. основы хим. технол*., **19**, 24 (1985)

27. В.М. Фишер. *Исследования над пересыщенными растворами солей*. Рига, 1913. - 165 с.

28. A.G. Jones, J.W. Mullin. *Trans. Instn. Chem. Engrs*., **51**, 302 (1973)

29. J. Nyvlt, R. Rychly, J. Gottfried, J. Wurzelova. *Ibid*., **6**, 151 (1970)

30. N.S. Tavare, M.R. Chivate. *Trans. Instn. Chem. Engrs*., **57**, 35 (1979)

31. M. Nakajima, K. Fu Kui and S. Hirota. In *World Congress III of Chemical Engineering. Vol.* II. 1986. P. 1016.

32. K. Toyokura, S. Takeuchi and H. Sakai. In *World Congress III of Chemical Engineering. Vol.* II. 1986. P. 1020.

33. N. Teodossiev. *Cryst. Res. Technol*., **21**, 1167 (1986)

34. В.М. Берлинков, Б.Н. Дрикер, С.М. Простаков. *Журн. физ. химии*, **56**, 442 (1982)

35. В.М. Берлинков, Б.Н. Дрикер. *Журн. физ. химии*, **57**, 918 (1983)

36. В.М. Берлинков, Б.Н. Дрикер, И.А. Беляева. *Журн. физ. химии*, **57**, 1277 (1983)

37. М.И. Сибирёв, А.И. Мошинский, В.Д. Лунёв, Ю.В. Шариков, В.С. Варламова. *Журн. прикл. химии*, **56**, 794 (1983)

38. А.И. Мошинский. *Журн. прикл. химии*, **60**, 1066 (1987)

39. А.И. Мошинский. *Коллоидый журнал*, **55**, 120 (1993)

40. О.М. Тодес, В.А. Себалло, А.Д. Гольцикер. *Массовая кристаллизация из растворов*. Ленинград. Химия. 1984. – 232 с.

41. A.D. Randolph, M. A. Larson. *A.I.Ch.E. Journal*, **8**, 639 (1962)

42. A.D. Randolph. *Can. J. Chem. Eng*., **42**, 280 (1964)

43. A.D. Randolph, E.T. White. *Chem. Engng. Sci*., **32**, 1067 (1977)

44. N. S. Tavare, J. Garside. *Chem. Eng. Re. Des*., **64**, 109 (1986)

45. A.D. Randolph, M.A. Larson. *Theory of Particulate Process. Academic Press*, New York, USA, 1988.

46. A. Bernardo, M. Giulietti. *Chemical engineering research and design*, **88**, 1356 (2010)

47. Е. Позднер. *Журн. физ. хим*., **13**, 889 (1939)

48. M. Smoluchowski. *Z. Phys. Chem*., **92**, 129 (1917)

49. М.Л. Чепелевецкий. *Журн. физ. хим*., **13**, 561 (1939)

50. Л.Н. Матусевич, К.Н. Шабалин. *Журн. прикл. химии*., **25**, 1157 (1952)

51. S. Sarig, A. Glasner, J.A. Epstein and N. Eidelman. *J. Cryst. Growth*., **39**, 255 (1977)

52. S. Sarig, C.L. Leci and N. Eidelman. *J. Cryst. Growth*., **47**, 365 (1979)

53. N.S. Tavare, M.B. Snah, J. Garside. *Powder Techonol*., **42**, 13 (1985)

54. R.M. Morris. *Analyst*., **90**, 657 (1965)

55. K.J. Scott. *I & EC Fund*., **7**, 484 (1968)

56. J. Hambersin. *Ind. Chim. Belge*., **34**, 7 (1969)

57. A. Maruscak, C.G.J. Baker and M.A. *Can. J. Chem. Eng*., **49**, 821 (1971)

58. F.-W. Yan, S.-F. Zhang, C.-Y. Guo, X.-H. Zhang, G.-C. Chen, F. Yan, G.-Q. Yuan. *Cryst. Res. Technol*., **44**, 725 (2009)

59. И.В. Мелихов, А.С. Келебеев. *Кристаллография*., **24**, 410 (1979)

60. А.С. Келебеев, И.В. Мелихов. *Процессы в дисперсных средах. Межвузовский сборник научных трудов*. Иваново. – 1986. С. 77-87.

61. И.В. Мелихов. *Физико-химическая эволюция твёрдого вещества*. – Москва. БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 309 с.

62. I.V. Melikhov, A.S. Kelebeev and S. Bačič. *J. of Colloid Interface Sci*., **112**, 54 (1986)

63. И.В. Мелихов, И.В. Михеева, В.Н. Рудин. *Теор. основы хим. технологии*., **19**, 742 (1985)

64. I.V. Melikhov and V.E. Bozhevol'nov. *Journal of Nanoparticle Research*., **5**, 465 (2003)

65. M. ElMoussaouiti, R. Boistelle, A. Bouhaouss, J.P. Klein. *J. Cryst. Growth*., **169**, 118 (1996)

66. M. ElMoussaouiti, R. Boistelle, A. Bouhaouss, J.P. Klein. *Chemical Engineering journal*., **68**, 123 (1997)

67. F. Grases, L. Masarova, O. Sohnel, A. Costabauza. *British journal of urology*., **70**, 240 (1992)

68. A. Millan, F. Grases, O. Sohnel, I. Krivankova. *Cryst. Res. Technol*., **27**, 31 (1992)

69. Н.С. Кожевникова (Белова). Автореферат кандидатской диссертации. Екатеринбург, 2004.

70. И.В. Мелихов, Б.Д. Долгоносов. *Докл. АН СССР*., **299**, 1175 (1988)

71. И.В. Мелихов, Б.Д. Долгоносов. *Коллоидный журнал*, **51**, 911 (1989)

72. И.В. Мелихов, О.В. Кулешова, Б.М. Долгоносов, М.П. Мороз. *Коллоидный журнал*, **53**, 378 (1991)

73. Б.Д. Долгоносов, И.В. Мелихов. *Коллоидный журнал*., **53**, 232 (1991)

74. Б.Д. Долгоносов, И.В. Мелихов. *Коллоидный журнал*., **53**, 240 (1991)

75. И.В. Мелихов, С.С. Бердоносов, И.А. Копылова. *Коллоидный журнал*, **55**, 114 (1993)

76. А.В. Северин, В.Ф. Комаров, В.Е. Божевольнов, И.В. Мелихов. *Журн. неорг. химии*, **50**, 76 (2005)

77. A.P. Collier, C.J.D. Hetherington, M.J. Hounslow. *J. Cryst. Growth*., **208**, 513 (2000)

78. H. Cölfen and M. Antonietti. *Angew. Chem., Int. ED*., **44**, 5576 (2005)

79. V.M. Yuwono, N.D. Burrows, J.A. Soltis and R.L. Penn. *J. Am. Chem. Soc*., **132**, 2163 (2010)

80. T.X. Wang, J. Mitchell, H. Börner, H. Cölfen and M. Antonietti. *Phys. Chem. Chem. Phys*., **12**, 11984 (2010)

81. J.H. Zhu, S.H. Yu, A.W. Xu and H. Cölfen. *Chem. Commun*., **45**, 1106 (2009)

82. D. Wang, J.Li, X. Cao, G.S. Pang and S.H. Feng. *Chemun*., **46**, 7718 (2010)

83. R.O. Da Silva, R.H. Goncalves, D.G. Stroppa, A.J. Ramirez and E.R. Leite. *Nanoscale*, **3**, 1910 (2010)

84. J.F. Ye, W. Liu, J.G. Cai, S. Chen, X.W. Zhao, H.H. Zhou and L.M. Qi. *J. Am. Chem. Soc*., **133**, 933 (2011)

85. Z. Liu, X.D. Wen, X.L. Wu, Y.J. Gao, H.T. Chen, J. Zhu and P.K. Chu. *J. Am. Chem. Soc*., **131**, 9405 (2009)

86. X.L. Wu, S.J. Xiong, Z. Liu, J. Chen, T.H. Li, P.H. Wu and P.K. Chu. *Nature Nanotech*., **6**, 103 (2011)

87. J. Romann, J.C. Valmalette, V. Chevallier and A. Merlen. *J. Phys. Chem. C*., **114**, 10677 (2010)

88. C. Lausser, H. Cölfen and M. Antonietti. *ACS Nano*, **5**, 107 (2011)

89. Mingyun Guan , Guoxing Zhu , Tongming Shang , Zheng Xu , Jianhua Sun and Quanfa Zhou. *CrystEngComm*, 14, 6540 (2012)

90. M. Niederberger and H. Cölfen. *Phys. Chem. Chem. Phys*.**, 8**, 3271 (2006)

91. Yuanjun Liu , Guoxing Zhu , Baolong Ge , Hu Zhou , Aihua Yuan and Xiaoping Shen. *CrystEngComm*, **14**, 6264 (2012)

92. И.В. Мелихов, И.Е. Михеева, В.Н. Рудин. *Коллоидный журнал*, **50**, 885 (1988)

93. И.В. Мелихов, О.В. Кулешова, Д.Г. Бердоносова, Е.В. Бурлакова. *Коллоидный журнал*, **53**, 375 (1991)

94. A. Halfon and S. Kaliaguine. *Can. J. Chem. Eng*., **54**, 160 (1976)

95. A. Halfon and S. Kaliaguine. *Can. J. Chem. Eng*., **54**, 168 (1976)

96. C.-J. Chin, S. Yiacoumi and C. Tsourist. *J. Colloid. Interface Sci*., **206**, 532 (1998)

97. F.E. Kruis, K.A. Kusters. *Chem. Eng. Comm*., **158**, 201 (1997)

98. J.C. Macy, M. Cournil. *Chem. Eng. Sci*., **46**, 693 (1991)

99. Матусевич Л.Н. *Кристаллизация из растворов в химической промышленности*. Москва. Химия, 1968. – 304 с.

100. Б.М. Долгоносов. *Коллоидный журнал*, **53**, 244 (1991)

101. И.В. Мелихов, В.Л. Зеленко, Ю.Н. Орлов, В.М. Подкопов. *Коллоидный журнал*, **55**, 120 (1993)

102. A.G. Jones. *Crystallization Process Systems*. Butterworth-Htinemann. 2002. – 341 pp.

103. J.-M. Kim, S.-M. Chang, K.-S. Kim, M.-K. Chung, W.-S. Kim. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*., **375**, 193 (2011)

104. P. Sessiecq, F. Gruy, M. Cournil. *J. Cryst. Growth*., **208**, 555 (2000)

105. Простаков С.М. Автореферат кандидатской диссертации. Свердловск., 1981. – 23 с.

106. I.V. Melikhov, E.K. Kirkova and M.D. Djarova. *J. Cryst. Growth*., **53**, 547 (1981)

107. J.M. Herri, F. Gruy, J.S. Pic, M. Cournil, B. Cingotti, A. Sinquin. *Chem.l Eng. Sci.*, **54**, 1849 (1999)

108. E.J. Ilukkanen, R.D. Braatz. *Sensors and Actuators*, **B 96**, 451 (2003)

109. O.D. Linnikov. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **74**, 1106 (2001)

[О.Д. Линников. *Журн. прикл. химии*, **74**, 1078 (2001)]

110. O.D. Linnikov. *Cryst. Res. Technol*, **39**, 516 (2004)

111. O.D. Linnikov. *Cryst. Res. Technol*., **41**, 10 (2006)

112. O.D. Linnikov, I.V. Rodina, I.G. Grigorov, E.V. Polyakov. *Crystal Structure Theory and Applications*, **2**, 16 (2013)

113. Коузов П.А. *Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельчённых материалов*. Изд. 3-е, перераб. Л.: Химия, 1987. - 264 с.

114. С.М. Простаков, Б.Н. Дрикер, С.И. Ремпель. *Журн. прикл. химии*., **55**, 2576 (1982)

115. C.C. Baker and M.A. Bergougnou. *Can. J. Chem. Eng*., **52**, 246 (1974)

116. W.I. Higuchi, R. Okada, G. Stelter and A.P. Lamberger. *J. Pharm. Sci*., **42**, 49 (1963)

117. E.F. Wahl E.F. and C.G.J. Baker. *Can. J. Chem. Eng*., **49**, 742 (1971)

118. И.В. Мелихов, М.С. Меркулова. *Сокристаллизация*. Москва. Химия, 1975. – 280 с.

119. C. Marsha and E.T. White. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser*., **67**, 6 (1971)

120. C. Marsha and E.T. White. J. *Cryst. Growth*., **8(2)**, 172 (1971)

121. О.Д. Линников, И.В. Родина, В.М. Ковзель, В.М. Ронкин. *Цветные металлы*, 92 (2011)

122. А.И. Мошинский. *Теор. основы хим. технологии*, **21**, 115 (1987)

123. D. Ilievski and E.T. White. *Chem. Eng. Sci*., **49**, 3227 (1994)

124. G.C. Low. Ph.D. thesis, University of Queensland, Australia, 1975.

125. H.S. Mumtaz, M.J. Hounslow, N.A. Seaton N.A. and W.R. Paterson. *Trans. Inst. Chem. Engrs*., **75**, 152 (1997)

126. A.S. Bramley, M.J. Hounslow and R.L. Ryall. *Chem. Eng. Sci*., **52**, 747 (1997)

127. H.S. Mumtaz, M.J. Hounslow. *Chem. Eng. Sci*., **55**, 5671 (2000)

128. M.J. Hounslow, H.S. Mumtaz, A.P. Collier, J.P. Barrick, A.S. Bramley. *Chem. Eng. Sci*., **56**, 2543 (2001)

129. D. Ilievski. *J. Cryst. Growth*., **233**, 846 (2001)

130. M.J. Hounslow, A.S. Bramley and W.R. Paterson. *J. of Colloid. and Interface Sci*., **203**, 383 (1998)

131. A.S. Bramley, M.J. Hounslow and R.L. Ryall. *J. Colloid. And Interface Sci*., **183**, 155 (1996)

132. O.D. Linnikov. *Cryst. Res. Technol*., **39**, 529 (2004)

133. O.D. Linnikov. *Cryst. Res. Technol*., **41**, 138 (2006)

134. O.D. Linnikov. *Cryst. Res. Technol*., **43**, 1268 (2008)

135. G.M. Fai and R.S. Gemmel. *J. Colloid Sci*., **19**, 360 (1964)

136. H.H. Hahn and W. Stumm. *J. Colloid and Interface Sci*., **28**, 134 (1968)

137-136. Wahl E.F. and Baker C.G.J. The kinetic of titanium dioxide agglomeration in an agitated liquid suspension // Can. J. Chem. Eng. - 1971. - V. 49. - №6. - P. 742-824.

138. P.-C. Chen, S.M. Liu, C.J. Jang, R.C. Hwang, Y.L. Yang, J.S. Lee, J.S. Jang. *J. Cryst. Growth*., **257**, 333 (2003)

139. Б.К. Тхай, Н.С. Торочешников. *Теор. основы хим. технологии*., **14**, 501 (1980)

140. R. David, Ph. Marchal, J.-P. Klein and J. Villermaux *Chem. Eng. Sci*., **46**, 205 (1991)

141. D. Levins, J.R. Glastonbury. *Trans. Instn. Chem. Engrs*., **50**, 32 (1972)

142. И.В. Мелихов, А.Я. Горбачевский, А.Г. Чурбанов. *Мат. моделирование*., **12**, 87 (2000)

143. A.S. Bramley. PhD thesis. University of Adelaide, Australia, 1994.

144. А.Ф. Полак. *Твердение мономинеральных вяжущих веществ*. Москва. Изд. Литературы по строительству, 1966. - 208 с.

145. Е.Д. Щукин, Е.А. Амелина, Р.К. Юсупов, В.П. Ваганов, П.А. Ребиндер. *Докл. АН СССР*, **213**, 155 (1973)

146. В.П. Ваганов, Е.А. Амелина, Р.К. Юсупов, Е.Д. Щукин, П.А. Ребиндер. *Коллоидный журнал*, **36**, 436 (1974)

147. Е.Д. Щукин, Р.К. Юсупов, Е.А. Амелина. П.А. Ребиндер. *Коллоидный журнал*, **31**, 913 (1969)

148. С.И. Конторович, Я.И. Ланкин, В.В. Амилинский, Е.Д. Щукин. *Коллоидный журнал*, **42**, 639 (1980)

149. Я.И. Ланкин, С.И. Конторович, Е.А. Амелина, Е.Д. Щукин. *Коллоидный журнал*, **42**, 649 (1980)

150. С.И. Конторович, Я.И. Ланкин, Н.И. Спорыш, Е.А. Амелина, Е.Д. Щукин. *Коллоидный журнал*, **43**, 1076 (1981)

151. В.П. Ваганов, Е.А. Амелина, Е.Д. Щукин. *Коллоидный журнал*., **40**, 329 (1978)

152. F. Pratola, S.J.R. Simons, A.G. Jones. *Chem. Eng. Res. Des*., **80**, 441 (2002)

153. M. Brunsteiner, A.G. Jones, F. Pratola, S. L. Price and S.J.R. Simons. *Crystal Growth and Design*, **5**, 3 (2005)

154. А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров и др. *Современная кристаллография. Т. 3*. Москва. Наука, 1980. – 400 с.

155. O.D. Linnikov, I.G. Grigorov, I.V. Rodina, and E.V. Polyakov. *Doklady Physical Chemistry*, **439**, 135 (2011)

[О.Д. Линников, И.Г. Григоров, И.В. Родина, Е.В. Поляков. *Докл. АН*., **439**, 355 (2011)]

156. K. Schmok. *Cryst. Res. Technol*., **23**, 967 (1988)

157. O.D. Linnikov. *Cryst. Res. Technol*., **41**, 988 (2006)

158. O.D. Linnikov. *Cryst. Res. Technol*., **42**, 758 (2007)

159. А.Н. Веригин, И.А. Щупляк, М.Ф. Михалёв. *Кристаллизация в дисперсных системах*. Ленинград. Химия, 1986. - 248 с.

160. С.Ф. Кузькин, В.П. Небера. *Синтетические флокулянты в процессах обезвоживания*. Москва. ГОСГОРТЕХИЗДАТ, 1963. – 244 с.

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Одна из фотографий агломератов KCl, опубликованная в работе[51].

Рис. 2. Агломераты кристаллов $CaCO_3$ округлой формы[58]: a – внешний вид агломератов; b – внутреннее строение одного из них.

Рис. 3. Схема формирования осадка сульфата бария[61] 1 – исходные нитевидные нанокристаллы; 2 – первичные кольцевые агломераты из нанокристаллов; 3, 4 – вторичные кольцевидные агломераты (конгломераты) сразу после образования и последующего морфологического упорядочивания; 5, 6 – стадии образования псевдомонокристаллов.

Рис. 4. Псевдомонокристалл полугидрата сульфата кальция. На вставке показана внутренняя структура псевдомонокристалла после небольшого его травления в воде[64].

Рис. 5. Изменение числа частиц в суспензии сульфата кальция[61, 93] в водном растворе. 1 – насыщенный раствор; 2 – пересыщенный раствор; t_0 – момент создания пересыщения в растворе.

Рис. 6. Схема лабораторной установки для изучения процесса спонтанной кристаллизации солей из растворов[112].
1 - кристаллизационная ячейка; 2 – нагреватель; 3 – термоконтактор; 4 – блок терморегулирования; 5 – магнитная мешалка; 6 – платиновые электроды; 7 – кондуктометр; 8 – источник света; 9 – фотоэлемент; 10 – усилитель; 11 – аналого-цифровой преобразователь; 12 – компьютер; 13 – термометр; 14 – фторопластовая крышка.

Рис. 7. Кинетика агрегации кристаллов $NaNO_2$ и $Ba(NO_3)_2$ в координатах уравнения (10): ○ - $NaNO_2$; ● - $Ba(NO_3)_2$[109].

Рис. 8. Кинетика агрегации кристаллов KCl в координатах уравнения (10): 1 – опыт 3; 2 – опыт 5[110].

Рис. 9. Гранулометрический состав кристаллов KCl после окончания кристаллизации[110]**:** ○ ─ эксперимент; ▬ ─ теоретический расчёт по формулам (17)-(19).

Рис. 10. Гранулометрический состав кристаллов NaCl после окончания кристаллизации[111]**:** ○ ─ эксперимент; ▬ ─ теоретический расчёт по формулам (17)-(19).

Рис. 11. Расчётные данные работы[135] в координатах уравнения (10): ○ - точки расчетной кривой 1 из рис. 2 работы[135]; ▬ - аппроксимирующая прямая; T_1 - время коагуляции, в течение которого общее число частиц в растворе N уменьшается до половины от своего начального значения N_0 (пересчёт сделан в работе[132]).

Рис. 12. Предложенная в работе[140] схема срастания кристаллов при кристаллизации.

Рис. 13. Схема срастания кристаллов без образования кристаллизационного моста между ними.

Рис. 14. Предложенная Полаком схема срастания двух кристаллов[144].

Рис. 15. Зависимость коэффициента скорости агрегации K_a кристаллов нитрата калия от степени пересыщения раствора C/C_0 в координатах уравнения (29): *а*– опыт 1; *б* – опыт 3[112].

Рис. 16. Зависимость коэффициента скорости агрегации кристаллов K_a от степени пересыщения раствора C/C_0 в координатах уравнения (29): • – $Ba(NO_3)_2$, D_2=0,109; ○ – KNO_3, D_2=0,044[134].

Рис. 17. Зависимость коэффициента скорости агрегации кристаллов моногидрата оксалата кальция от степени пересыщения раствора C/C_0 в координатах уравнения (29)[134]: *а*– данные работы[126], ○ – Ca/C_2O_4=2; ● – Ca/C_2O_4=3,33; ▲ – Ca/C_2O_4=2,5; *б* – данные работы[130], ○ – Ca/C_2O_4=1; ● – Ca/C_2O_4=0,2; ▲ – Ca/C_2O_4=10; Δ - Ca/C_2O_4=5.

Рис. 18. Микрофотографии агломератов неправильной формы из кристаллов нитрата калия, обнаруженные в осадке после завершения кристаллизаци[155].

Рис. 20. Агломераты из кристаллов кальцита, обнаруженные в работе[77].

Рис. 21. Агломерат из кристаллов KNO_3, обнаруженные в работе[77].

Рис. 22. Агломерат из кристаллов SnC_2O_4, обнаруженный Красильниковым В.Н. (ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург) при химическом осаждении этого соединения щавелевой кислотой в условиях слабого перемешивания и кипения раствора.

Рис. 23. Изменение концентрации и общего числа кристаллов KCl в растворе в одном из опытов при кристаллизации этой соли из водно-спиртового раствора[157]: ● – эксперимент; ▬ - теоретический расчёт при D_1=0,69·10^{-2}, D_2=0,70·10^{-3} и $K^*_w \cdot D_3$=0,52·10^{-8}; - - - – теоретический расчёт при средних параметрах D_1, D_2 и $K^*_w \cdot D_3$; [*C*] – молярная концентрация соли в растворе, моль/л.

Рис. 24. Распределение по размерам кристаллов KNO_3 в конце кристаллизации этой соли из пересыщенного водного раствора[112]: *а* - опыт 1; *б* – опыт 4; ○ – эксперимент; ▬ - теоретический расчёт при D_1=0,2358, D_2=0,0483, $K^*_w \cdot D_3$=2,5 (опыт 1) и D_1=0,0455, D_2=0,0101, $K^*_w \cdot D_3$=11,608 (опыт 4).

ТАБЛИЦА

Таблица. Результаты расчетов параметров процесса агрегации и срастания кристаллов при спонтанной кристаллизации различных солей из их пересыщенных водных и водно-спиртовых растворов[112, 132-134].

Формула соли	$C_{сп}$, %	σ, мДж/м^2	S_σ, мДж/м^2	$h\cdot10^9$, м	S_h, м	n*
KCl	0-25,76	0,98	0,703	4,1	0,214	223
NaCl	14,85-29,72	0,97	0,402	3,4	0,127	76
KNO_3	0	2,19	2,11	2,46	0,67	4202
	12,85	2,03	-	1,83	-	15
	7,73	0,96	-	2,34	-	11
$NaNO_3$	29,72	1,54	-	1,49	-	7
$CaSO_4\cdot2H_2O$	17,83	12,59	-	0,94	-	13
	17,83	10,78	-	1,08	-	7
$NaNO_2$	29,72	0,30	-	4,23	-	5
	32,20	0,44	-	4,40	-	14
K_2SO_4	5,15	1,66	-	2,02	-	17
	10,31	2,80	-	2,31	-	18
$Ba(NO_3)_2$	14,85	3,88	-	1,58	-	17
	5,94	2,58	-	1,57	-	17
$CaC_2O_4\cdot H_2O$[126]	0	24,3	-	1,09	-	10
		26,9	-	1,08	-	11
		16,3	-	1,07	-	9
$CaC_2O_4\cdot H_2O$[130]	0	21,0	-	1,15	-	7
		20,1	-	1,15	-	8
		8,7	-	1,56	-	7
		12,3		1,31		8

$C_{сп}$ - объемная доля спирта в растворе, %; S_σ – выборочное стандартное отклонение σ; S_h – выборочное стандартное отклонение h; n* – число расчётных точек.

РИСУНКИ

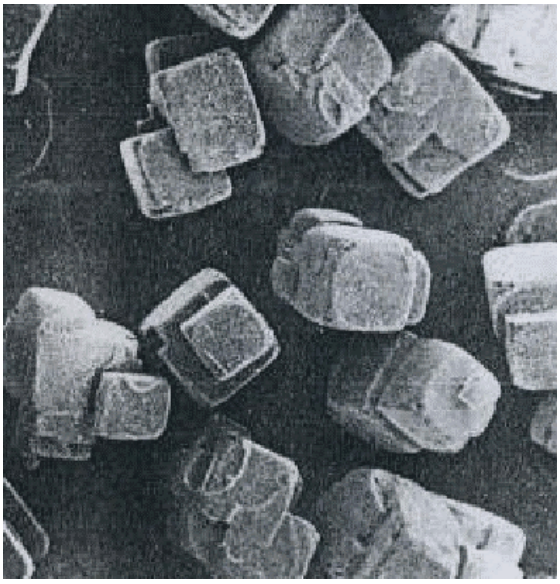


Рис. 1. Одна из фотографий агломератов KCl, опубликованная в работе[51].

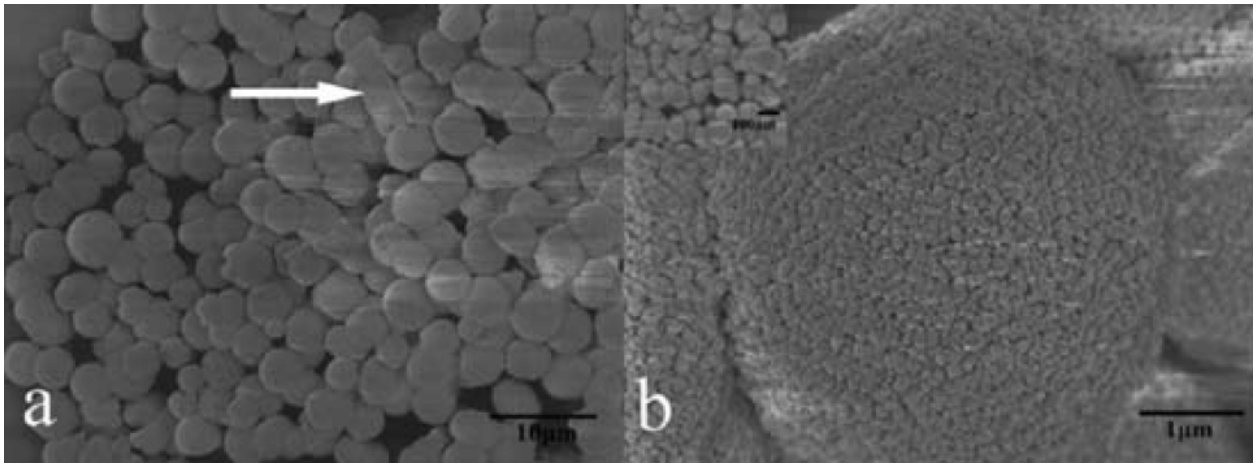


Рис. 2. Агломераты кристаллов $CaCO_3$ округлой формы[58]: a – внешний вид агломератов; b – внутреннее строение одного из них.

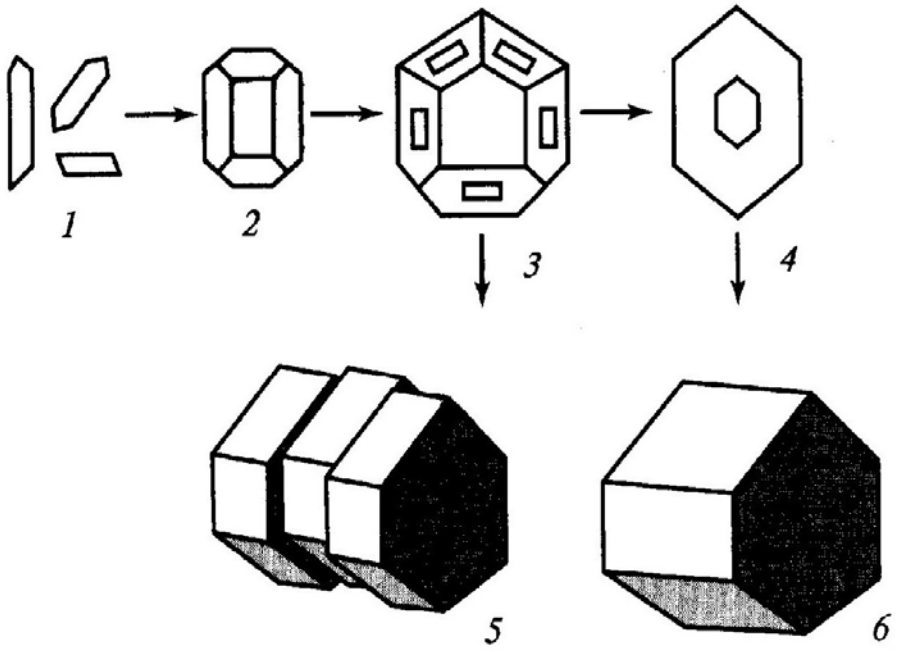


Рис. 3. Схема формирования осадка сульфата бария[61] 1 – исходные нитевидные нанокристаллы; 2 – первичные кольцевые агломераты из нанокристаллов; 3, 4 – вторичные кольцевидные агломераты (конгломераты) сразу после образования и последующего морфологического упорядочивания; 5, 6 – стадии образования псевдомонокристаллов.

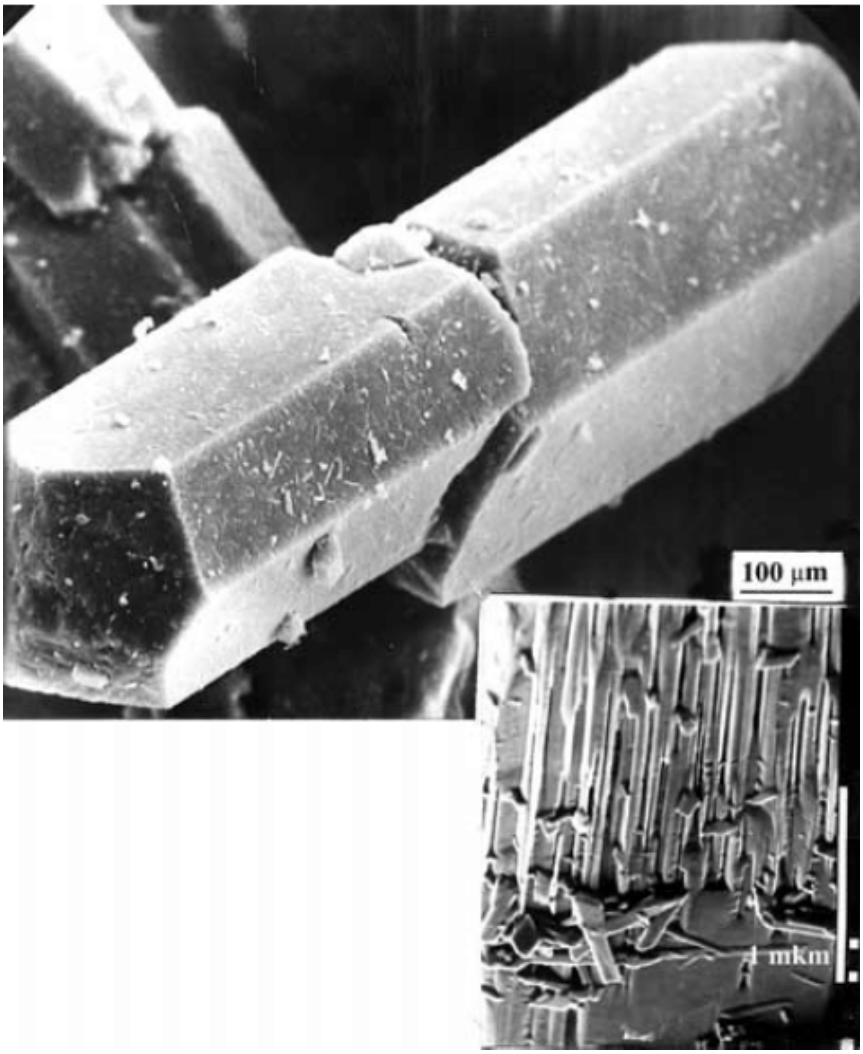


Рис. 4. Псевдомонокристалл полугидрата сульфата кальция. На вставке показана внутренняя структура псевдомонокристалла после небольшого его травления в воде[64].

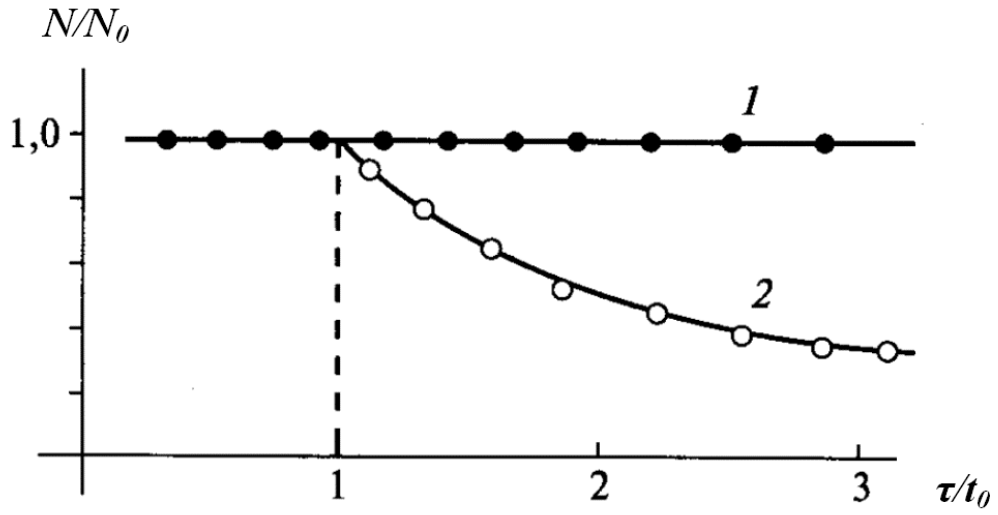


Рис. 5. Изменение числа частиц в суспензии сульфата кальция[61, 93] в водном растворе. 1 – насыщенный раствор; 2 – пересыщенный раствор; t_0 – момент создания пересыщения в растворе.

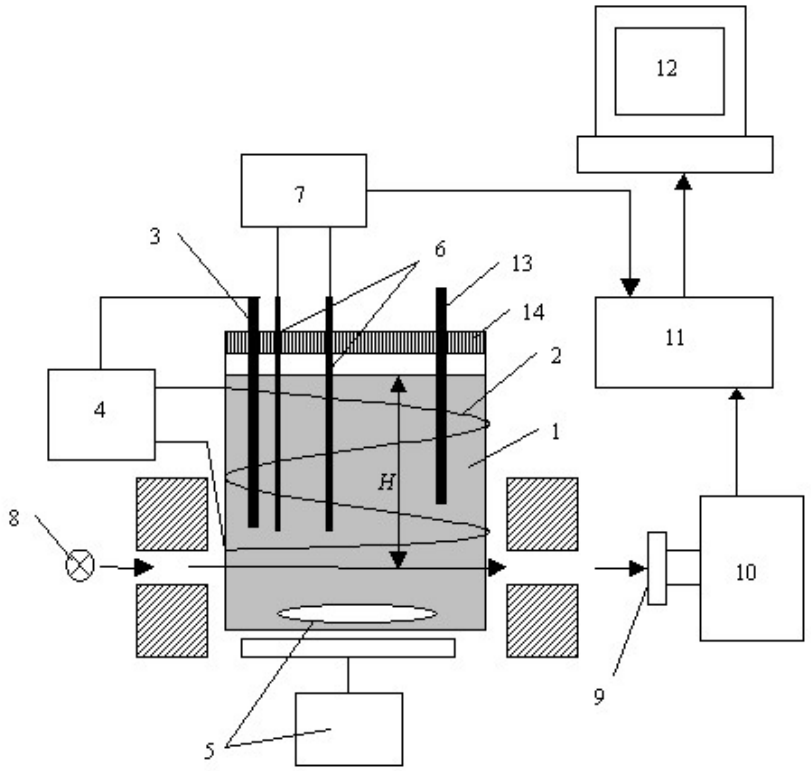


Рис. 6. Схема лабораторной установки для изучения процесса спонтанной кристаллизации солей из растворов[112].
1 - кристаллизационная ячейка; 2 – нагреватель; 3 – термоконтактор; 4 – блок терморегулирования; 5 – магнитная мешалка; 6 – платиновые электроды; 7 – кондуктометр; 8 – источник света; 9 – фотоэлемент; 10 – усилитель; 11 – аналого-цифровой преобразователь; 12 – компьютер; 13 – термометр; 14 – фторопластовая крышка.

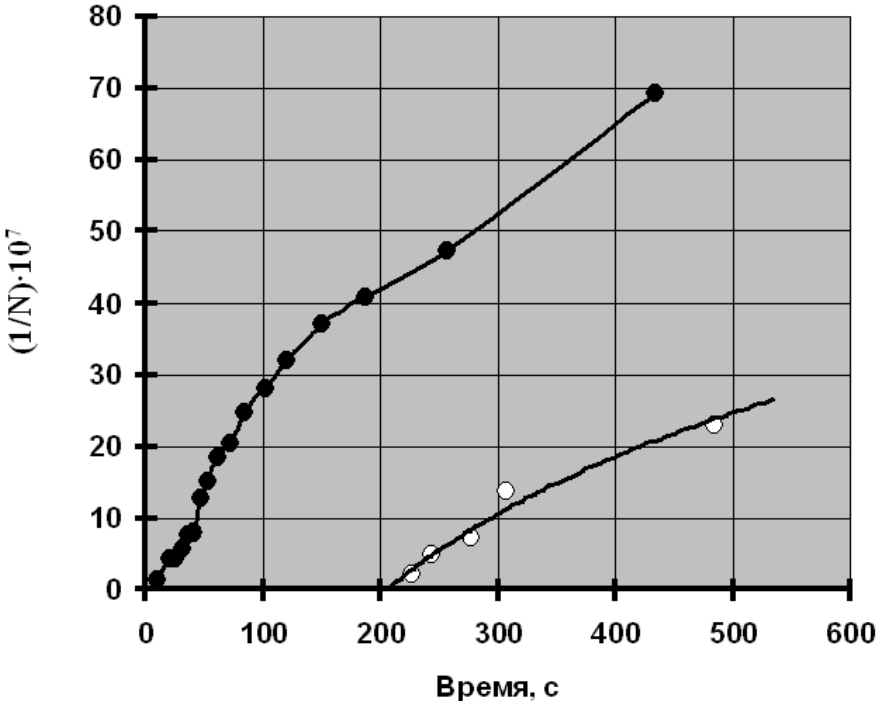


Рис. 7. Кинетика агрегации кристаллов $NaNO_2$ и $Ba(NO_3)_2$ в координатах уравнения (10): ○ - $NaNO_2$; ● - $Ba(NO_3)_2$[109].

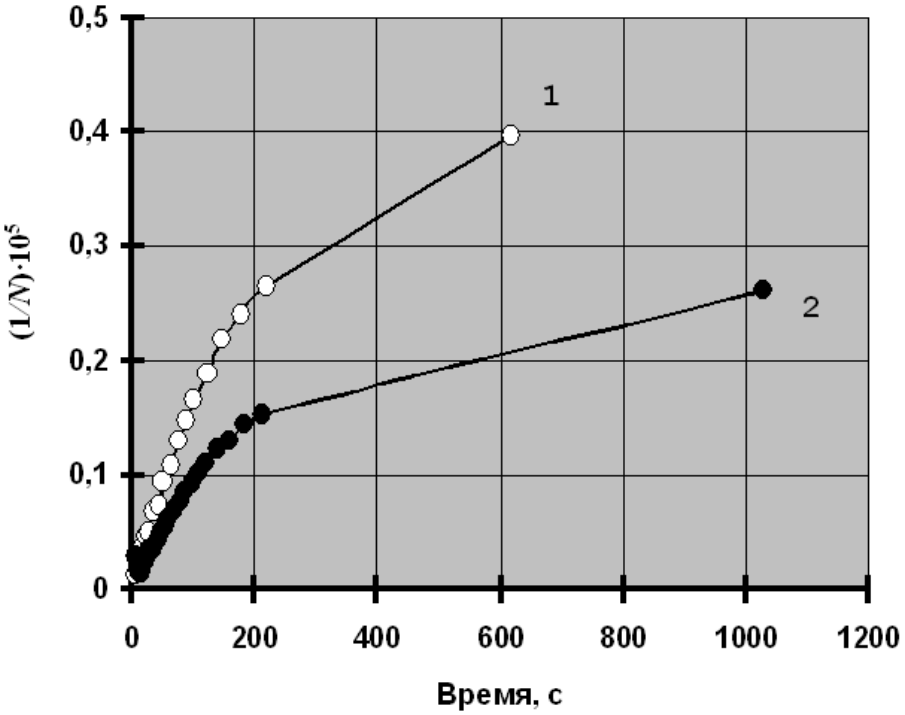


Рис. 8. Кинетика агрегации кристаллов KCl в координатах уравнения (10): 1 – опыт 3; 2 – опыт 5[110].

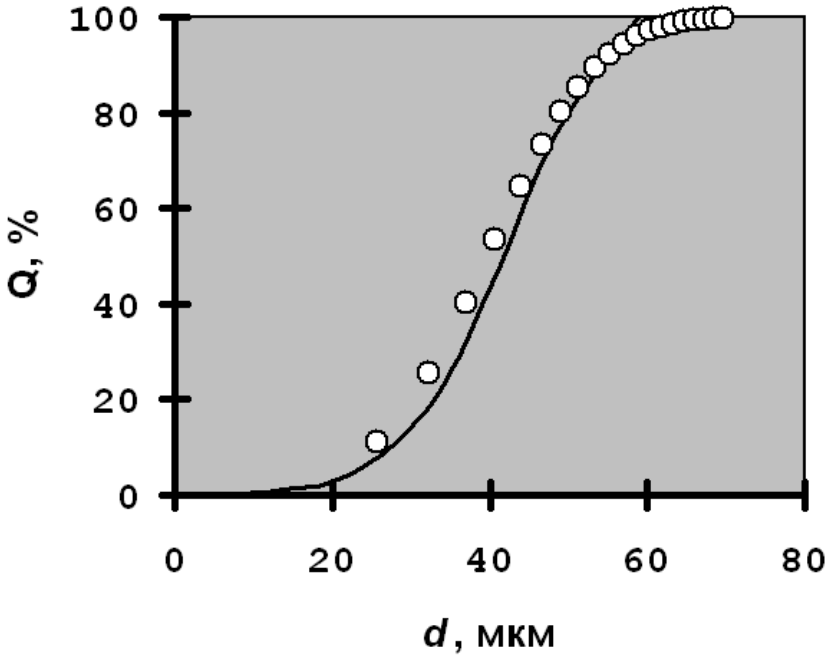


Рис. 9. Гранулометрический состав кристаллов KCl после окончания кристаллизации[110]: ○ — эксперимент; ▬ — теоретический расчёт по формулам (17)-(19).

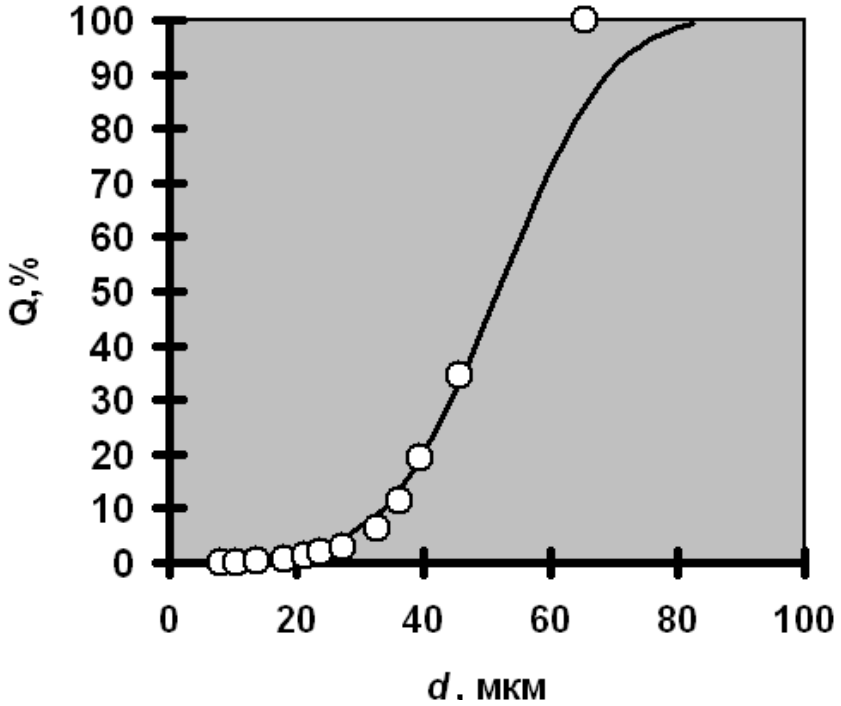


Рис. 10. Гранулометрический состав кристаллов NaCl после окончания кристаллизации[111]: ○ — эксперимент; ▬ — теоретический расчёт по формулам (17)-(19).

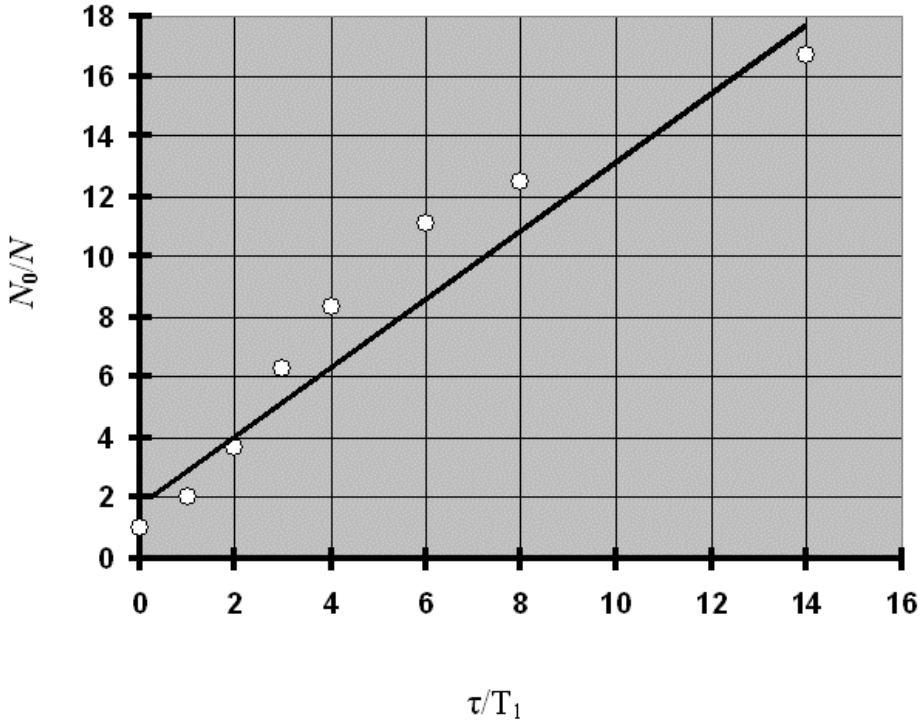


Рис. 11. Расчётные данные работы[135] в координатах уравнения (10): ○ - точки расчетной кривой 1 из рис. 2 работы[135]; ▬ - аппроксимирующая прямая; T_1 - время коагуляции, в течение которого общее число частиц в растворе N уменьшается до половины от своего начального значения N_0 (пересчёт сделан в работе[132]).

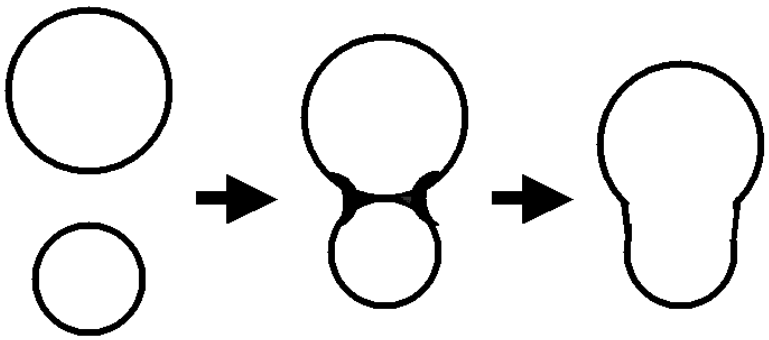


Рис. 12. Предложенная в работе[140] схема срастания кристаллов при кристаллизации.

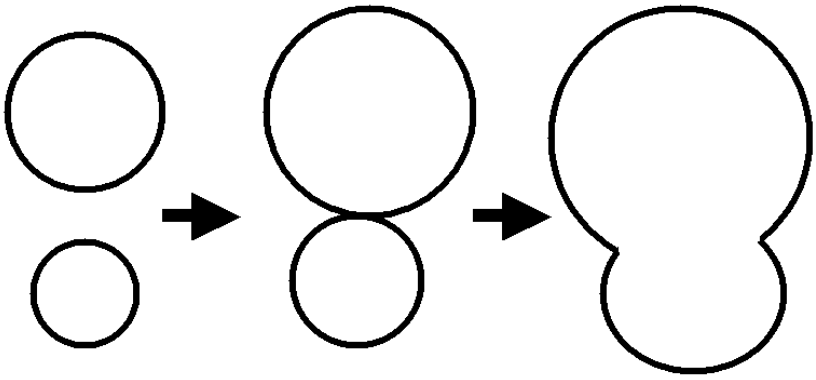


Рис. 13. Схема срастания кристаллов без образования кристаллизационного моста между ними.

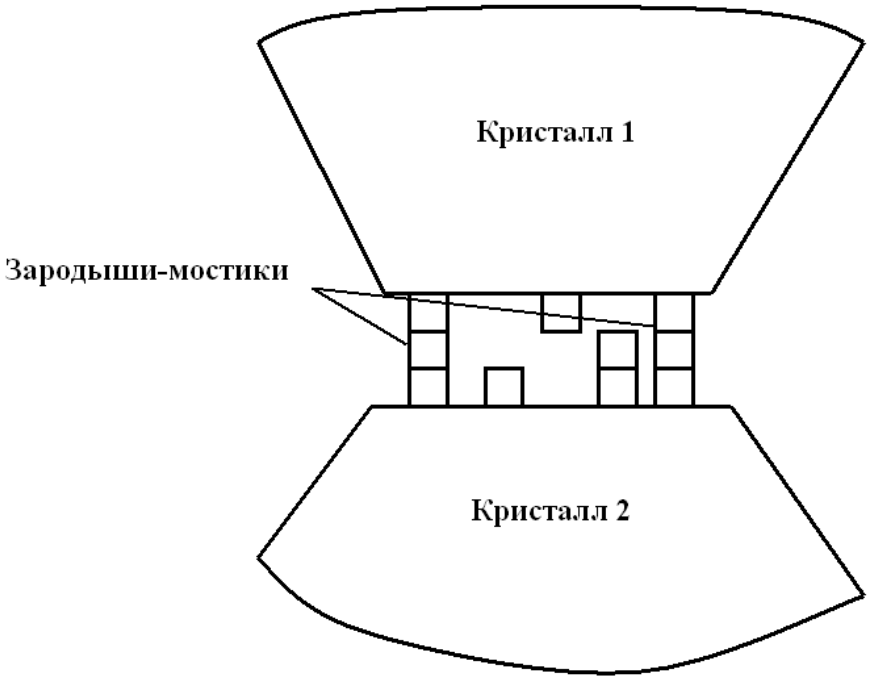


Рис. 14. Предложенная Полаком схема срастания двух кристаллов[144].

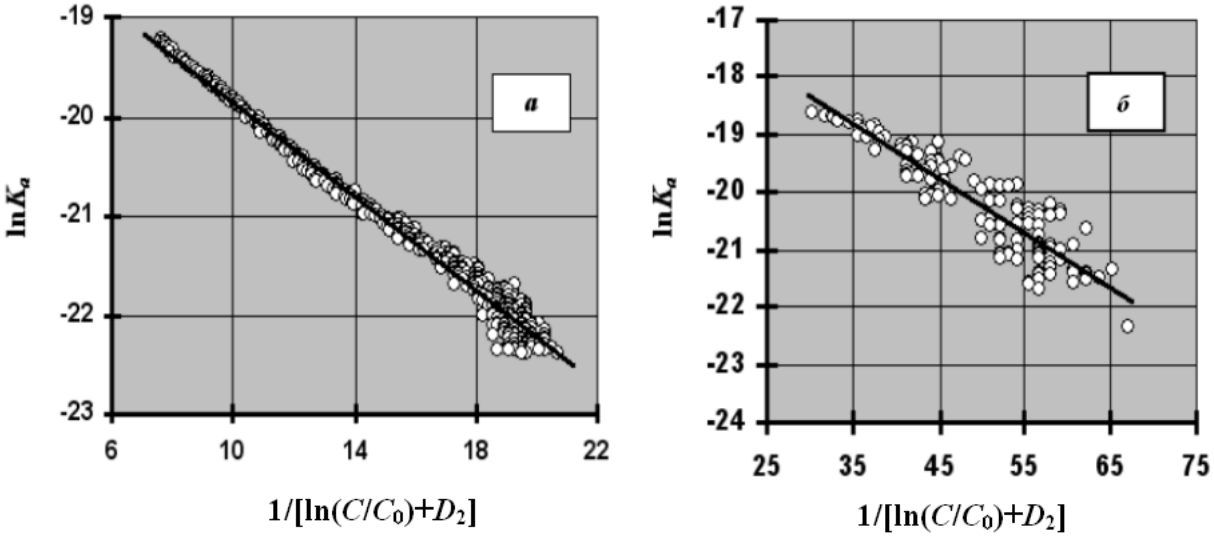


Рис. 15. Зависимость коэффициента скорости агрегации K_a кристаллов нитрата калия от степени пересыщения раствора C/C_0 в координатах уравнения (29): *а*– опыт 1; *б* – опыт 3[112].

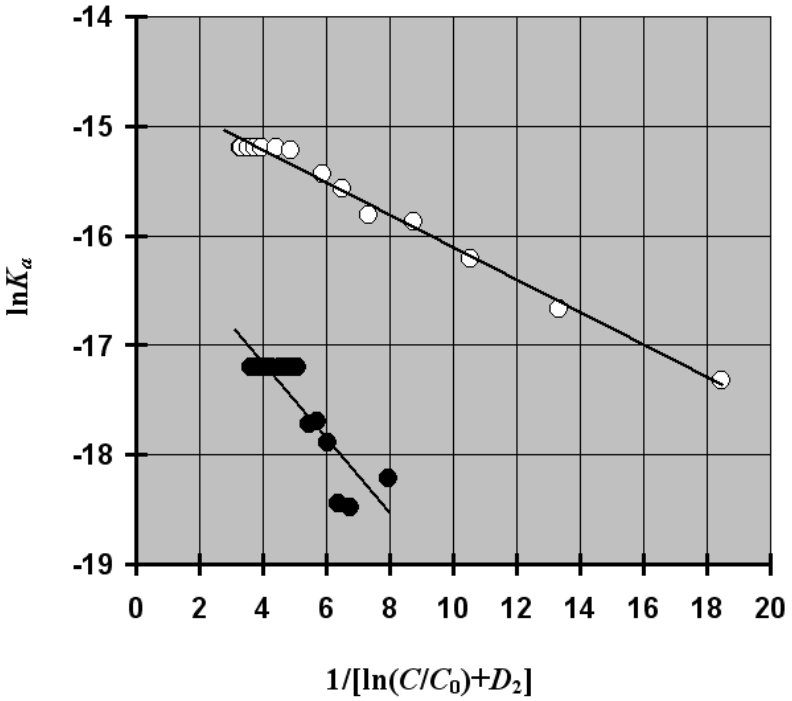


Рис. 16. Зависимость коэффициента скорости агрегации кристаллов K_a от степени пересыщения раствора C/C_0 в координатах уравнения (29): • – $Ba(NO_3)_2$, D_2=0,109; ○ – KNO_3, D_2=0,044[134].

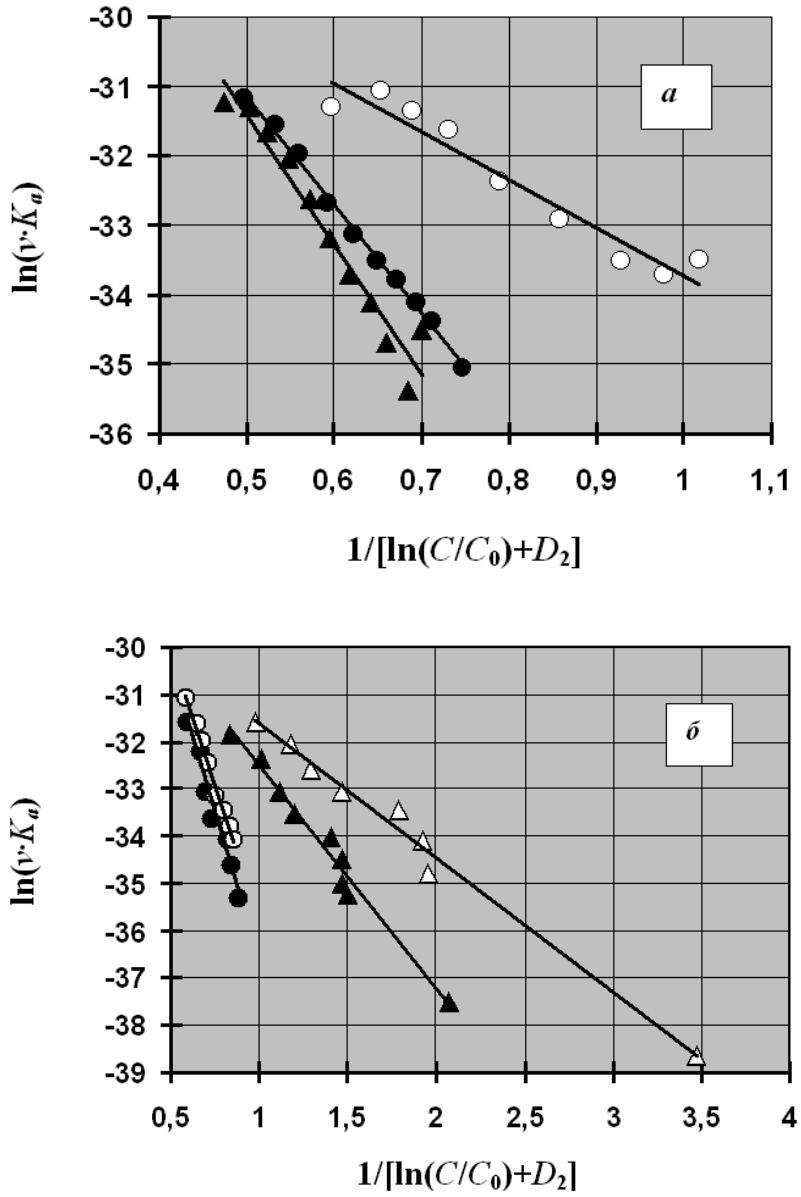


Рис. 17. Зависимость коэффициента скорости агрегации кристаллов моногидрата оксалата кальция от степени пересыщения раствора C/C_0 в координатах уравнения (29)[134]: *а*– данные работы[126], ○ – Ca/C_2O_4=2; ● – Ca/C_2O_4=3,33; ▲ – Ca/C_2O_4=2,5; *б* – данные работы[130], ○ – Ca/C_2O_4=1; ● – Ca/C_2O_4=0,2; ▲ – Ca/C_2O_4=10; Δ - Ca/C_2O_4=5.

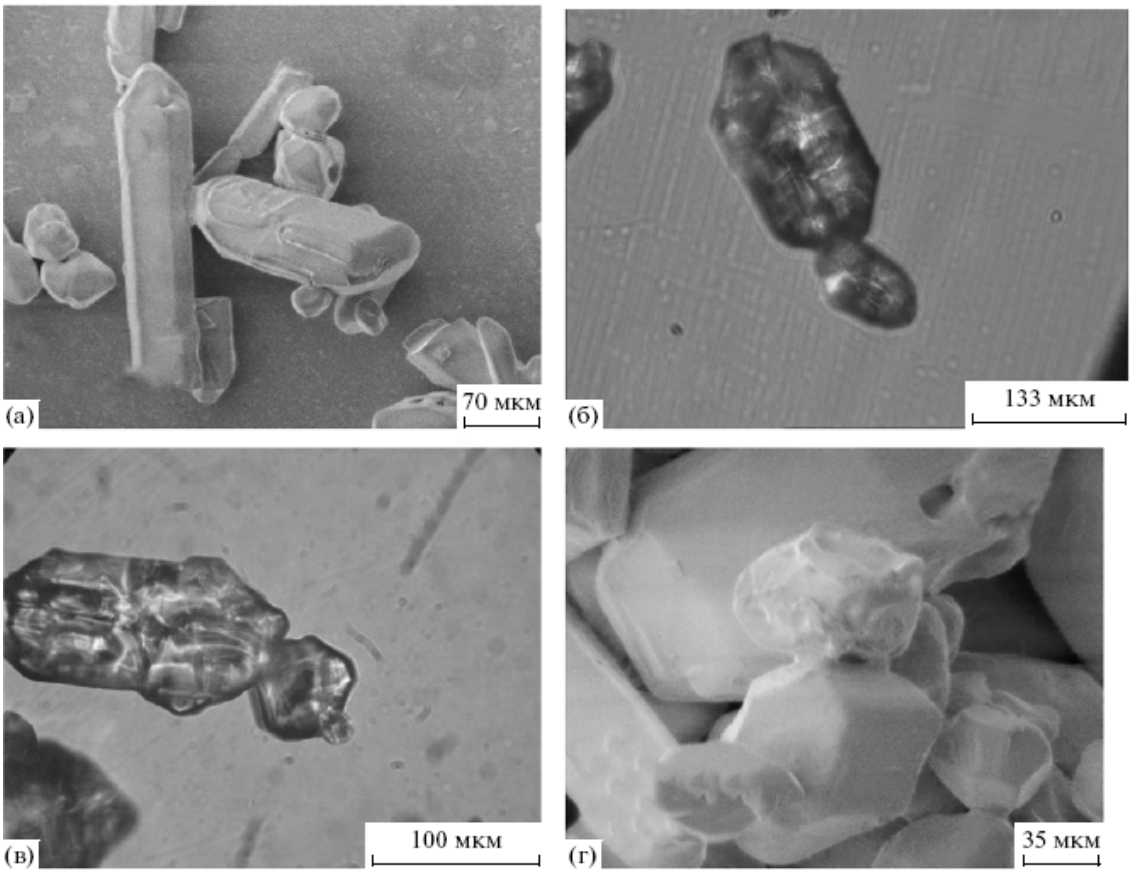


Рис. 18. Микрофотографии агломератов неправильной формы из кристаллов нитрата калия, обнаруженные в осадке после завершения кристаллизаци[155].

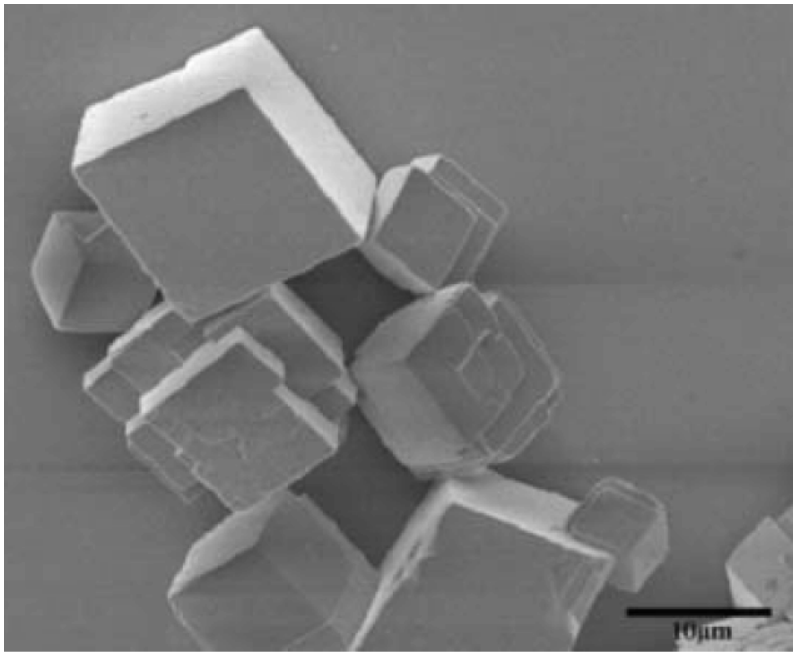
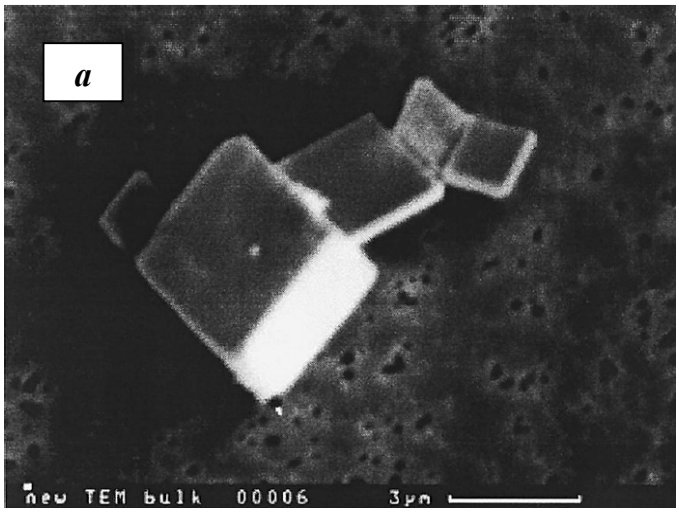


Рис. 19. Агломераты из кристаллов карбоната кальция, обнаруженные в работе[58].



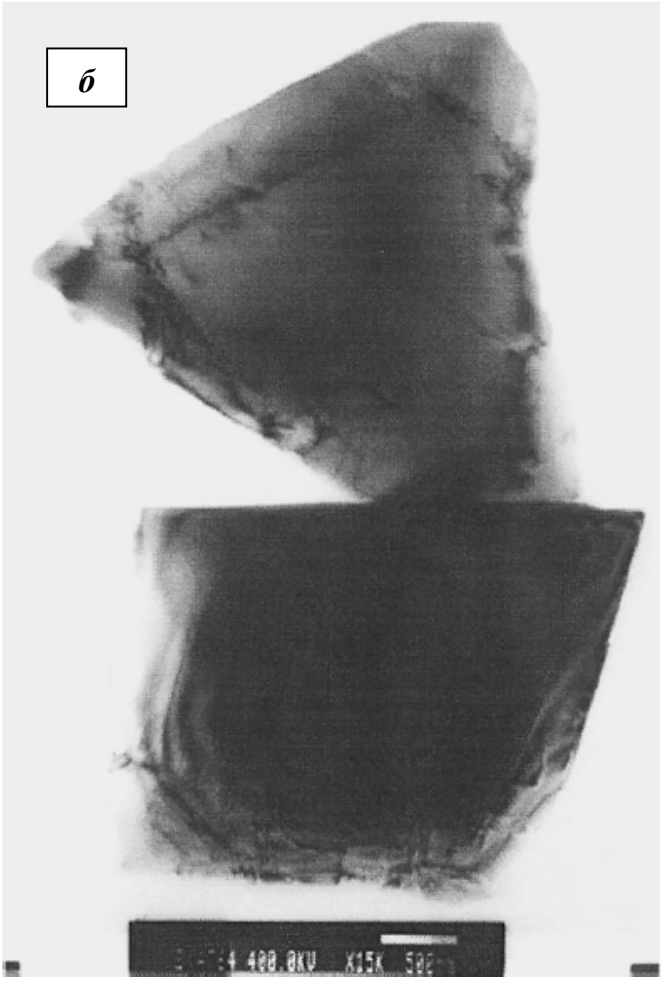


Рис. 20. Агломераты из кристаллов кальцита, обнаруженные в работе[77].

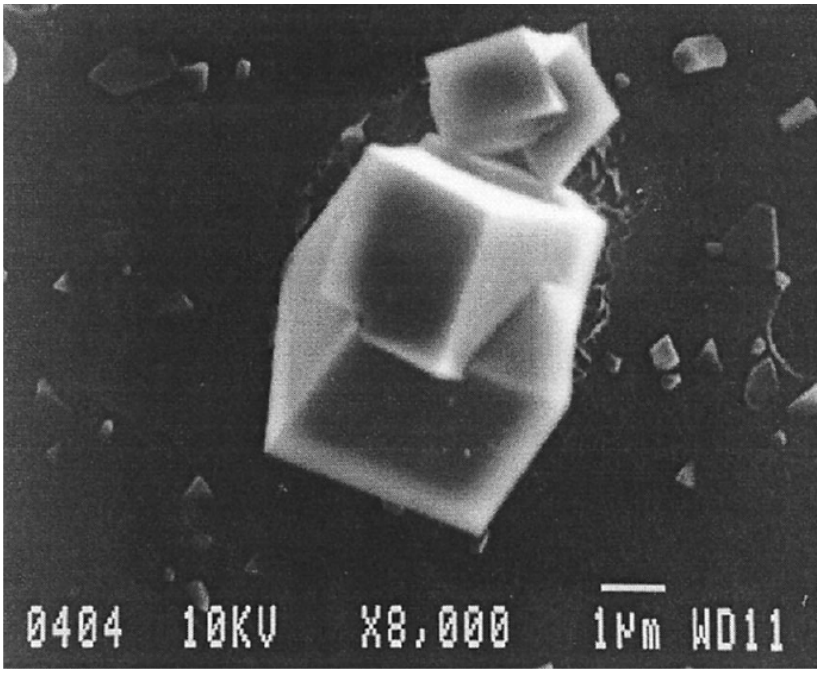


Рис. 21. Агломерат из кристаллов KNO_3, обнаруженные в работе[77].

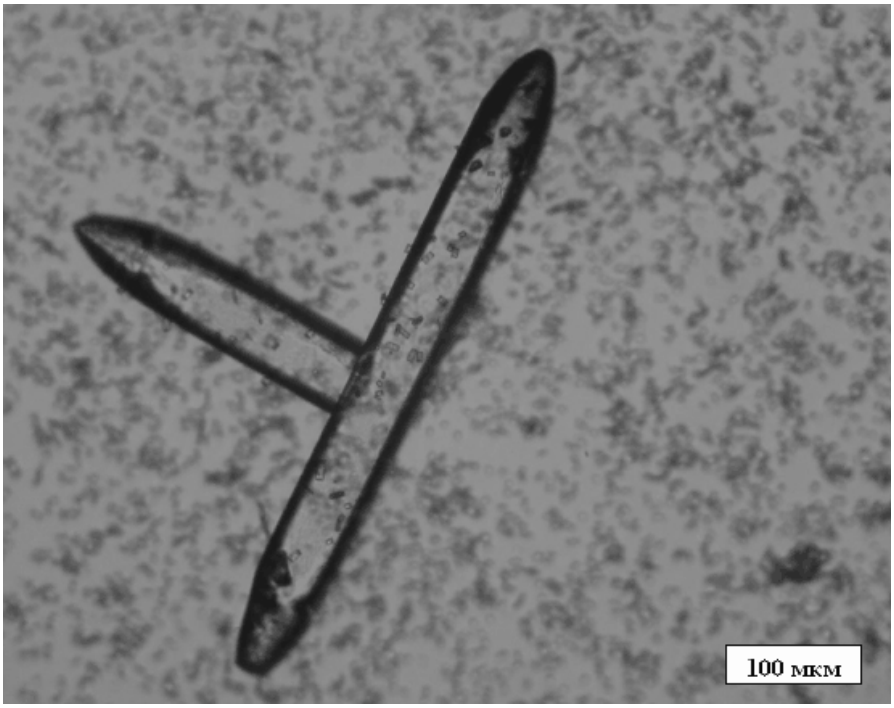
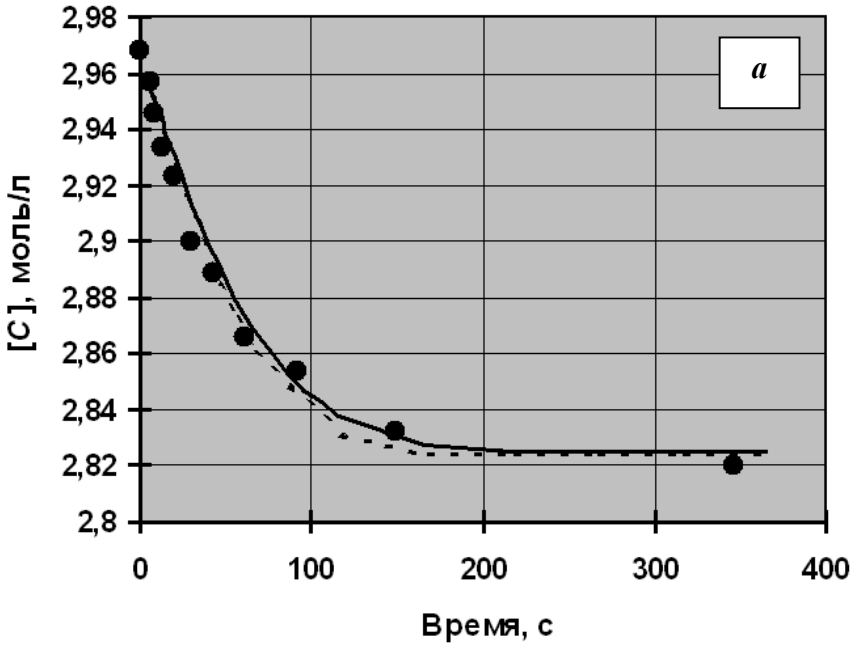


Рис. 22. Агломерат из кристаллов SnC_2O_4, обнаруженный Красильниковым В.Н. (ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург) при химическом осаждении этого соединения щавелевой кислотой в условиях слабого перемешивания и кипения раствора.



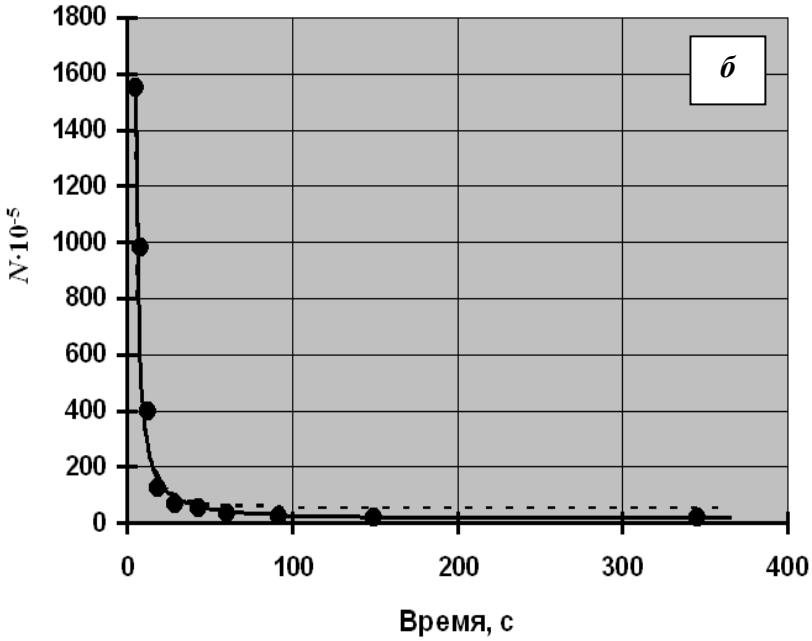
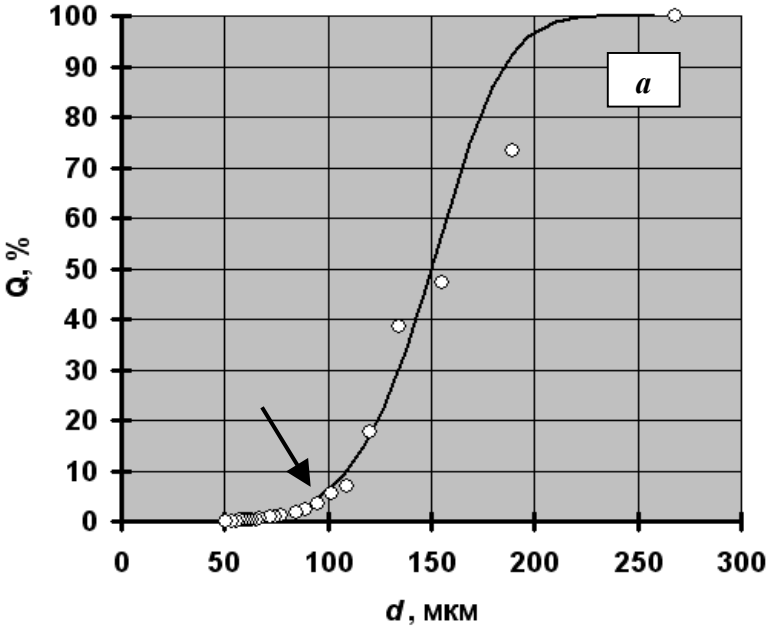


Рис. 23. Изменение концентрации и общего числа кристаллов KCl в растворе в одном из опытов при кристаллизации этой соли из водно-спиртового раствора[157]: ● – эксперимент; ▬ - теоретический расчёт при D_1=0,69·10^{-2}, D_2=0,70·10^{-3} и $K^*_w \cdot D_3$=0,52·10^{-8}; - - - – теоретический расчёт при средних параметрах D_1, D_2 и $K^*_w \cdot D_3$; [C] – молярная концентрация соли в растворе, моль/л.



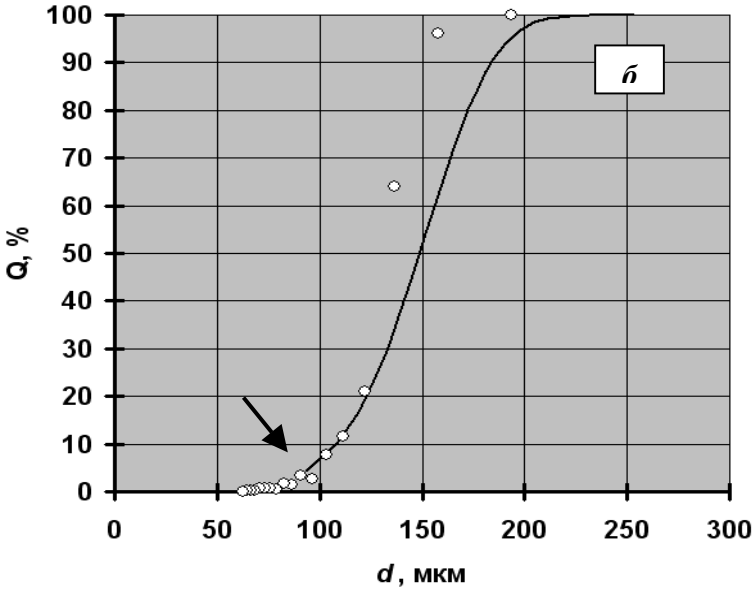


Рис. 24. Распределение по размерам кристаллов KNO_3 в конце кристаллизации этой соли из пересыщенного водного раствора[112]: *а* - опыт 1; *б* – опыт 4; ○ – эксперимент; ▬ - теоретический расчёт при D_1=0,2358, D_2=0,0483, $K^*_w \cdot D_3$=2,5 (опыт 1) и D_1=0,0455, D_2=0,0101, $K^*_w \cdot D_3$=11,608 (опыт 4).