

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
"УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ  
УНІВЕРСИТЕТ"

## КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

З КУРСУ “ОСНОВНІ ПРОЦЕСИ ТА  
АПАРАТИ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ.”

Розділ “КРИСТАЛІЗАЦІЯ”

Затверджено на засіданні кафедри  
процесів та апаратів хімічної технології.  
Протокол № 11 від 04.06.2010.

Дніпропетровськ ДВНЗ УДХТУ 2010

Конспект лекцій з курсу "Основні процеси та апарати хімічної технології".  
Розділ "КРИСТАЛІЗАЦІЯ" для студентів усіх спеціальностей / Укл.: Т.Ю. Гіріч,  
Т.П. Єльцова, П.В. Рябік. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2010. – 26 с.

Укладачі: Т.Ю. Гіріч, канд. техн. наук  
Т.П. Єльцова  
П.В. Рябік, канд. техн. наук

Відповідальний за випуск П.Г.Сорока, д-р техн. наук

#### Навчальне видання

Конспект лекцій з курсу "Основні процеси та апарати  
хімічної технології". Розділ "КРИСТАЛІЗАЦІЯ"  
для студентів усіх спеціальностей

Укладачі: ГІРІЧ Тамара Юхимівна  
ЄЛЬЦОВА Тетяна Петрівна  
РЯБІК Павло Васильович

Редактор Л.М. Тонкошкур  
Коректор Л.Я. Гоцуцова

Підписано до друку 17.09.10. Формат 60×84<sup>1</sup><sub>16</sub>. Друк різнограф. Папір ксерокс.  
Ум.-друк. арк. 1,03. Обл.-вид. арк 1,07. Тираж 50 прим. Зам. № 27.  
Свідоцтво ДК №303 від 27.12.2000.

---

ДВНЗ УДХТУ, 49005, Дніпропетровськ-5, проспект Гагаріна, 8.

---

Видавничо-поліграфічний комплекс ІнКомЦентру

## 1. Загальні міркування

*Кристалізація* – процес виділення твердої фази у вигляді кристалів із розчинів, розплавів та газової фази.

*Кристалізація можлива тільки в разі пересичення або переохолодження вихідної фази відносно утворюваної в ній твердої фази.*

При кристалізації із розчинів *пересичення* відображається різницею рівноважної концентрації насичення (максимальної розчинності) та вихідної концентрації.

При кристалізації із розплавів метастабільний розплав характеризується *переохолодженням* або *ступінню переохолодження* відносно температури плавлення.

При кристалізації із газової фази величина пересичення відображається *різницею тисків* пари твердої фази та її насиченої пари при даній температурі.

Процес кристалізації широко використовують у різних галузях промисловості. Методами кристалізації здійснюють такі технологічні процеси:

- виділення твердих розчинених речовин із розчинів у чистому вигляді; Одночасне отримання в промисловому масштабі великої кількості кристалів носить назву масової кристалізації. Масову кристалізацію, як правило, проводять із водних розчинів, а в ряді випадків із розчинів органічних речовин за рахунок зміни температури розчину або видалення частини розчинника;

- кристалізацію із розплавів проводять для затвердіння розплавів при їх охолодженні. Перевагою кристалізації із розплавів є відсутність розчинника, який може бути сам по собі джерелом забруднення продукту;

- фракційна кристалізація – розділення суміші речовин на фракції, збагачені деяким компонентом, а іноді на практично чисті компоненти. При фракційній кристалізації кожний із компонентів при певних умовах може утворювати свої власні кристали, за рахунок чого виникає кристалізація індивідуальних компонентів.

- глибоке очищення речовин від домішок;

- вирощування монокристалів.

Усі методи кристалізації підкоряються єдиним закономірностям але відрізняються рядом технологічних особливостей. В промислових умовах процес кристалізації складається із операцій саме кристалізації, відділення кристалів від маточного розчину, що залишається після випадіння кристалів, перекристалізації (у випадку необхідності), промивки та сушіння кристалів.

## 2. Властивості кристалів

Кристали представляють собою однорідні тверді тіла різноманітної геометричної форми, обмежені плоскими гранями. Для кристалів характерне суворо визначене, періодично повторюване в трьох вимірах розташування іонів, атомів та молекул, які утворюють кристалічну решітку. Це розташування надає кристалам форму багатогранників з певною симетрією, специфічною для кожної речовини (наприклад, кубічну, ромбічну, гексагональну та інше). Наслідком

внутрішнього упорядкування структури є анізотропність фізичних властивостей: механічних, оптичних, електричних, магнітних та інших.

Кожній хімічній речовині відповідає одна або декілька кристалічних форм, які відрізняються положенням та числом симетрії. Відомо, що ряд речовин різної хімічної природи мають подібні кристалічні решітки і завдяки цьому кристалізуються сумісно, утворюючи змішані кристали (наприклад KCl і KBr) – такі речовини називають *ізоморфними*. Поряд з цим існують індивідуальні речовини, які в залежності від температури утворюють кристали різної форми (наприклад, існує п'ять форм  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) – таке явище має назву *поліморфізм*. Перехід від одної модифікації в іншу супроводжується зміною об'єму кристала. Кристали, які мають у своєму складі молекули води, називають *кристалогідратами*, причому в залежності від умов проведення процесів кристалізації одна і та ж сама речовина може кристалізуватися з різним числом молекул води (наприклад, при кристалізації соди із водних розчинів у температурному інтервалі  $0^{\circ}\text{C}$ – $32^{\circ}\text{C}$  утворюються  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , від  $32,5^{\circ}\text{C}$  до  $35^{\circ}\text{C}$  –  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , а в інтервалі  $35,0$ – $100^{\circ}\text{C}$  кристалізується  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , вище  $100^{\circ}\text{C}$  кристалізується безводний продукт  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Процеси кристалізації супроводжуються тепловим ефектом зворотнім за знаком тепловому ефекту при розчиненні. Кількість виділеної або поглиненої теплоти при кристалізації одиниці маси речовини (1 моль, 1 кг) називається питомою теплою кристалізації, яку можна надати як:

$$q_{\text{кр}} = \Sigma(\mathbf{a} + \mathbf{б}),$$

де  $\mathbf{a}$  – теплота, яка витрачається на розривання зв'язків між молекулами розчинника і розчиненої речовини;

$\mathbf{б}$  – теплота, яка виділяється при об'єднанні атомів або іонів у кристалічну решітку.

Теплота кристалізації може бути  $q_{\text{кр}} < 0$ , а частіше всього  $q_{\text{кр}} > 0$ . При кристалізації солей із розчинів молекули та атоми розчиненої речовини зближуються, що викликає, як правило, позитивний тепловий ефект. У випадку кристалізації із газової фази, розплавів і розчинів речовин, які не утворюють кристалогідратів, тепловий ефект завжди позитивний. При утворенні кристалогідратів з великою кількістю молекул води тепловий ефект може бути негативним, так як їх розчинення може супроводжуватись не поглинанням, а виділенням тепла. Числові значення теплот кристалізації (розчинення) для ряду речовин визначені дослідним шляхом і наводяться в довідниках.

### 3. Фізико-хімічні основи кристалізації. Рівновага при кристалізації

Поведінку системи кристал-розчин або кристал-розплав у широкому інтервалі температур, тисків та концентрацій відображає діаграма стану, або фазова діаграма, на якій графічно зображається рівновага між різними фазами даної системи. Зв'язок між числом компонентів –  $K$ , числом фаз –  $\Phi$ , і числом ступенів свободи –  $S$  даної системи встановлюється правилом фаз (рівнянням Гіббса):

$$S = K - \Phi + 2.$$

Число ступенів свободи  $S$  даної системи відповідає числу незалежних параметрів, характеризуючих цю систему, які можна змінювати не викликаючи зміни стану рівноваги в системі.

Фазова рівновага однокомпонентних двофазних систем (при кристалізації із розплавів розглядають рідку і тверду фази) визначається двома параметрами: температурою та тиском. Відповідно до правил фаз число ступенів свободи однокомпонентної системи в стані рівноваги дорівнює одиниці і, таким чином, в однокомпонентній системі тільки один параметр може незалежно змінюватися без зміни числа фаз – тиск або температура.

Фазова рівновага двокомпонентних двофазних систем (при кристалізації із розчинів також розглядають рідку і тверду фази) визначається трьома параметрами: температурою, тиском і концентрацією розчину. Оскільки тиск мало впливає на рівновагу між твердою і рідкою фазами, фазові перетворення в системі можуть бути зображені на діаграмі температура – концентрація розчину.

Усі тверді речовини у тій чи іншій мірі мають властивість розчинятися в різноманітних рідинах, які називаються р о з ч и н н и к а м и. В промисловості найбільш поширеним розчинником для неорганічних речовин є вода, а для органічних речовин спирти, ефіри, вуглеводні та інші. Розчинністю називають концентрацію речовини в насиченому розчині. Концентрація розчиненої речовини в розчині часто належать до одиниці маси розчинника, кількість якого при розчинення та ізогідричній кристалізації залишається незмінною: грами або число молей речовини на 100 г, 1000 г, 1000 молей розчинника. В інженерних розрахунках інколи зручніше відображати концентрацію в кілограмах або молях речовини на  $1 \text{ м}^3$ ,  $1 \text{ л}$  або кг розчину.

Розчинність речовин в різних розчинниках залежить від їх фізико-хімічних властивостей, а також від температури. Розчин, який містить максимально можливу кількість розчиненої речовини  $X_n$  і знаходиться в стані динамічної рівноваги із твердою фазою при даній температурі, називають н а с и ч е н и м. Якщо концентрація розчину менша насиченої  $X < X_n$  – розчин називають н е н а с и ч е н и м, а при  $X > X_n$  – п е р е н а с и ч е н и м. Між насиченим розчином і кристалами розчиненої речовини встановлюється рухома рівновага, яка характеризується постійною в часі кількістю речовини, що розчиняється та кристалізується. Умови рівноваги виражаються залежністю концентрації насиченого розчину  $X_n$  від температури  $t$ .

У залежності від властивостей розчинених речовин і розчинників у певному температурному інтервалі криві розчинності бувають або б е з п е р е р в н и м и, або із з л о м а м и. Розчинність деяких солей залежно від температури показана на рис. 1. Треба відмітити, що найбільшу позитивну розчинність має азотнокислий калій, менше змінюється з підвищенням температури розчинність хлористого калію і майже не змінюється розчинність хлориду натрію. Характер

Криві розчинності деяких солей

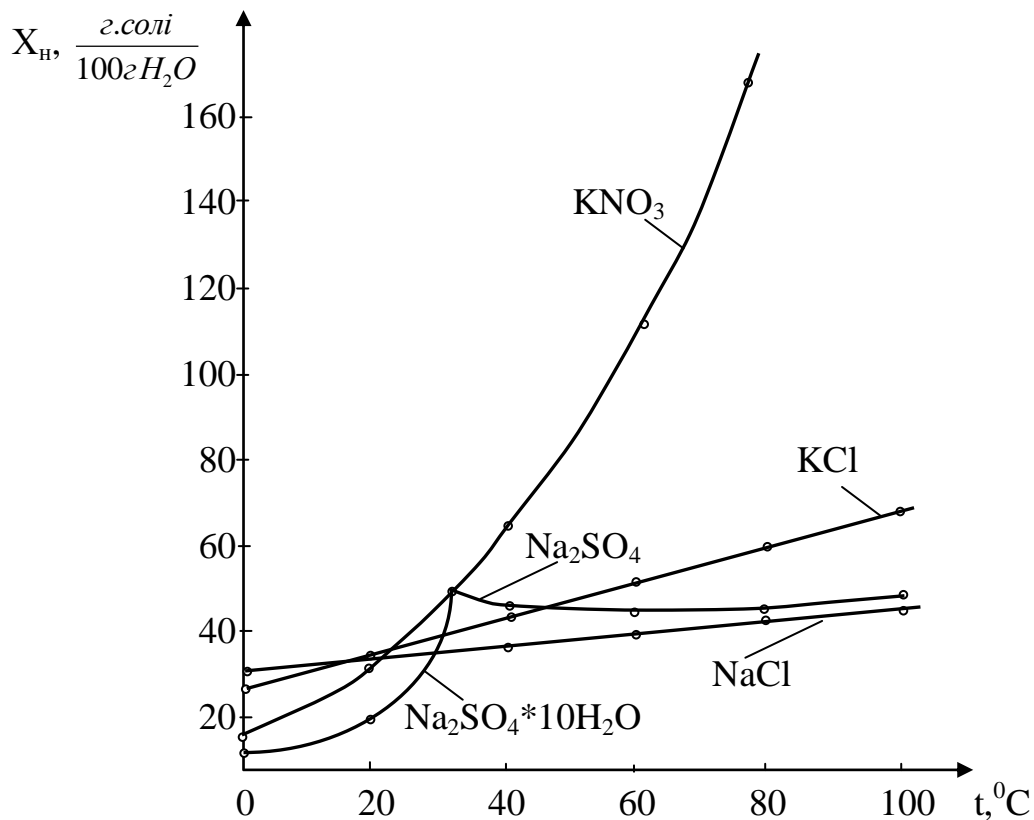


Рис. 1

зміни розчинності сульфату натрію залежить від присутності в молекулі солі кристалізаційної води. Десятиводний сульфат натрію ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ) має позитивну розчинність, а розчинність безводного  $Na_2SO_4$  при підвищенні температури зменшується.

На рис. 2 зображена фазова діаграма двокомпонентної системи  $NH_4Cl - H_2O$ .

Фазова діаграма двокомпонентної системи  $NH_4Cl - H_2O$

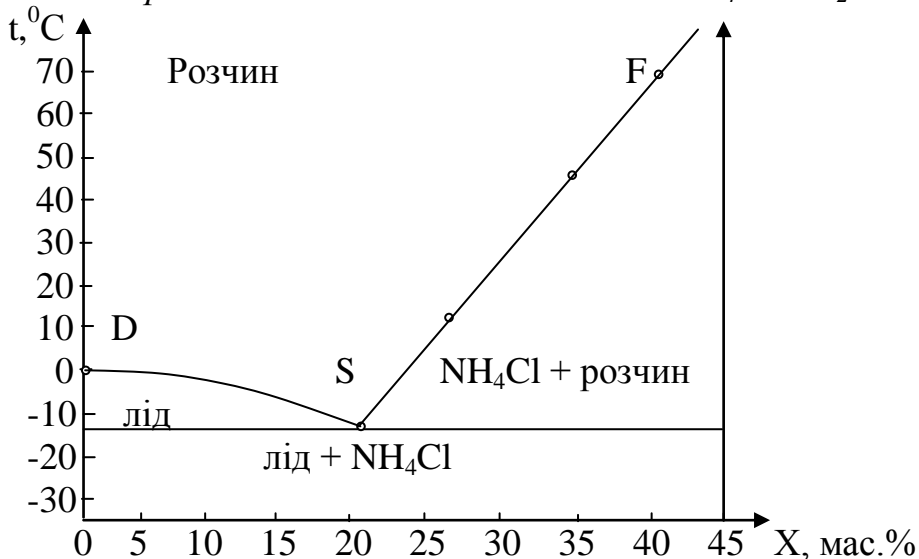


Рис. 2

Лінія DSF є кривою насичення в системі або кривою розчинності та має дві ділянки. Лінія FS діаграми є геометричним місцем точок, які відповідають насиченим розчинам хлориду амонію, а лінія DS – розчинам, які знаходяться у рівновазі із льодом (твердою фазою). Таким чином, лінія FS є кривою розчинності  $\text{NH}_4\text{Cl}$  у воді, а лінія SD відповідає стану насичення системи льодом. Точка S є евтектичною точкою системи, в якій знаходяться в стані рівноваги розчин, лід і розчинений  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Цю суміш, яка має координати точки S, називають евтектичною, а у водяних системах – криогідратною. За фазовими діаграмами визначають фазові перетворення в системах кристал-розчин, кристал-розплав.

На рис. 3 зображена фазова діаграма простої бінарної системи і процеси фазових перетворень при охолодженні розчину та при видаленні розчинника із системи.

*Процеси фазових перетворень при охолодженні розчину (лінія ABC) та при видаленні розчинника (лінія AHK)*

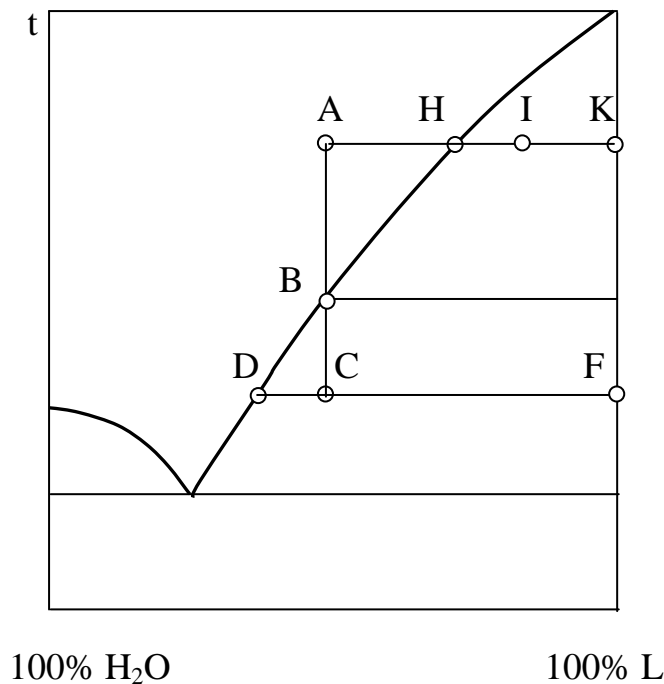


Рис. 3

При охолодженні розчину, складу точки A він досягне стану, який характеризується точкою B на кривій насичення та із нього почне кристалізуватися тверда фаза у вигляді кристалів L. При подальшому охолодженні до точки C із розчину кристалізується тверда фаза, яка в точці C буде знаходитись у стані рівноваги з насиченим розчином, складу точки D. Відносна кількість кристалів і розчину в цій точці визначається згідно з "правилом важеля":

$$\frac{M_f}{M_d} = \frac{CD}{CF}, \quad (3.1)$$

де  $M_f$  і  $M_d$  – маси відповідно кристалів і насиченого розчину D;  
 $CD$  і  $CF$  – відрізки на фазовій діаграмі.

Або відносно до маси початкового розчину маса утворених кристалів може бути знайдена із рівності:

$$\frac{M_f}{M_a} = \frac{CD}{DF}, \quad (3.2)$$

де  $M_a$  – маса початкового розчину складу А.

Кристалізація при видаленні із розчину складу А частини розчинника шляхом випарювання починається при досягненні стану насичення (точка Н). У точці Н утворюється тверда фаза L, кількість якої в процесі випаровування збільшується. Точка К відповідає безводній солі. В проміжній точці І, до якої проводять процес кристалізації, відношення маси кристалів  $M_k$  до маси  $M_a$  вихідного розчину складу А визначається рівністю  $\frac{M_k}{M_a} = \frac{HI}{AK}$ , а відношення маси

кристалів  $M_k$  до маси  $M_n$  залишкового насиченого розчину складу Н дорівнює  $\frac{M_k}{M_n} = \frac{HI}{IK}$ .

#### 4. Швидкість процесу кристалізації

Процес кристалізації складається із двох послідовних стадій: утворення зародків і росту кристалів [1,2].

При масовій кристалізації із розчинів виникнення кристалічних зародків і зростання з них кристалів протікає практично одночасно, що ускладнює вивчення кінетики процесу кристалізації.

Утворення зародків кристалів. Утворення зародків або центрів кристалізації відбувається в пересичених або переохолоджених розчинах довільно (спонтанно), коли пересичення досягає достатньої величини. Різниця між концентрацією розчину, при якій починають утворюватися зародки, і концентрацією насиченого розчину називають **максимальним пересиченням**.

На рис .4 показані діаграми з кривими розчинності та пересичення. Ці криві на діаграмі відокремлюють три області: I – стабільна область, область ненасичених розчинів, в якій не відбувається кристалізація; II – метастабільна, область пересичених розчинів, в якій відбувається зростання тільки кристалів, які вже є в розчині; III – лабільна область, область пересичених розчинів, в якій відбувається масова кристалізація.



Однак такий розподіл на області умовний. Якщо крива точно визначається умовами рівноваги, то цього не можна сказати про межу метастабільної області, положення і розмір якої залежить не тільки від природи речовин і термодинамічних умов, але й від багатьох зовнішніх факторів (інтенсивності перемішування, наявності в розчині домішок та інше).

*Криві розчинності та пересичення на діаграмі  $X-t$*

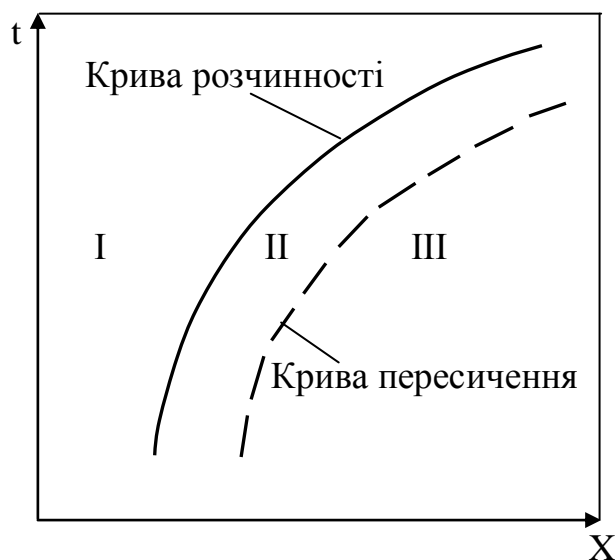


Рис. 4

Згідно з сучасними уявленнями, зародки виникають за рахунок утворення асоціатів частинок при зіткненні в розчині окремих іонів (молекул) розчиненої речовини і поступово досягають субмікроскопічних розмірів. Вірогідність утворення асоціатів із певної кількості молекул зменшується при збільшенні числа молекул. Розчинність кристалів збільшується при зменшенні їх розмірів. Дуже малі кристали розчиняються навіть в пересичених розчинах. Таким чином, для кожного пересичення існує мінімальний розмір кристала, що забезпечує стійкість його при даному пересиченні та рівновазі з розчином. Кристали, які мають розмір менше мінімального або критичного, будуть розчинятися, а кристали, що мають розмір більший критичного, будуть зростати. Зародки знаходяться в рухомій рівновазі з розчином і видимої кристалізації не відбувається. Такий прихований період початку кристалізації називають і н д у к ц і й н и м.

У залежності від природи розчиненої речовини і розчинника, ступеня пересичення, та наявності домішок індукційний період може тривати від декількох секунд до декількох місяців. Початок масової видимої кристалізації відповідає моменту порушення стійкої рівноваги між зародками і розчином.

Швидкість утворення зародків може бути збільшена шляхом підвищення температури, перемішування розчину, зовнішніх механічних дій (поштовхів, струсів, тертя та інше). Розподіл процесу кристалізації на стадії чисто умовний. Великий вплив на процес утворення зародків має шорсткість стінок кристалізатора, матеріал мішалки, присутність тіл з великою поверхнею. Великий

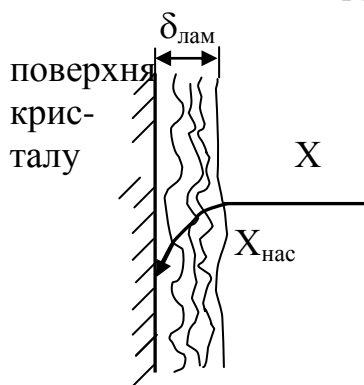
вплив також на швидкість утворення зародків та форму кристалів має присутність у розчині поверхнево-активних речовин (ПАР).

Зростання кристалів. Після виникнення у пересиченому розчині зародків кристалів із розмірами більшими критичних на їх поверхні починає відкладатися речовина, що кристалізується. Зародок має значну поверхневу енергію, за рахунок якої на поверхні адсорбуються нові частинки розчиненої речовини.

Зростання кристалів відбувається одночасно по всіх його гранях, однак при різних лінійних швидкостях росту окремих граней, лінійна швидкість росту кристалів, а саме збільшення розміру кристала в напрямку нормалі до грані кристала, являється основною характеристикою другої стадії процесу кристалізації.

Існує декілька теорій росту кристалів, але найбільшого розповсюдження отримали *дифузійна* теорія та *молекулярно-кінетична* теорії росту кристалів.

Відповідно до *дифузійної* теорії розчинена речовина дифундує із об'єму розчи-



ну через ламінарний підшарок до поверхні кристала, а потім вбудовується в тіло кристала. Товщина ламінарного підшарку залежить від інтенсивності перемішування розчину. На нерухомих кристалах в нерухомих розчині товщина ламінарного підшарку  $\delta_{\text{лам}}$  становить 20–150 мкм, а при збільшенні швидкості перемішування  $\delta_{\text{лам}} \rightarrow 0$ .

Швидкість осадження розчиненої речовини на кристалічній грані кристала пропорційна різниці концентрацій речовини безпосередньо у грані кристала  $X_{\text{нас}}$  і в основній масі розчину  $X$ . Процес росту кристалів у цьому разі вважають, що він складається з двох стадій: перенесення речовини із розчину до поверхні кристала та вбудовування молекул у кристалічну решітку. При масовій кристалізації швидкість процесу можна показати у загальному вигляді рівнянням [2]:

$$C_{\text{м}} = \frac{dM}{F * d\tau}, \quad (4.1)$$

а процес росту кристалів описується рівнянням масопередачі:

$$\frac{dM}{d\tau} = K * F ( X - X_{\text{нас}} ), \quad (4.2)$$

де  $dM$  – кількість речовини, яка викристалізувалась за час  $d\tau$  на міжфазній поверхні  $F$ ;

$K$  – загальний коефіцієнт процесу масопередачі.

Загальний коефіцієнт процесу масопередачі при кристалізації можна надати [2]:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\beta} + \frac{1}{K_6}}, \quad (4.3)$$

де  $\beta$  – коефіцієнт масопередачі у розчині;

$K_6$  – константа швидкості вбудовування молекули речовини у кристал.

При цьому можливі три варіанти протікання процесу [2]:

а) процес вбудовування молекул у кристал протікає з великою швидкістю. Тому кінетика процесу визначається швидкістю підведення речовини до поверхні кристала (дифузія молекул у розчині). При цьому  $\beta \ll K_6$ , це дозволяє прийняти  $K \cong \beta$  і рівняння масопередачі зводиться до вигляду:

$$\frac{dM}{d\tau} = \beta * F(X - X_{нас}); \quad (4.4)$$

б) процес підведення речовини до поверхні кристалу протікає із великою швидкістю і кінетика процесу визначається швидкістю вбудовування молекул у кристал. При цьому  $\beta \gg K_6$ , що дозволяє прийняти  $K \cong K_6$  і рівняння масопередачі зводиться до вигляду:

$$\frac{dM}{d\tau} = K_6 * F(X - X_{нас})^n, \quad (4.5)$$

де  $n$  – постійна, визначається дослідним шляхом і характеризує порядок "реакції" вбудовування, частіше всього  $n = 1-2$ ;

в) швидкості процесу мають однаковий порядок, загальний коефіцієнт описується виразом (4.3), а процес росту кристалів описується рівнянням масопередачі (4.2).

Дифузійна теорія росту кристалів не пояснює ряд явищ, які мають місце при кристалізації, наприклад, різні швидкості росту граней кристалів, дефекти кристалів, шаруватість та інше. Згідно з цією теорією, процес кристалізації та розчинення має як прямий так і зворотній характер, але доведено, що це не так. Часто, при однакових значеннях рушійної сили, ріст кристалів протікає значно повільніше ніж їх розчинення.

Згідно з *молекулярно-кінетичною* теорією процес росту кристалів розглядається як послідовне утворення шарів молекул або так званих двомірних зародків. Виділена при цьому кількість енергії залежить від умов приєднання двомірного зародка до грані. При цьому допускаються три варіанти: 1) приєднання у торець ряду; 2) утворення нового ряду; 3) приєднання до поверхні грані (рис. 5.)

Максимальна кількість енергії виділяється у першому варіанті, мінімальна – у третьому, причому переважає третій варіант. Припускається, що спочатку осідає на поверхню грані один двовимірний зародок, а потім побудова рядів, при цьому кожний новий ряд і нова грань утворюється лише після побудови попередніх.

На кінетику процесу кристалізації, досконалість форм і розмір кристалів, окрім фізико-хімічних властивостей речовини, що кристалізується, найбільший вплив має ступінь і швидкість пересичення розчину, інтенсивність перемішування розчину, наявність розчинених домішок і температура кристалізації.

При малих пересиченнях зародження та ріст кристалів протікає з меншими швидкостями. Кристал росте за рахунок приєднання окремих іонів (або молекул) та двовимірних зародків. Грані кристала нарощуються рівномірно і форма кристала наближається до правильної. Навпаки, при великих пересиченнях швидкість росту кристалів збільшується в результаті приєднання тривимірних зародків та мікроутворень (блоків відносно великих розмірів). При цьому збільшується різниця швидкостей росту окремих граней і форма кристалів відхиляється від правильної. Приєднання крупних блоків часто призводить до утворення розгалужених кристалічних агрегатів (дендритів) і до їх забруднення включеннями маточного розчину. При збільшенні пересичення розчину швидкість росту кристалів відстає від швидкості утворення зародків (пересичення витрачається пе-

*Схема росту кристалів*

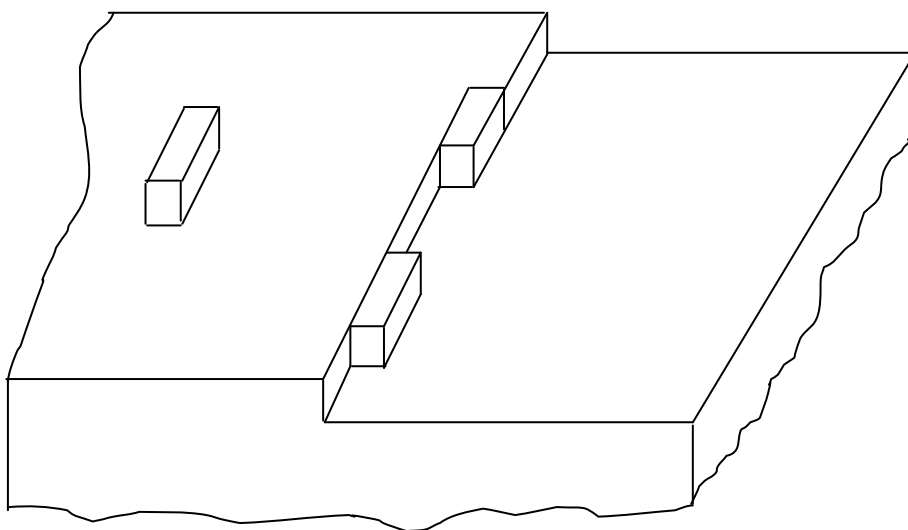


Рис. 5

реважно на утворення нових зародків), тому зменшується середній розмір кристалів, які утворюються. Таким чином для отримання крупнокристалічного та однорідного продукту процес проводять при малих пересиченнях, що зменшує продуктивність процесу. Незважаючи на втрату продуктивності на практиці прагнуть, як правило, до отримання крупних та однорідних кристалів, які легше відокремлюються від маточного розчину шляхом фільтрування, а також зручніші для упаковки, зберігання та дозування.

Перемішування розчину сприяє рівномірному притоку речовини, що кристалізується, до усіх граней кристала, забезпечуючи його правильну форму. Але треба враховувати, що при збільшенні інтенсивності перемішування зменшується розмір кристалів, як за рахунок їх механічного стирання, так і в результаті

збільшення швидкості утворення зародків. Ця обставина дає можливість використовувати перемішування як засіб регулювання розмірів кристалів.

Присутність *сторонніх домішок* у розчині суттєво впливає на швидкість росту окремих граней і відповідно на удосконалення форми та розміри кристалів. При цьому деякі домішки можуть повністю призупинити ріст кристалів, а інші навпаки, прискорюють його і сприяють одержанню крупнокристалічного продукту. Так наявність поверхнево-активних речовин у розчині NaCl призводить до кристалізації останнього не у вигляді кубів, а у вигляді октаєдрів і кубооктаєдрів. Наявність незначних домішок PbCl<sub>2</sub> у розчині KCl, навпаки призводить до утворення крупних кристалів правильної форми [3]. Механізм впливу присутності домішок на швидкість росту і форму кристалів цього часу практично не встановлений.

Температура кристалізації позитивно впливає на швидкість росту кристалів. При підвищенні температури зменшується в'язкість розчину, що позитивно впливає на швидкість дифузії.

*Залежність швидкості кристалізації від тривалості процесу кристалізації*

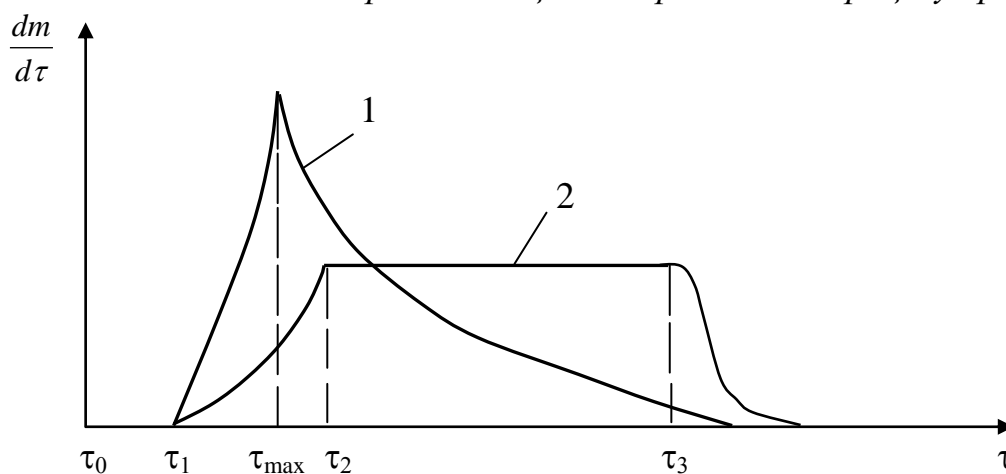


Рис. 6: 1 – при порівняно великих ступенях пересичення;  
2 – при малих ступенях пересичення

При зростанні температури збільшується швидкість утворення зародків, а також їх кількості, що пояснюється зменшенням критичного розміру зародка і зростанням вірогідності утворення асоціатів критичного розміру. Але одночасно це призводить до утворення зародків більш дрібних розмірів.

Крім цього, із збільшенням температури зменшується питома поверхнева енергія утворення кристалів, а також зменшується гідратація іонів, що полегшує об'єднання їх у зародок.

Швидкість кристалізації не є постійною. Вона змінюється в часі в залежності від умов кристалізації в достатньо широких межах. Спочатку швидкість дорівнює нулю (період індукції), потім досягає короточасного максимуму і знову зменшується до нуля (рис. 6). При порівняно великих ступенях пересичення розчину спостерігається різкий максимум швидкості (крива 1). При малих ступенях пересичення або наявності гальмуючих кристалізацію домішок період індукції знач-

ний і на кривій 2 спостерігається горизонтальна ділянка  $\tau_2 - \tau_3$ , яка відповідає максимальній швидкості кристалізації, що протягом деякого часу має постійне значення.

## 5. Способи кристалізації

Кристалізацію можна здійснювати принципово різними способами:

- шляхом видалення із розчину частини розчинника (ізотермічна кристалізація);
- шляхом охолодження розчинів, розплавів та парів (при кристалізації із водних розчинів цей спосіб називають ізогідричною кристалізацією);
- комбіновані способи, до яких відноситься: 1) вакуум-кристалізація; 2) кристалізація з випаровуванням частини розчинника в потоці носія; 3) фракційна кристалізація;
- кристалізація висолюванням;
- в результаті протікання хімічної реакції.

Відомо що кристалізація відбувається тільки із пересичених розчинів, які характеризуються абсолютним пересиченням  $\Delta X = X - X_{\text{нас.}}$ , що є рушійною силою процесу кристалізації, де  $(X)$  – вміст розчиненої речовини у розчині, а  $(X_{\text{нас.}})$  в стані насичення.

На рис. 7 представлена діаграма із кривими розчинності і пересичення, які утворюють область ненасичених розчинів, метастабільну та лабільну області і з зображеними на ній робочими лініями процесів кристалізації.

### Кристалізація з видаленням частини розчинника

У цьому процесі рушійна сила процесу ( $\Delta X$ ) створюється за рахунок пересичення розчину шляхом часткового видалення розчинника випаровуванням або виморожуванням. Найчастіше розчинник видаляють випаровуванням. Розчинник випаровують у випарних апаратах, підводячи до нього тепло через стінку. Після досягнення необхідного ступеня пересичення, як правило, кристалізацію проводять у тих же апаратах. Кристалізація здійснюється при постійній температурі, тому такий спосіб називають ізотермічним. Робоча на діаграмі рис. 7 зображується лінією А–Н–І. Відведення із системи А розчинника шляхом випаровування характеризується переміщенням фігуративної точки початкового розчину А по горизонталі. У точці Н досягається насичення, з'являється тверда фаза L, кількість якої в процесі випаровування розчинника збільшується. Рушійна сила процесу відображається лінією Н–І. Застосовують цей метод переважно для речовин, розчинність яких мало залежить від температури.

Загальним недоліком процесу кристалізації при випарюванні являється відкладання кристалів (інкрустація) на теплопередаючих поверхнях; одночасно в процесі кристалізації концентруються домішки, які присутні в вихідному розчині. Для зменшення кількості твердих відкладань на поверхні апаратів підвищують швидкість циркуляції розчину і до розчину додають речовини, які перешкоджають утворенню накипу.

Відділення від маточного розчину і промивання кристалів проводять за межами апарата – на фільтрах та центрифугах. Маточні розчини та промивні води, якщо вони не містять великої кількості домішок, повертають для подальшого концентрування.

### Робочі лінії процесів кристалізації

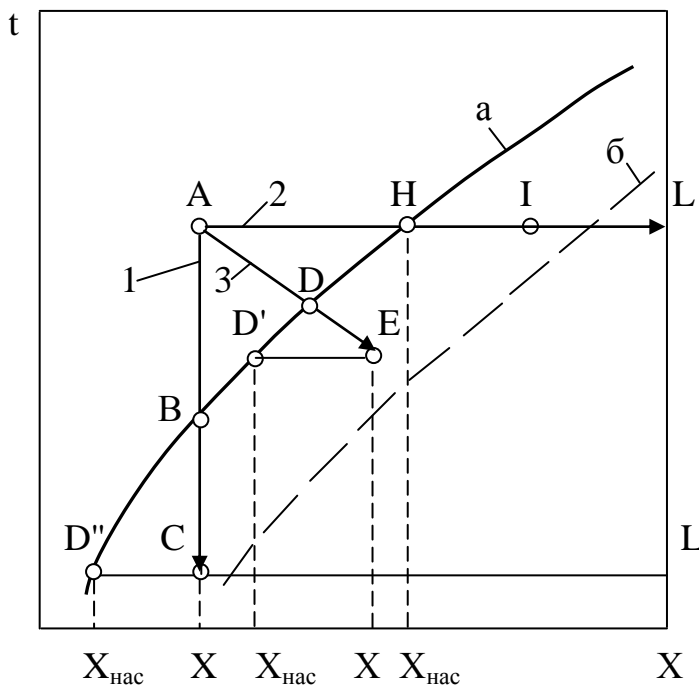


Рис. 7: а – крива розчинності; б – крива пересичення; 1 – робоча лінія процесу ізогідричної кристалізації (АВС); 2 – робоча лінія ізотермічної кристалізації (АHI); 3 – робоча лінія кристалізації комбінованим способом (ADE)

#### Ізогідрична кристалізація із розчину

Ізогідрична кристалізація проводиться при постійному вмісті розчинника в розчині. Незначні втрати розчинника за рахунок випаровування в навколишнє середовище у відкритих кристалізаторах можна не враховувати. В хімічній промисловості найбільшого розповсюдження набув метод кристалізації речовин з позитивною розчинністю. Пересичення розчину досягається за рахунок його охолодження. Охолодження проводять, як правило, охолоджуючою водою. На рис. 7 зображена робоча лінія А–В–С процесу ізогідричної кристалізації. Якщо охолоджувати розчин, склад якого заданий точкою А, то він досягає насиченого стану (точка В на кривій розчинності), і далі при охолодженні із нього кристалізується тверда фаза L. При охолодженні до точки С, тверда фаза L знаходиться у рівновазі із насиченим розчином складу D". Рушійна сила процесу визначається відрізком D"–С.

Процес проводять як в апаратах періодичної та безперервної дії. В якості охолоджуючого середовища використовують головним чином воду. При

оохолодженні повітрям процес проходить значно повільніше. Для кристалізації речовин з негативною розчинністю використовують нагрівання.

#### Вакуум-кристалізація

При вакуум-кристалізації випаровування розчинника відбувається за рахунок віддачі розчином власного фізичного тепла, яке витрачається на випаровування частини розчинника (приблизно 10 мас.%). Пара, яка при цьому утворюється, відсмоктується вакуум-насосом. Температура гарячого початкового розчину знижується до температури кипіння розчину, яка відповідає тиску в апараті. Пересичення розчину досягається за рахунок його охолодження. Розчинник може випаровуватися не тільки за рахунок фізичного тепла розчину, але і за рахунок теплоти кристалізації, яка при цьому виділяється. У випадку вакуум-кристалізації робоча лінія процесу зображається лінією А–D–Е, а рушійна сила – відрізком D'–Е. Випаровування з одночасним охолодженням розчину і кристалізацією відбувається в усьому об'ємі розчину. Це значно зменшує відкладання кристалів на стінках апарата, скорочуючи витрати на його очистку.

#### Кристалізація з випаровуванням частини розчинника в потоці носія

При цьому способі частина розчинника випаровується в потік повітря, яке рухається над розчином, охолоджуючи розчин.

#### Фракційна кристалізація.

Цей спосіб застосовується при наявності в розчині декількох розчинених речовин, які потребують окремого виділення в чистому вигляді. Для цього створюються умови для послідовної кристалізації цих речовин шляхом зміни температури і концентрації розчину.

#### Кристалізація висолюванням

При кристалізації висолюванням пересичення розчину досягається шляхом додавання в розчин речовини, яка зменшує розчинність основної речовини в розчиннику. Речовину, яка додається, називають висолувачем.

#### Кристалізація в результаті протікання хімічної реакції

Відбувається за рахунок того, що в результаті протікання хімічної реакції розчин становиться пересиченим за відношенням до продукту реакції. Прикладом може послужити промисловий спосіб отримання сульфату амонію із коксового газу, шляхом взаємодії аміаку коксового газу з розчином сірчаної кислоти. При цьому утворюється сульфат амонію, випадає в осад із розчину в вигляді кристалів.

## **6. Матеріальний баланс кристалізації**

Матеріальний баланс процесу кристалізації [2] складається в загальному вигляді

$$G_{\Pi} = G_{\text{к}} + L + W; \quad (6.1)$$

та за розчиненою речовиною



$$G_n * X_n = G_k * X_k + \frac{L * M_1}{M_1 + nM_2}, \quad (6.2)$$

де  $G_n$ ,  $G_k$  і  $L$  – кількість відповідно початкового розчину, маточного розчину і утворених кристалів, кг;

$W$  – кількість випареного розчинника, кг;

$X_n$  і  $X_k$  – концентрація відповідно початкового і маточного розчинів, %, або мас. долі;

$M_1$  і  $M_2$  – відповідно мольні маси розчиненої речовини та розчинника;

$M_1 + nM_2$  – мольна маса кристалогідрату;

$n$  – число молей розчинника у одній молекулі кристалогідрату.

Кількість отриманих кристалів знаходять шляхом сумісного рішення рівнянь матеріального балансу (6.1 та 6.2):

$$L = \frac{G_n(X_n - X_k) + W * X_k}{M_1 / (M_1 + nM_2) - X_k}. \quad (6.3)$$

У випадку ізогідричної кристалізації при ( $W = 0$ ) вираз (6.3) має вигляд:

$$L = \frac{G_n(X_n - X_k)}{M_1 / (M_1 + nM_2) - X_k}. \quad (6.4)$$

Для процесу кристалізації з виділенням частини розчинника (ізотермічна кристалізація), який відбувається при  $X_n \cong X_k$ , вираз (6.3) приймає вигляд:

$$L = \frac{W * X_k}{M_1 / (M_1 + nM_2) - X_k}. \quad (6.5.)$$

## 7. Тепловий баланс процесу кристалізації

### Тепловий баланс ізогідричної кристалізації

Тепловий баланс ізогідричної кристалізації може бути записаний на основі схеми теплових потоків процесу, зображених на рис. 8:

$$G_n * c_n * t_n + L * q_{кр} + W_{ox} * c_{ox,п} * t_{ox,п} = G_k * c_k * t_k + L * c_L * t_L + W_{ox} * c_{ox,к} * t_{ox,к} + Q_{вт}, \quad (7.1.)$$

де в доповнення до раніше прийнятих, введені наступні позначення:

$W_{ox}$  – кількість охолоджуючої води, кг, або кг/с для безперервного процесу;

$c_n$ ,  $c_k$ ,  $c_{ox,п}$ ,  $c_{ox,к}$ ,  $c_L$  – теплоємності відповідно початкового і маточного розчинів, охолоджуючої води, а також кристалів, кДж/(кг\*К);

*Схема теплових потоків при ізогідричній кристалізації*

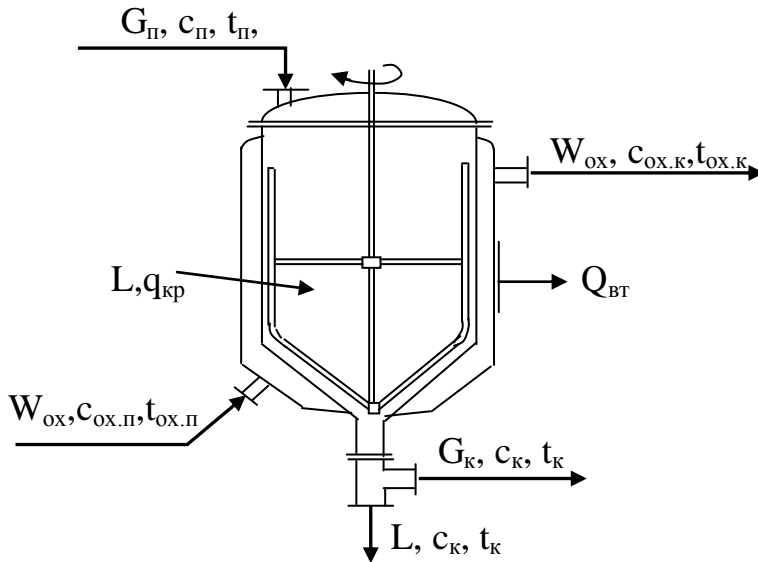


Рис. 8

$t_{п}, t_{к}, t_{L}, t_{ох.п}, t_{ох.к}$  – температури відповідно початкового та маточного розчинів, кристалів, а також початкова та кінцева температури охолоджуючої води;

$q_{кр}$  – теплота кристалізації, кДж/кг кристалів;

$Q_{п}$  – втрати тепла в навколишнє середовище, кДж, або кДж/с для безперервного процесу.

Кількість охолоджуючої води в кг, або для безперервних процесів у кг/с, можна визначити за формулою:

$$W = \frac{G_{п}(c_{п} * t_{п} - c_{к} * t_{к}) + L(q_{кр} - c_{L} * t_{L} + c_{к} * t_{к}) - Q_{вт}}{c_{ох.к} * t_{ох.к} - c_{ох.п} * t_{ох.п}} \quad (7.2)$$

Тепловий баланс ізотермічної кристалізації

Тепловий баланс процесу кристалізації методом видалення частини розчинника за рахунок підведення тепла "глухою" парою (ізотермічна кристалізація) може бути записаний на основі схеми теплових потоків процесу, зображених на рис. 9:

$$G_{п} * c_{п} * t_{п} + L * q_{кр} + D * I_{п} = G_{к} * c_{к} * t_{к} + L * c_{L} * t_{L} + D * I_{к} + W * I_{w} + Q_{вт}, \quad (7.3)$$

де в доповнення до раніше прийнятих позначень введені наступні:

*Схема теплових потоків при кристалізації методом видалення частини розчинника*

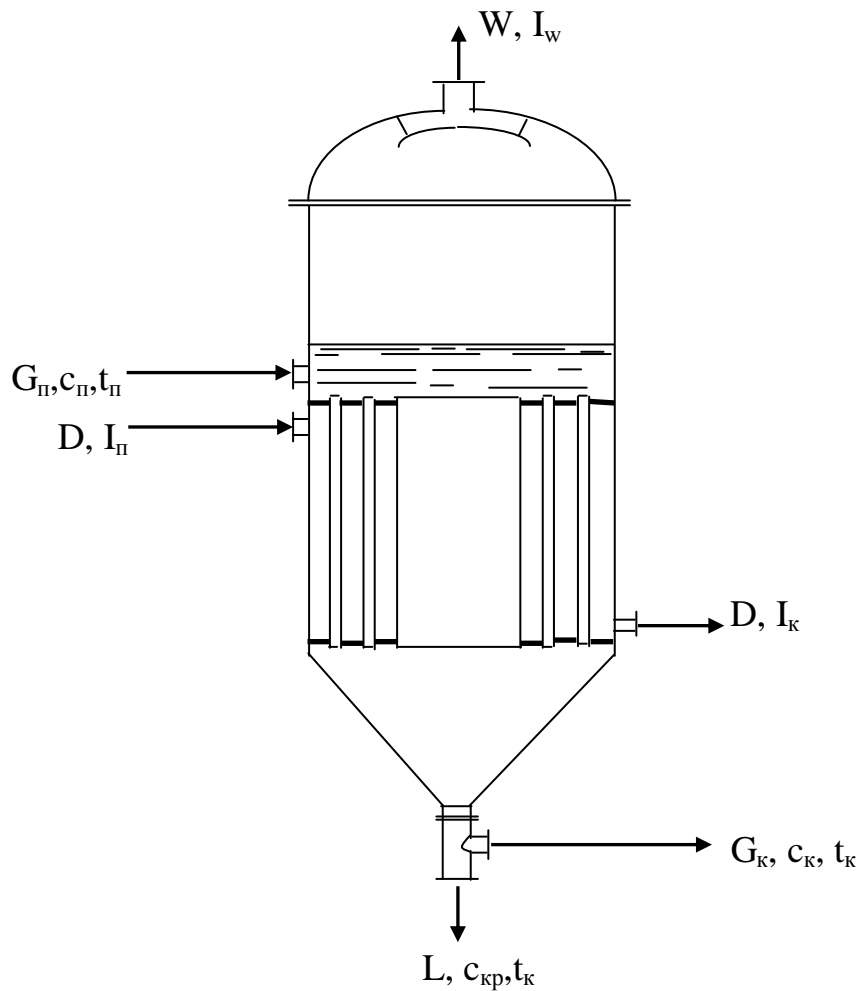


Рис. 9

$D$  – потік гріючої пари, кг, або кг/с для безперервних процесів;

$I_n, I_k, I_w$  – ентальпії відповідно гріючої пари, конденсату гріючої пари та видаленого в вигляді пари розчинника, кДж/(кг\*К).

Кількість "глухої" гріючої пари в кг або для безперервних процесів у кг/с можна визначити за формулою:

$$D = \frac{G_n(c_k * t_k - c_n * t_n) + L(c_L * t_L - q_{kp} - c_k * t_k) + W(I_w - c_k * t_k) - Q_{вт}}{I_n - I_k} \quad (7.4)$$

## 8. Конструкції кристалізаторів

Кристалізатори, які застосовуються в хімічній промисловості, можливо розділити на три групи: ізогідричні, вакуумні та випарні. За принципом дії розрізняють: 1) апарати з видаленням частини розчинника; 2) кристалізатори з охолодженням розчину; 3) вакуум-кристалізатори; 4) кристалізатори з псевдозрідженим шаром.

*Ізогідричні кристалізатори* використовують для проведення процесу кристалізації солей, розчинність яких значно зменшується при зниженні температури розчину. В них розчин охолоджується при постійній кількості розчинника до температури нижче температури насичення. В результаті розчин стає пересиченим, що призводить до виникнення кристалізації. Ізогідричні кристалізатори існують періодичної та безперервної дії.

Ізогідричні кристалізатори періодичної дії використовуються в малотонажних виробництвах. Кристалізатор представляє собою циліндричний апарат з охолоджуючою сорочкою, обладнаний мішалкою, переважно рамною [2]. Гарячий розчин заливається в апарат при працюючій мішалці. Після заповнення кристалізатора через деякий час у сорочку подається охолоджуюча вода. Перемішування розчину необхідне для інтенсифікації процесу теплообміну в апараті і, як наслідок, прискорення охолодження (пересичення) розчину, а також для попередження інкрустації охолоджуючої поверхні. Крім того, завдяки перемішуванню розчину кристали знаходяться в розчині в рухомому стані, омиваються з усіх сторін розчином, що забезпечує утворення кристалів правильної форми і зменшує захват маточного розчину. Поєднання перемішування та інтенсивного охолодження розчину сприяє процесу утворення зародків кристалів, які обумовлюють їх невеликі розміри, при цьому забезпечують їх однорідність. Утворена суспензія кристалів зливається через вивантажувальний пристрій і направляється на фільтр або центрифугу для відділення кристалів від маточного розчину.

У багатотонажних виробництвах застосовуються кристалізатори безперервної дії. До них належать коливальні кристалізатори, шнекові кристалізатори, кристалізатори із стрічковою мішалкою, барабанні кристалізатори з повітряним та водяним охолодженням, вальцьові кристалізатори, а також ізогідричні кристалізатори з псевдозрідженим шаром кристалів. Детально конструкції вищеназваних кристалізаторів та опис їх роботи наведені в літературі [1–4].

Ізогідричний барабанний занурювальний кристалізатор безперервної дії (рис. 10) має корпус із коритоподібним днищем, де влаштований барабан 2 з подвійними стінками, між якими протікає охолоджуюча вода. Барабан повністю занурюється в розчин і обертається на порожньотілих цапфах, через які подається і відводиться охолоджуюча вода. Гарячий розчин безперервно підводиться в апарат через штуцер 3, а маточний розчин з утвореними кристалами відводиться через штуцер 4. Зони введення і відведення розчину розділені перегородкою 5. У нижній частині апарата розташована лопатева мішалка 6, яка встановлена для запобігання випадання кристалів на дно апарата. В порівнянні з барабанними кристалізаторами з повітряним охолодженням [1], розглянута конструкція відрізняється більш високою продуктивністю, так як охолодження водою забезпечує більш високу швидкість охолодження та пересичення розчину і, як наслідок, швидкість кристалізації. Але за рахунок цього утворюються кристали з меншими розмірами.

### Ізогідричний барабанний занурювальний кристалізатор безперервної дії

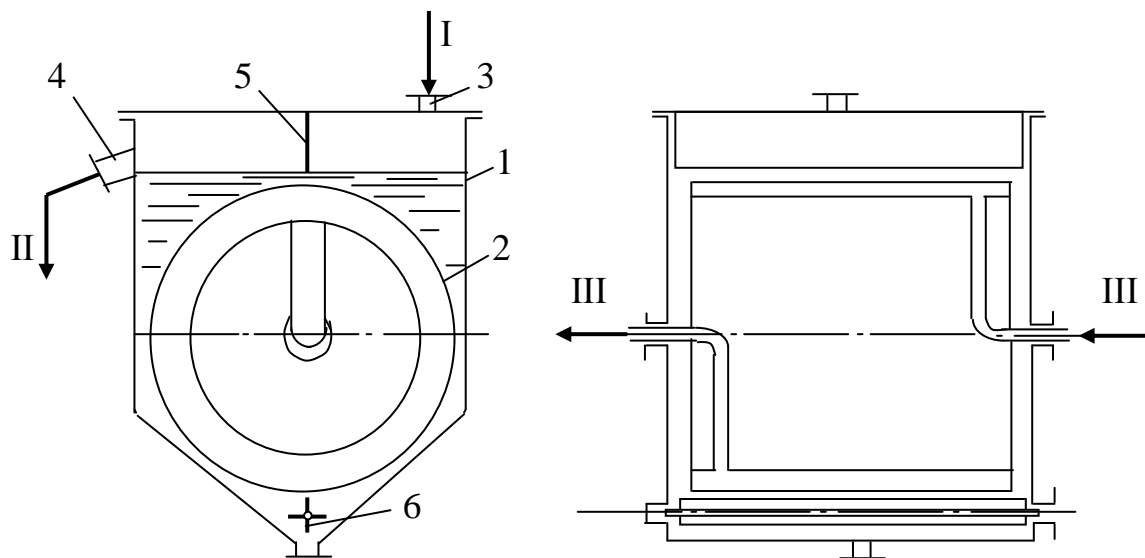


Рис.10: 1 – корпус; 2 – барабан; 3 – штуцер для підведення розчину;  
4 – штуцер для виведення суспензії; 5 – перегородка; 6 – лопатева мішалка;  
I – вихідний розчин; II – суспензія; III – охолоджуюча вода

Широке поширення в промисловості отримали ізогідричні кристалізатори з псевдозрідженим шаром. Конструкція такого кристалізатора наведена на рис. 10. Апарат складається з корпусу 1, кожухотрубного холодильника 2 і циркуляційного насоса 3. Гарячий концентрований розчин безперервно подається у всмоктуючу циркуляційну трубу 6 і змішується із циркулюючим потоком маточного розчину. Цей потік у багато разів перевищує (в десятки разів) кількість свіжого розчину, який надходить в апарат, тому концентрація і температура змішаного розчину збільшується дуже мало. Відповідно, при охолодженні в кожухотрубчатому теплообміннику цей змішаний розчин, який транспортується циркуляційним насосом 3, отримує незначне пересичення. Далі розчин вводиться в нижній частині корпусу кристалізатора під шар кристалів, які зростають в апараті за рахунок пересичення розчину. Цей потік розчину підіймається вгору, приводячи шар кристалів у рухомий стан. Маточний розчин, який містить дуже дрібні кристали, безперервно повертається у всмоктуючу трубу 4 циркуляційного контуру, знову змішується із свіжим розчином, який подається по трубі 6 і цикл повторюється. Завдяки невеликому пересиченню розчину швидкість утворення зародків мала і переважна частина речовини, що виділяється в результаті пересичення, витрачається на зростання кристалів. Готовий кристалічний продукт безперервно відводиться із нижньої частини корпусу по трубі 7. Витрату і

### Ізогідричний кристалізатор з псевдозрідженим шаром кристалів

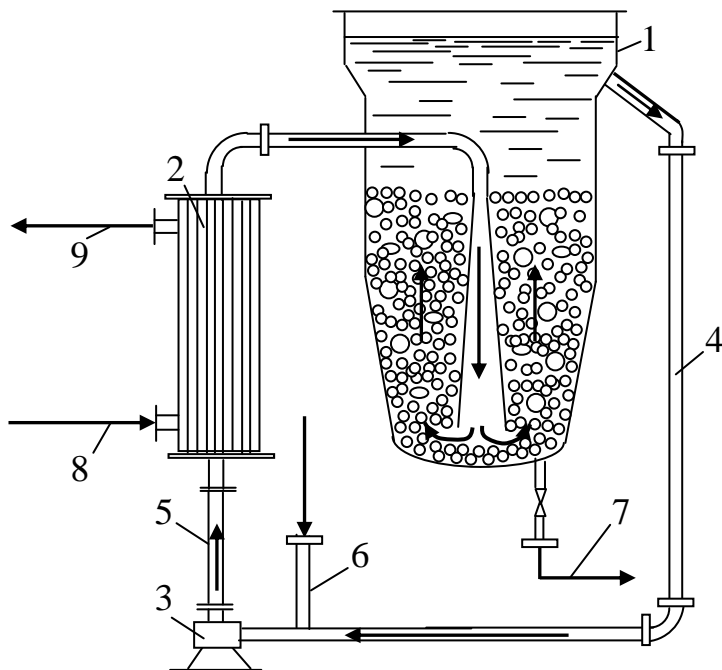


Рис.11: 1 – корпус кристалізатора; 2 – холодильник; 3 – циркуляційний насос;  
4 – всмоктуюча лінія циркуляційного контуру; 5 – нагнітальна лінія циркуляційного контуру;  
6 – вхід свіжого розчину; 7 – вихід кристалічного продукту;  
8, 9 – вхід та вихід охолоджуючої води

температуру охолоджуючої води (лінії 8, 9) приймають із розрахунку рівномірної і невисокої різниці температур в охолоджувачі для попередження місцевих пересичень та інкрустації поверхні теплообміну. В цих апаратах можна отримувати достатньо крупні кристали (до 3 мм та більше), а також регулювати їх розміри при порівняно високій питомій продуктивності.

Вакуум-кристалізатори. Вакуум-кристалізатори представляють собою апарати, в яких розчин охолоджується за рахунок адіабатичного випаровування частини розчинника. На випаровування витрачається фізичне тепло розчину, який при цьому охолоджується до температури, що є температурою кипіння при даному залишковому тиску (вакуумі).

Ці кристалізатори не мають охолоджуючих пристроїв, тому їх виготовляють головним чином із корозійностійких матеріалів з низькою теплопровідністю (кераміка, кислотостійкий чавун та інші).

Однокорпусні вакуум-кристалізатори представляють собою вертикальні апарати циліндричної форми з рамною або якорною мішалкою. Перемішування розчину попереджує відкладання кристалів на стінках апарата і прискорює зменшення концентрації розчину. Відсмоктування пари розчинника здійснюється за допомогою конденсатора.

### Багатоступінчастий вакуум-кристалізатор

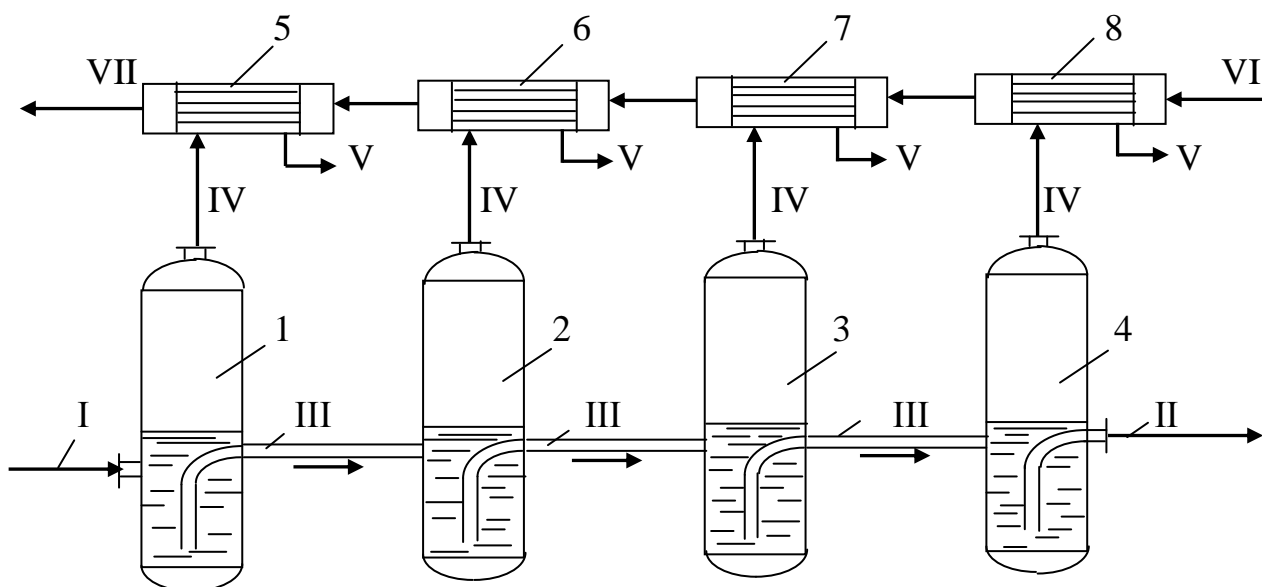


Рис. 12: 1, 2, 3, 4 – корпуси (ступені) кристалізації; 5, 6, 7, 8 – поверхневі конденсатори; I – вхід гарячого концентрованого розчину; II – вихід кінцевого продукту; III – лінії довільного перетікання суспензії між корпусами; IV – відведення вторинної пари; V – відведення конденсату вторинної пари; VI, VII – вхід та вихід охолоджуючого середовища

У крупнотонажних виробництвах широко використовуються багатоступінчасті вакуум-кристалізатори, які складаються, як правило, із 3–4 ступенів (рідко до 15). Багатоступеневий вакуум-кристалізатор (рис. 12) складається із ряду послідовно з'єднаних корпусів, в яких підтримується і від корпусу до корпусу поступово збільшується вакуум. Над кожним корпусом встановлений поверхневий конденсатор для конденсації пари, яка утворюється в даному корпусі. Конденсатори послідовно з'єднані по ходу охолоджуючого середовища. Гарячий концентрований розчин безперервно надходить в перший корпус (ступінь) 1, де він закипає, і стає пересиченим одночасно за рахунок охолодження (відповідно вакууму, при якому корпус працює) і часткового випаровування розчинника. Утворена вторинна пара відходить у конденсатор, а частково охолоджений розчин разом з утвореними кристалами самопливом перетікає в наступний корпус 2, де підтримується більший вакуум, і так далі по корпусах. Кристалічний продукт разом з залишковим маточним розчином (суспензія кристалів) відводиться із останнього корпусу на розділення.

Найглибший вакуум підтримується в останньому ступені. За рахунок меншого вакууму в попередніх корпусах швидкість випаровування розчинника в них зменшується, внаслідок чого швидкість росту кристалів знижується, що дозволяє отримувати кристали більших розмірів. Перепад температур у кожному ступені з метою повільного пересичення розчину підтримується на рівні 4–5<sup>0</sup>С, але, як правило в цих установках утворюються дрібні кристали з середнім розміром 0,1-0,25 мм [1]. Використання вакуум-кристалізаторів з вимушеною циркуляцією

та проведення процесу з застосуванням псевдозрідженого шару дозволяє отримувати кристали з більшими розмірами.

Випарні кристалізатори. Випарні кристалізатори застосовуються для кристалізації солей, розчинність яких мало змінюється при зміні температури. При цьому процес здійснюється шляхом видалення частини розчинника при випарюванні розчину за рахунок підведення тепла, переважно з граючою парою. Конструкції випарних кристалізаторів аналогічні конструкціям випарних апаратів [1], але поява в розчині кристалів та створення умов для їх росту вимагає деяких змін у конструкціях звичайних випарних апаратів. Продуктивними та надійними в експлуатації є випарні апарати-кристалізатори з винесеною нагрівальною камерою і природною або вимушеною циркуляцією розчину [1]. Процес кристалізації в таких апаратах легко регулюється, продукт отримують достатньо крупнокристалічний та однорідний. Використовують такі апарати для кристалізації солей, як з позитивною, так і негативною розчинністю.

З метою зменшення витрати тепла процес кристалізації проводять у багатокорпусних випарних установках з паралельним живленням початковим розчином з виведенням суспензії із кожного корпусу [ 3 ].

Найбільш ефективною конструкцією є конструкція випарного апарата кристалізатора з псевдозрідженим шаром кристалів, який показаний на рис. 13.

Тепло, яке потрібне для випарювання розчинника, підводиться до розчину в випарювачі 2. Вихідний розчин подається у всмоктуючу лінію 4 циркуляційного насоса 3, змішується з концентрованим розчином, що виходить із випарника, далі суміш надходить у сепаратор, де від розчину відділяється вторинна пара. Із сепаратора розчин опускається по трубі під нижній шар кристалів у кристалізаторі 1, підіймається по апарат, створюючи псевдозріджений шар кристалів. Достатньо великі кристали осідають у нижній частині на дно кристалізатора і частково у вигляді суспензії виводяться із апарата по трубі 7 і далі надходять на фільтрацію. Суміш дрібних кристалів з маточним розчином із кристалізатора перетікає у випарювач 2.



## Випарний кристалізатор з псевдозрідженим шаром кристалів

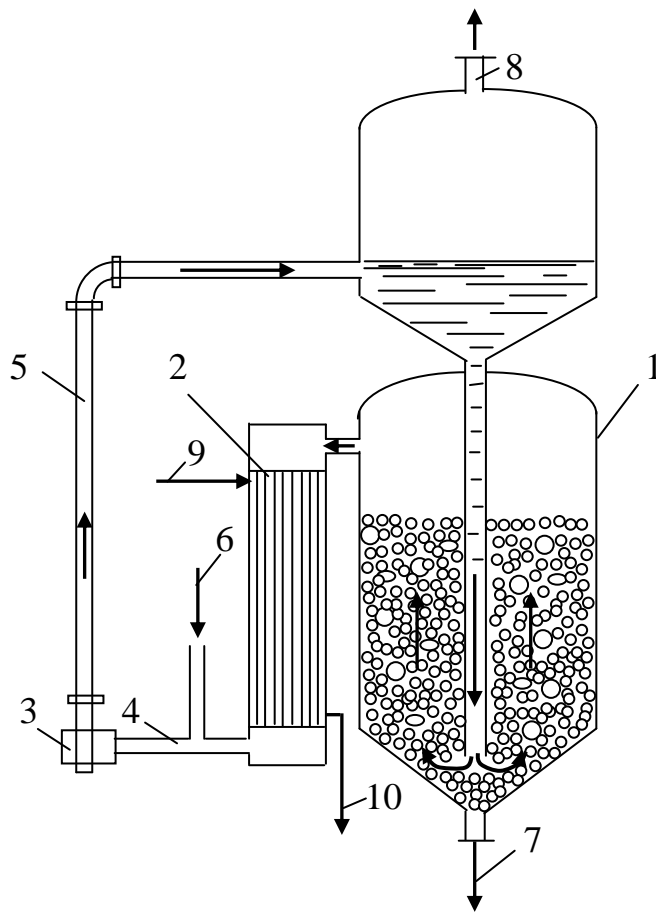


Рис.13: 1 – корпус кристалізатора; 2 – випарювач; 3 – циркуляційний насос;  
4 – всмоктуюча лінія циркуляційного насоса; 5 – нагнітальна лінія циркуляційного насоса;  
6 – вхід свіжого розчину; 7 – вихід кристалічного продукту; 8 – вихід вторинної пари;  
9, 10 – вхід гріючої пари і вихід конденсату

Кристалізація в псевдозрідженому шарі забезпечує збільшення швидкості процесу і сприяє отриманню однорідних кристалів правильної форми з розмірами 1–3 мм. Інтенсивне перемішування в умовах псевдозрідженого шару збільшує швидкість подачі речовини шляхом дифузії до граней кристалів, що прискорює їх ріст. При цьому різко зменшується пересичення розчину. При однакових температурах та гідродинамічних умовах при зменшенні ступеня пересичення розчину швидкість росту кристалів випереджає швидкість утворення зародків. Це дає можливість проводити кристалізацію із відносно слабопересичених розчинів, регулюючи ступінь пересичення, температуру, співвідношення кількості кристалів і розчину, а також тривалість перебування розчину в апараті. Основною перевагою таких апаратів являється можливість отримання крупних кристалів (до 3 мм), особливо для речовин з негативною розчинністю.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРИ

1. А.Г. Касаткин. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Химия, 1971. – 783 с.
2. А.Н. Плановский, П.И. Николаев. Процессы и аппараты химической и нефте-химической технологии. – М.: Химия, 1987. – 495 с.
3. Н. И. Гельперин. Основные процессы и аппараты химической технологии. Книга вторая. – М.: Химия, 1981 – 810 с.
4. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. – Л.: Химия, 1981. – 559 с.
5. Матусевич Л.Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Химия, 1968. – 304 с.



