

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Л.И.Марченко

Изучение кинетики кристаллизации связано с установлением зависимостей скоростей зародышеобразования и роста кристаллов от степени отклонения системы от состояния равновесия, температуры, химического состава, перемешивания и прочих факторов. В общем виде она может быть представлена двумя основными типами кривых $C - t$ (рис. 1). Одна из них соответствует кристаллизации при больших начальных пересыщенных, а другая – при умеренных и малых.

На кривой 2 ясно выражены отдельные участки: первый отвечает индукционному периоду, второй – быстрой кристаллизации, когда скорость изменения концентрации $\Delta c/\Delta t$ сравнительно невелика и происходит образование почти всего осадка. Третий участок на кривой соответствует снятию остаточного пересыщения и перекристаллизации.

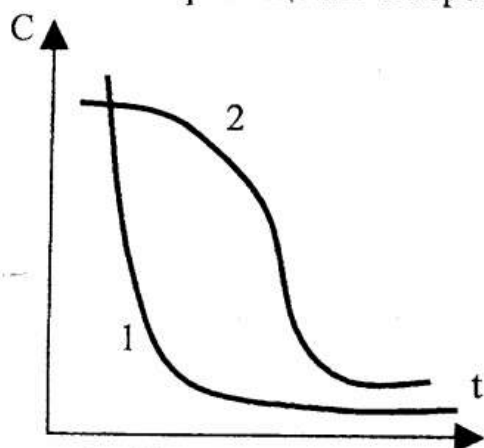


Рисунок 1 – Характер изменения концентрации раствора во времени в процессе кристаллизации: 1 – при значительных пересыщениях; 2 – при сравнительно невысоких пересыщениях

Индукционные периоды наблюдаются при кристаллизации практически любых веществ, их длительность может колебаться в широких пределах. Основным признаком индукционных периодов является постоянство концентрации. Установлено, что в это время происходит образование зародышей и их рост до кристалликов заметных размеров. Было выведено уравнение, отражающее зависимость длительности индукционного периода от пересыщения:

$$\lg t_{\text{ind}} = \frac{A \sigma^3 M^2}{\rho^2 T^3 \lg^2 \frac{C_H}{C_P}} - B.$$

где A и B – постоянные. Поскольку зависимость оказалась для ряда случаев некорректной, было предложено уравнение, отражающее связь между t_{ind} и коэффициентом пересыщения γ при $C_H/C_P > 1$:

$$\lg t_{\text{ind}} = A - n \cdot \lg \frac{C_H}{C_P}, \quad A = \lg \frac{\Delta C}{\gamma r_{\text{cp}}^3 K C_P^n},$$

где r_{cp} – средний линейный размер частиц, обуславливающий ΔC ; K и n – соответственно константа и порядок процесса образования зародышей.

При очень малых значениях пересыщений нельзя пренебрегать скоростью распада частиц, с учетом которого зависимость t_{ind} от пересыщения для $C_H \geq C_P$ приобретает вид:

$$\frac{1}{t_{\text{ind}}} = K_1 + K_2 \frac{C_H - C_P}{C_P}, \text{ где } K_1 = \frac{\gamma \rho r_{\text{cp}}^3}{\Delta C} \left[KC_P^n - \frac{K'}{C_P^m} \right]; K_2 = \frac{\gamma \rho r_{\text{cp}}^3 KC_P^n}{\Delta C}.$$

K' и m — соответственно константа и порядок процесса распада частиц.

Следует отметить, что до сих пор не предложено универсального уравнения, отражающего зависимость индукционного периода от кинетических параметров процесса кристаллизации, которое учитывало бы все многообразие факторов, влияющих на t_{ind} . Поэтому большинство исследователей устанавливают эту зависимость эмпирически, для отдельных частных случаев. К примеру, широко известно уравнение вида:

$$\lg t_{\text{ind}} = \lg A \frac{16 \pi V_0 \sigma^3 M^2}{2R^3 T^3 \rho^2} \cdot \frac{1}{\lg^2 C_H / C_P},$$

Образование зародышей может протекать как по гомогенному механизму, обусловленному флуктуациями плотности концентрации в пересыщенных растворах, так и по гетерогенному, при котором центром кристаллизации служат, к примеру, осколки, возникающие в результате механического разрушения уже сформированных кристаллов. При массовой кристаллизации из растворов, как правило, реализуются оба механизма.

В соответствии с моделью Гиббса—Фольмера—Вебера скорость гомогенной нуклеации I описывается уравнением

$$I = A \exp [B / \ln^2 S],$$

где $S = C/C_P$ — относительное пересыщение, A и B — кинетические параметры: $B = \beta \sigma^2 v / k^3 T^2$ (β — фактор формы, v — молярный объем, σ — поверхностное натяжение, k — постоянная Больцмана).

Модель гетерогенного зародышеобразования является составной частью общей теории массовой кристаллизации.

Следующий этап кристаллизации, которому отвечает второй участок кинетической кривой на рис. 1, связан с непосредственным образованием кристаллического осадка. Формально скорость кристаллизации может быть выражена уравнением:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{S}{V} K(C - C_P)^n.$$