

## № 15 дәріс

### Кристалдану үдерісі

Кристалдану дегеніміз ерітіндіден немесе балқымадан қатты фазаның бөліну процесі. Кристалдану процесін химия, мұнай химиясы, металлургия, фармацевтика және басқа да өнеркәсіп салаларында қолданады. Кристалдану процесін қолдану мынадай мәселерді шешуге мүмкіндік береді:

- Қатты өнімдерді түйіршіктер түрінде алуға;
- әр түрлі қоспаларды фракцияларға бөлуге, компоненттермен байытуға;
- табиғи және техникалық ерітінділерден әр түрлі заттарды бөліп алуға;
- заттарды қоспадан тазалауға;
- еріткішті терең салқындатып, сұйытылған ерітінділерді қоюландыруға;
- монокристалдарды алуға;
- белгілі бір физика-механикалық қасиеттегі заттарды алуға;
- қатты заттардың бетіне әр түрлі тасымалдағыштарды отырғызуға және т.б.

Кристалдану процесі көбінесе технологиялық процестердің соңғы сатысында жүргізіледі. Кристалдар – анизотропты қасиеті бар қатты химиялық біртекті денелер. Анизотропты қасиет – кристалдардың макроскопиялық қасиеттерінің бағытталуына тәуелділігі. Түзілу жағдайына қарай бір заттың кристалдары пішіні мен мөлшері бойынша әр түрлі болады. Температура мен ортаның тұтқырлық мәніне қарай кристалдың қырлары бойынша өсу жылдамдығы әр түрлі болып, кристалл кристалдық торын сақтай отырып, әр түрлі пішін түзеді, не жазық, не созылыңқы.

Әрбір түзілген кристалдың формасы белгілі бір температура мен қысым мәнінде тұрақты болады. Әрбір кристалдық форма өзіне ғана тән ерігіштігі мен қаныққан бу қысымымен сипатталады.

Кристалдану температурасы мен еріген заттың табиғатына қарай сулы ерітінділерден су молекуласының саны бойынша әр түрлі кристаллогидраттар немесе сусыз кристалдар бөлінеді. Кристаллогидраттар белгілі бір су буы серпімділігімен сипатталады. Егер кристалдың су буы серпімділігі ауадағы су буы серпімділігінен жоғары болса, онда кристалдарды ауада сақтағанда кристалдық суларын жоғалтады. Егер кристалдың су буы серпімділігі ауадағы су буы серпімділігінен кіші болса, онда кристалдарды ауада сақтағанда кристалдар ауадан ылғалды құрамына тартып алады.

### **Кристалдану процесінің физикалық негізі**

Ерітіндіден кристалдану процесі сұйық еріткіштерде қатты заттардың шекті еруіне негізделген. Заттардың ерігіштігі оның химиялық табиғатына, еріткіш қасиеттеріне, температураға тәуелді. Әр түрлі заттардың ерігіштігі жайындағы деректерді тәжірибе жүзінде анықтайды. Температураны жоғарылатқан сайын заттардың ерігіштігі артады.

Белгілі бір температурада мүмкін бола алатын заттың максималды мөлшері бар ерітінді қанық ерітінді деп аталады.

Белгілі бір температурада қаныққан күйіне қарағанда еріген заттың артық мөлшері бар ерітінді аса қанық ерітінді деп аталады.

Аса қанық ерітінділер тұрақсыз. Бұл ерітінділерден кристалдану процесі арқылы қатты фазаны бөліп алуға болады. Қатты фазасы бөлінген ерітінді қанық ерітінді деп аталады. *Сонымен кристалдану процесін анықтайтын негізгі фактор кристалданатын тұздың аса қанық ерітінді түзуі.*

Аса қанық ерітінділердің тұрақтылығының өлшемі – шектік аса қанығу шамасы. Бұл шама анықталады:

(1.2)

мұндағы  $C$  – метатұрақты аса қанық ерітіндідегі заттың максимал мүмкін болатын концентрациясы;  $C_0$  – белгілі бір температурадағы заттың ерігіштігі.

Кристалдану процесінсіз аса қанық күйде ерітінділердің сақталу қабілеттілігі еріген заттың табиғатына, тұз құрамындағы иондардың валенттілігіне, ерітіндідегі иондардың гидраттану дәрежесіне байланысты болады.

Мысалы, бір валентті ионы бар тұздар ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ) аса қанық ерітінді түзуі үшін өте көп мөлшерді қажет етеді. Екі валентті тұздар ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) аса қанығу дәрежесі жоғары ерітінділер түзеді. Құрамында кристалданған суы бар тұздар ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) ерітінділерден кристалданбайды.

Шектік аса қанығу шамасы ерігіштіктің температуралық коэффициенті артқан сайын, ал заттың абсолютті ерігіштігі шамасы кеміген сайын артады. Ерігіштіктің температуралық коэффициенті анықталады:

(1.3)

Аса қанық ерітінділердің тұрақтылығына тұздың кристалдық торының түрі де әсерін тигізеді.

Аса қанық ерітінділердің тұрақтылығы температураны төмендеткенде, қарқынды араластырғанда, ерітіндіні салқын-дату жылдамдығын арттырғанда артады. Кристалдану процесі екі сатыдан тұрады: кристалдардың түзілуі мен өсу сатылары. Бұл екі процесс бір мезгілде жүреді. Кристалдың мөлшері кристалдың түзілуі мен өсу сатыларының қатынасына байланысты болады. Егер кристалдың түзілу сатысының жылдамдығы үлкен, ал өсу сатысының жылдамдығы кіші болса, онда ұсақ кристалдар түзіледі және керісінше.

### **Кристалдану әдістері мен кристаллизаторлар**

Қалыпты жағдайда тепе-теңдік күйде болатын қанықпаған және қанық ерітінділер түзіледі. Кристалдану орталықтары аса қанық ерітінділерде ғана түзіледі. Бұл жағдайда тепе-теңдік күй бұзылады.

Өндіріс жағдайында тепе-теңдік күй бұзылып, аса қанық ерітінді түзілуі үшін екі әдіс: сұйықтықтың біраз бөлігін буландыру және ерітіндіні салқындату қолданылады. Сонымен бірге бұл екі әдісті біріктіріп қолдануға болады.

Бірінші әдісті ерігіштігі температураға аз тәуелді, яғни температураны төмендеткенде ерігіштігі артатын заттарды кристалдау үшін қолданады. Ерітіндіні қайнау температурасына дейін қыздырғанда еріткіш мөлшері булану арқылы бөлінеді. Екінші әдісті температураны төмендеткенде ерігіштігі азаятын тұздарды алу үшін жүргізеді. Бұл кезде ерітінді қанық ерітінді түзеді.

Біріккен әдісті вакуум қолданып салқындатуда пайдаланады.

Кристалдану әдісіне қарай кристаллизаторларды екіге бөледі: еріткіштің бір бөлігін кептіруді қажет ететін кристаллизаторлар және еріткішті буландыруды қажет етпейтін кристаллизаторлар. Кристаллизаторлар мерзімді және үздіксіз жұмыс істейтін болып жіктеледі. Еріткіштің бір бөлігін кептіруді қажет ететін кристаллизаторларда ерітіндіні салқындатуды ауа көмегімен немесе кристалдану процесінде вакуум қолданады. Еріткішті буландыруды қажет етпейтін кристаллизаторларда салқындатуды суды қолданып жүргізеді.

### **Кристалдану процесінің материалдық балансы**

Егер зат сусыз кристалданса, онда

(1.1)

Егер зат кристаллогидрат түрінде кристалданса, онда

(1.2)

Олай болса, заттың барлық мөлшері бойынша материалдық баланс теңдеуі жазылады:

(1.3)

Ал сусыз кристалданатын зат үшін

(1.4)

мұндағы  $G_1$  – бастапқы ерітінді мөлшері;  $G_2$  – қалдық ерітінді мөлшері;  $W$  – буланған еріткіш мөлшері;  $a_1$  – бастапқы ерітіндідегі кристалданатын зат мөлшері;  $a_2$  – кристалдағы кристалданатын зат мөлшері.

Алынатын кристалл мөлшерін (1.3, 1.4)-ші теңдеулерді біріктіріп шеше отырып, анықтайды:

(1.5)

### **Кристалдану процесінің жылу балансы**

Қатты кристалл зат ерігенде кристалл торын бұзу үшін жылу сіңіріледі ( балқу жылуы) және заттың еріткішпен химиялық әсерлесуі кезінде жылу бөлінеді ( гидрат түзілу жылуы). Осы екі жылудың мәніне қарай кристалдану процесінің жылу эффектісі не оң немесе теріс мәнді болады.

*Жылудың кірісі сипатталады:*

1. Бастапқы ерітінді жылуымен

(1.1)

2. Кристалдану жылуымен

(1.2)

3. Дегидратация жылуымен

(1.3)

4. Жылу тасымалдағыштан алатын жылумен

(1.4)

*Жылудың шығысы сипатталады:*

Қалдық ерітіндімен кететін жылумен

(1.4)

Кристалмен кететін жылумен

(1.5)

Еріткіш буымен кететін жылумен

(1.6)

Салқындатқыш агент алатын жылумен

(1.7)

Қоршаған ортаға жылудың шығынымен

Жалпы түрде жылу балансы теңдеуі жазылады:

(1.8)

Жылу тасымалдағыш ретінде қатты қызған су буын қолданса, онда

(1.9)

Салқындатқыш орта ретінде ауа қолданылса, онда

(1.10)