

ОПИСАНИЕ МАССОВОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА ПРИ УЧЕТЕ ИСЧЕЗНОВЕНИЯ ГРАНЕЙ КРИСТАЛЛА В ПРОЦЕССЕ ЕГО РОСТА

А. И. Мошинский

Российский научный центр «Прикладная химия», 197198 Санкт-Петербург

Проведено исследование процесса массовой кристаллизации на основе функции распределения кристаллов по размерам при кинетическом законе роста граней (когда скорость роста грани кристалла не зависит от ее размера и формы) и при учете исчезновения отдельных граней в процессе роста кристаллов. Предложено сведение задачи кристаллизации к системе уравнений, допускающих аналитические решения в некоторых интересных для практики случаях.

При описании поведения полидисперсных систем частиц при наличии фазового перехода (рост капель тумана при конденсации, обратный ему процесс — исчезновение капель из-за испарения, кристаллизация и растворение твердых частиц в растворе при наличии определенного пересыщения (недосыщения) и т. д.) часто используют подход, связанный с введением функции распределения частиц по размерам [1–6]. Знание этой функции позволяет определить изменение во времени всех интересных для приложений величин: число частиц, их средний размер, удельную поверхность, полный объем всех частиц твердой фазы и др. Как правило, в качестве размера (радиуса) принимается некий эффективный (например, средний по объему радиус для кристалла сложной формы) размер кристалла. Это позволяет заметно упростить расчеты и оправдано для жидких полидисперсных систем, однако такому представлению геометрии твердой частицы присущи и некоторые недостатки. Так, в результате экспериментальных наблюдений за протеканием массовой кристаллизации выявлен ряд сопутствующих явлений, осложняющих описание роста кристаллов. Например, сам рост кристаллов нередко сопровождается флуктуационными колебаниями скорости роста кристалла [5–7], кристаллы слипаются, дробятся и, что особенно важно для предмета данной работы, разные грани кристалла растут с присущими им индивидуальными скоростями и т. д. [6, 7]. Последнее обстоятельство, как известно [8, 9], приводит к тому, что с течением времени не только меняется форма кристалла, но и происходит исчезновение некоторых его граней. Ясно, что традиционный подход не позволяет проследить за изменением формы кристаллов, в том числе и за наблюдаемым в экспериментах исчезновением некоторых граней кристалла. Обычно в получаемых в экспериментах порциях кристаллов имеется определенный разброс в их размерах и геометрии. Подобные дефекты не могут отрицательно не сказаться на точности прогнозирования основных характеристик процесса. Естественно, что отмеченные обстоятельства ставят перед исследователями задачи обобщения традиционных (однопараметрических по размеру) подходов к геометрии кристаллов, растущих в пересыщенном растворе.

Проблема анализа массового роста кристаллов изначально ставится как нелинейная, поскольку скорость их роста (растворения) оказывается зависящей от характеристик ис-

комой величины — функции распределения по размерам. Поэтому аналитические решения соответствующих задач находятся довольно редко и всякое изменение в постановке проблемы может заметно ее усложнить. Представление о подходах к решению таких задач можно найти в [3–7, 10, 11].

Естественным шагом в развитии описания массовой кристаллизации является привлечение нескольких параметров для определения формы кристалла. Это приводит к повышению размерности уравнений и как следствие к усложнению их анализа [12–15]. Поэтому прогресс в данном направлении исследований пока не очень большой. Кроме того, автору не известны работы по массовому росту кристаллов в растворе, где было бы проведено математическое моделирование процесса, учитывающего известный факт [8, 9] исчезновения граней кристалла в процессе роста. В связи с этим основная цель данной работы — обсуждение и выработка подхода для описания массовой кристаллизации при наличии отмеченного эффекта.

1. Формулировка уравнений задачи. В качестве первого шага в данном направлении рассмотрим процесс кристаллизации без дополнительных усложнений. Так, будем считать, что грани кристаллов растут в кинетическом режиме, что выражается независимостью скорости роста частицы от ее размера (она зависит только от пересыщения раствора C). При определении пересыщения полагаем, что из концентрации растворенной твердой фазы вычтена равновесная часть C_* при заданной постоянной температуре, эта разность и есть пересыщение раствора. Поэтому полному снятию пересыщения соответствует $C = 0$. Флуктуации скорости роста кристаллов принимать в расчет не будем.

Легко заметить, что в зависимости от формы кристалла его характеристики (объем, площадь поверхности и др.) часто имеют специфическую структуру записи, поэтому, чтобы проиллюстрировать общий подход и не загромождать изложение непринципиальными деталями, возьмем конкретный пример кристалла (однопараметрическое семейство), форма поперечного сечения которого имеет вид $2k$ -угольника с равными и параллельно направленными противоположными сторонами (рис. 1, где a — кристалл формы восьмиугольника в поперечном сечении). При этом имеются два различных семейства граней, причем грани одного семейства не примыкают друг к другу, т. е. каждую вершину многоугольника в поперечном сечении образуют грани различных семейств. На рис. 1, a выделены по одному представителю семейств — это грани A и B с разными скоростями роста (x, y — расстояния от центра O кристалла до граней A и B соответственно). Кристалл перед исчезновением грани B (и родственных ей) показан на рис. 1, b . Частным случаем, когда некоторые грани исчезают, является правильный k -угольник (рис. 1, $в$) в поперечном

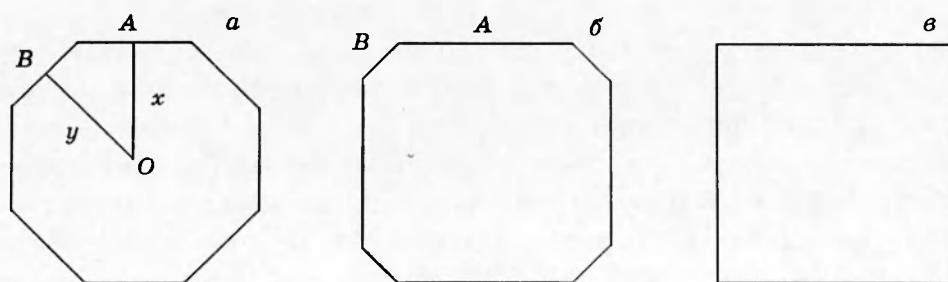


Рис. 1

сечении. Кроме того, все кристаллы имеют форму призмы высоты z .

Легко видеть, что объем кристалла можно выразить через x, y . После простых вычислений имеем

$$Q = kz \frac{2xy - (x^2 + y^2) \cos \varphi}{\sin \varphi}, \quad \cos \varphi \leq \frac{x}{y} \leq \frac{1}{\cos \varphi}, \quad \varphi = \frac{\pi}{k}. \quad (1.1)$$

Целое число k будем считать больше двух, чтобы исключить вариант, когда кристалл имеет форму прямоугольника, а значит, исчезновения граней происходить не будет. Случай, когда отношение параметров x и y достигает предельных значений $1/\cos \varphi$ и $\cos \varphi$, соответствуют вырождению $2k$ -угольника в правильный k -угольник. Перемещение граней A, B и оснований призмы в кинетическом режиме определяется формулами

$$\frac{dx}{dt} = U(C), \quad \frac{dy}{dt} = V(C), \quad \frac{dz}{dt} = W(C), \quad (1.2)$$

где $U(C), V(C), W(C)$ — известные функции только пересыщения, обычно близкие к пропорциональным: $U(C) \sim UC, V(C) \approx VC, W(C) \approx WC$ при $U = \text{const}, V = \text{const}$ и $W = \text{const}$. После того как некоторые грани исчезли, происходит рост оставшихся. Мы считаем, что противоположные грани (рис. 1) растут по одному и тому же закону и функция $W(C)$ описывает изменение высоты призмы, т. е. фактическая скорость роста соответствующих граней в два раза меньше W . Переменные x, y, z определяют все геометрические характеристики (в частности, размеры в разных направлениях) кристалла. Будем называть их параметрами размеров.

Условия $\cos \varphi \leq x/y \leq 1/\cos \varphi$ на отсутствие вырождения $2k$ -угольника приводят к ограничению области изменения параметров x и y кристалла, где растут все $2k$ его граней, внутренним углом (рис. 2) в плоскости параметров (x, y) . В области S , ограниченной лучами $y = x \cos \varphi, y = x/\cos \varphi$ и плоскостью $z = 0$, эволюция функции распределения кристаллов по размерам f подчиняется уравнению

$$\frac{\partial f}{\partial t} + U(C) \frac{\partial f}{\partial x} + V(C) \frac{\partial f}{\partial y} + W(C) \frac{\partial f}{\partial z} = 0, \quad (1.3)$$

т. е. функция f меняется только за счет роста кристаллов. Здесь t — время, а физический смысл функции f заключается в том, что она, будучи умноженной на элемент «объема» $dx dy dz$, дает число кристаллов, параметры размера которых лежат в интервалах $(x, x + dx), (y, y + dy), (z, z + dz)$ при малых значениях dx, dy, dz .

Если кристалл в процессе роста «попал» на плоскость $y = x \cos \varphi$ или $y = x/\cos \varphi$, то механизм роста кристаллов изменяется, поскольку k граней исчезло. При рассматриваемой здесь геометрии кристаллов легко видеть [8, 9], что прежде всего исчезают наиболее быстро растущие грани кристалла. В данном случае целесообразно описывать отдельно фракции кристаллов (формы сечения правильного k -угольника) на этих плоскостях. Соответствующие функции распределения обозначим f_+ и f_- . На эволюцию этих функций, кроме роста кристаллов со скоростями $U(C)$ или $V(C)$ в плоскости (x, y) и $W(C)$ по оси z , оказывает влияние приток (отток) кристаллов из (в) области S между плоскостями $y = x(\cos \varphi)^{\pm 1}$. Чтобы определить эти потоки, полезно сначала найти уравнение

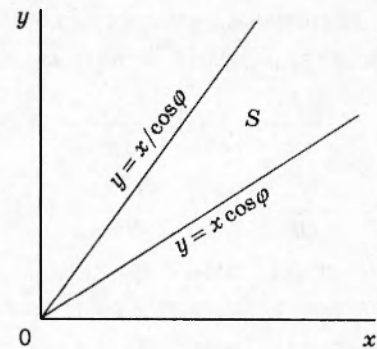


Рис. 2

для описания числа кристаллов $N_S = \int_S f(x, y, z, t) dx dy dz$ в области S . Проинтегрируем уравнение (1.3) по области S . После некоторых выкладок имеем

$$\begin{aligned} \frac{dN_S}{dt} = (V - U \cos \varphi) \int_0^\infty \int_0^\infty f(x, x \cos \varphi, z, t) dx dz + \\ + (U - V \cos \varphi) \int_0^\infty \int_0^\infty f(y \cos \varphi, y, z, t) dy dz + J_S(C). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Здесь последнее слагаемое в правой части связано с нуклеацией. Его обсудим позднее, а сейчас заметим, что выражение $(V - U \cos \varphi) f(x, x \cos \varphi, z, t) dx dz$ дает плотность притока (оттока) кристаллов в область S через плоскость $y = x \cos \varphi$. Аналогично выражение $(U - V \cos \varphi) f(y \cos \varphi, y, z, t) dy dz$ соответствует притоку (оттоку) кристаллов в область S через плоскость $y = x / \cos \varphi$. Термины приток и отток реализуются при соответствующих знаках при комбинациях скоростей роста $(V - U \cos \varphi)$ и $(U - V \cos \varphi)$, которые могут быть и отрицательными. Теперь можно записать уравнения для функций распределения f_+ и f_- :

$$\frac{\partial f_+}{\partial t} + V(C) \frac{\partial f_+}{\partial y} + W(C) \frac{\partial f_+}{\partial z} = (U(C) - V(C) / \cos \varphi) f(y / \cos \varphi, y, z, t); \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial f_-}{\partial t} + U(C) \frac{\partial f_-}{\partial x} + W(C) \frac{\partial f_-}{\partial z} = (V(C) - U(C) / \cos \varphi) f(x, x / \cos \varphi, z, t). \quad (1.6)$$

Физический смысл функций f_+ и f_- заключается в том, что они, будучи умноженными на элемент $dy dz$ и $dx dz$, дают число кристаллов, параметры размера которых лежат в интервалах $(y, y + dy)$, $(z, z + dz)$ для f_+ или $(x, x + dx)$, $(z, z + dz)$ для f_- при малых значениях dy , dz и dx , dz .

Перейдем к выводу уравнения для описания эволюции пересыщения. Оно представляет собой баланс вещества при переходе из раствора в твердую фазу (кристаллы). При этом следует учесть вклад в баланс трех функций: f , f_+ , f_- . Для функций f_+ и f_- приток в твердую фазу описывается одинаковыми с точностью до обозначений формулами. При построении необходимых зависимостей исходим из общего выражения для скорости изменения объема вещества, перешедшего в твердую фазу: $\int_Q f(dQ/dt) dq$, где интегрирование

распространено на всю область изменения параметров размеров кристалла, а Q определено формулой (1.1). Далее следует выразить dQ/dt через скорости роста граней. Прделав отмеченную операцию с функциями f , f_+ , f_- , приходим к уравнению

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} = -\beta \left\{ \int_S f(x, y, z, t) dx dy dz \{ 2z[(x - y \cos \varphi)V(C) + (y - x \cos \varphi)U(C)] + \right. \\ + [2xy - (x^2 + y^2) \cos \varphi]W(C) \} / \sin \varphi + \operatorname{tg} \varphi \left[2U(C) \int_0^\infty \int_0^\infty xz f_-(x, z, t) dx dz + \right. \\ + W(C) \int_0^\infty \int_0^\infty x^2 f_-(x, z, t) dx dz + 2V(C) \int_0^\infty \int_0^\infty yz f_+(y, z, t) dy dz + \\ \left. \left. + W(C) \int_0^\infty \int_0^\infty y^2 f_+(y, z, t) dy dz \right] \right\}. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Коэффициент β характеризует связь формы кристалла, плотности и других характеристик кристалла с геометрическими параметрами. Его основная функция состоит в установлении верной зависимости между характеристикой целевого компонента в растворе (функция C) и в твердой фазе (функции f , f_+ , f_-) при переходе вещества из раствора в кристаллы. Аналитическая запись β зависит от определения (нормировки) функции распределения и концентрации. Если, следуя [14], считать, что произведение $C\Omega$ (Ω — полный объем, занимаемый раствором) дает полную массу растворенного вещества, то при нашем определении функций распределения имеем $\beta = \rho k / \Omega$ (ρ — плотность твердой фазы).

2. Дополнительные условия. Для завершения постановки задачи кристаллизации необходимо сформулировать начальные и граничные условия к системе уравнений (1.3), (1.5)–(1.7). Начальные условия определяют состояние системы в момент времени $t = 0$ и в общем случае имеют вид

$$f|_{t=0} = f_0(x, y, z), \quad C|_{t=0} = C_0, \quad f_+|_{t=0} = f_0^+(y, z), \quad f_-|_{t=0} = f_0^-(x, z). \quad (2.1)$$

Граничные условия для уравнений (1.5) и (1.6) связывают функцию распределения на естественной границе области параметров размера кристалла с интенсивностью возникновения новых кристаллов. Обобщение традиционного граничного условия нуклеации на случай зависимости объема кристалла от трех параметров было проведено в [12, 13] при кинетическом и диффузионном законах роста частиц формы параллелепипеда. При этом в условия включалась дельта-функция Дирака $\delta(X)$. Это означает, что практически имела значение окрестность начала координат для формулировки граничного условия, связанного с интенсивностью нуклеации. Следуя [12, 13], граничные условия для неодномерных по координатам, связанным с размерами кристалла, уравнений (1.5) и (1.6) представим в виде

$$\begin{aligned} V(C)f_+|_{y=0} &= J_{y+}(C)\delta(z), & W(C)f_+|_{z=0} &= J_{z+}(C)\delta(y), \\ U(C)f_-|_{x=0} &= J_{x-}(C)\delta(z), & W(C)f_-|_{z=0} &= J_{z-}(C)\delta(x), \end{aligned} \quad (2.2)$$

где интенсивности возникновения новой фазы J_{x-} , J_{y+} , J_{z+} , J_{z-} зависят только от пересыщения раствора. Вообще говоря, зародыши новой фазы имеют ненулевые размеры в отличие от (2.2). Однако для массовой кристаллизации типичными являются такие размеры кристаллов, при которых с высокой точностью можно пренебречь размерами зародыша, считая их равными нулю, что, как правило, и принимается в задачах массовой кристаллизации солей из растворов [7, 10–14 и др.], тогда как в проблемах родственного типа (см., например, [4]) учет размера зародыша новой фазы может быть важным.

Определение функций типа J_{x-} , J_{y+} , J_{z+} , J_{z-} является самостоятельной проблемой, которая здесь не рассматривается. Однако отметим, что соответствующие уравнения для определения J_{x-} , J_{y+} , J_{z+} , J_{z-} и т. п. только внешне в некоторых случаях напоминают уравнения массовой кристаллизации, имея значительно более малые характерные размеры-частиц, а граничные условия в случае учета флуктуаций скорости роста кристаллов должны дополняться требованием достаточно быстрого убывания функции распределения при неограниченном увеличении параметров размеров кристалла x , y , z .

Для уравнения (1.3) граничное условие, связанное с интенсивностью нуклеации, более специфическое. Поскольку принято, что зародыши новой фазы имеют нулевые размеры, то данное условие связано с поведением функции f в окрестности трехгранного угла с вершиной в точке $x = 0$, $y = 0$, $z = 0$, образованного плоскостями $y = x(\cos \varphi)^{\pm 1}$ и $z = 0$. Отличие

от предыдущего варианта диктуется также размерностью задачи по пространственным координатам. Задачу в области внутренности острого угла при $z = \text{const}$ (рис. 2) фактически можно свести к задаче в первом квадранте для вспомогательных переменных ξ, η . При этом, когда удобнее, расчеты можно выполнять в новых переменных. В частности, целесообразно перейти от трехгранного угла, образованного тремя взаимно перпендикулярными плоскостями, как в [12, 13], к трехгранному углу, образованному плоскостями $y = x(\cos \varphi)^{\pm 1}$ и $z = 0$ ($x > 0, y > 0, z > 0$). Необходимые формулы преобразования переменных x и y имеют вид

$$\xi = \frac{x - y \cos \varphi}{\sin \varphi}, \quad \eta = \frac{y - x \cos \varphi}{\sin \varphi}, \quad x = \frac{\xi + \eta \cos \varphi}{\sin \varphi}, \quad y = \frac{\xi \cos \varphi + \eta}{\sin \varphi}. \quad (2.3)$$

Якобиан преобразования (2.3), который следует использовать при расчете двойного интеграла в (1.7), равен единице: $\partial(x, y)/\partial(\xi, \eta) = 1$. После перехода к переменным ξ, η упрощаются как подынтегральная функция в тройном интеграле (1.7), так и область интегрирования. Само же уравнение для функции распределения (1.3) перепишем в новых координатах:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + V_{\xi}(C) \frac{\partial f}{\partial \xi} + V_{\eta}(C) \frac{\partial f}{\partial \eta} + W(C) \frac{\partial f}{\partial z} = 0. \quad (2.4)$$

Здесь $V_{\xi}(C) = [U(C) - V(C) \cos \varphi]/\sin \varphi$; $V_{\eta}(C) = [V(C) - U(C) \cos \varphi]/\sin \varphi$. Отсюда видно, что уравнение сохранило свой вид с определенными (эффективными) скоростями роста по осям ξ, η . Важно отметить, что в отличие от уравнения (1.3), где U и V при кристаллизации считаются положительными величинами, эффективные скорости $V_{\xi}(C), V_{\eta}(C)$ могут быть и отрицательными, что можно назвать фиктивным растворением по соответствующей координате.

Если $\bar{V}_{\xi} > 0, \bar{V}_{\eta} > 0$, то согласно [12, 13], граничные условия к уравнению (2.4) примут вид

$$\begin{aligned} V_{\xi}(C)f|_{\xi=0} &= J_{\xi}(C)\delta(\eta)\delta(z), & V_{\eta}(C)f|_{\eta=0} &= J_{\eta}(C)\delta(\xi)\delta(z), \\ W(C)f|_{z=0} &= J_z(C)\delta(\xi)\delta(\eta), \end{aligned} \quad (2.5)$$

где $J_{\xi}(C), J_{\eta}(C), J_z(C)$ — три «компоненты» нуклеации [12, 13]. В расчетных формулах присутствует их сумма: $J_S(C) = J_{\xi}(C) + J_{\eta}(C) + J_z(C)$. Отметим, что граничные условия в [12, 13], так же как и (2.5), приводят к непротиворечивым результатам при соответствующем выборе коэффициентов уравнения. Дело в том, что, принимая размеры зародыша новой фазы нулевыми, мы позволяем кристаллу, присоединив первые молекулы растворенного вещества, буквально сразу же приобрести любую допустимую форму (согласованную с кристаллической решеткой). Эту форму как раз и определяют законы роста параметров размеров x, y, z .

Граничные условия содержат δ - функцию, т. е. носят сингулярный характер. В принципе на плоскостях $\xi = 0$ и $\eta = 0$ (что соответствует согласно (2.3) $y = x/\cos \varphi$ и $y = x \cos \varphi$) могут быть поставлены еще некоторые условия (вне окрестности начала координат). Однако в силу возможности отрицательности коэффициентов при производных $\partial f/\partial \xi, \partial f/\partial \eta$ в (2.4) к формулировке данных условий следует подходить, учитывая это обстоятельство, точнее, структуру поля характеристик для уравнения (2.4) и их пересечения линий, на которых ставятся граничные условия [16]. Заметим, что, интегрируя уравнение (2.4) по квадранту $0 < \xi < \infty, 0 < \eta < \infty$ с учетом (2.3), (2.5) и высказанного замечания о граничных условиях, получим снова выражение (1.4) для числа частиц в

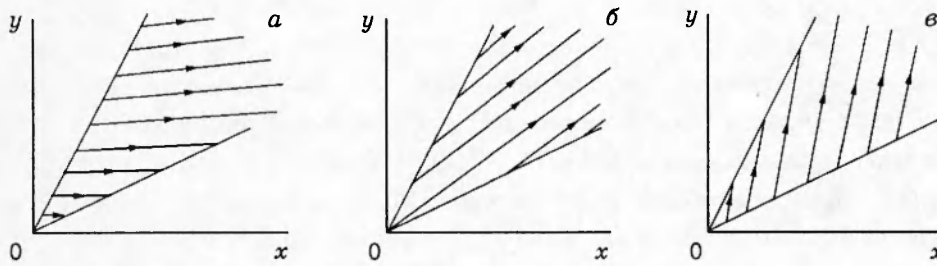


Рис. 3

области S . Изменение же во времени общего числа кристаллов, описываемых функциями f, f_+, f_- , определяется, как легко показать, уравнением

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_S}{dt} + \frac{dN_+}{dt} + \frac{dN_-}{dt} = J_S(C) + J_+(C) + J_-(C), \quad (2.6)$$

где N_S, N_+, N_- — полное число кристаллов, определяемое функциями f, f_+, f_- соответственно (интегралы от этих функций по параметрам размеров кристалла по всей области их определения); $J_+ = J_{y+} + J_{z+}$; $J_- = J_{x-} + J_{z-}$; $N = N_S + N_+ + N_-$ — общее число частиц во всех состояниях.

3. Варианты постановки задачи. Моментные уравнения. Прежде чем перейти к рассмотрению примеров решения уравнений (1.3), (1.5)–(1.7) при условиях вида (2.1), (2.2), (2.5), обсудим возможные варианты постановки задачи в зависимости от кинетики роста кристаллов. Интегрирование уравнения (1.3) в области S во многом определяется полем его характеристик. При этом кроме двух вырожденных случаев типичными являются три варианта. Уравнения (1.2) определяют поля характеристик для уравнения (1.3). Легко видеть, что рост кристалла в направлении оси z (грань z исчезнуть не может) влияет на исчезновение граней кристалла косвенным образом (через общее для всей массы кристаллов пересыщение), поэтому «основные события» протекают в плоскости (x, y) одинаковым образом при всех z (или t). Это приводит к тому, что постановка задачи для уравнения (1.3) определяется полем характеристик в плоскости (x, y) . Из (1.2) для тангенса угла наклона характеристик при $z = \text{const}$ в плоскости (x, y) имеем $dy/dx = V(C)/U(C)$.

Три случая постановки задачи кристаллизации характеризуются неравенствами $V/U < \cos \varphi, \cos \varphi < V/U < 1/\cos \varphi, V/U > 1/\cos \varphi$ (рис. 3, где a — тенденция к исчезновению грани A в процессе роста кристалла, $б$ — грани не исчезают при росте кристаллов, $в$ — тенденция к исчезновению грани B в процессе роста кристалла). Из рис. 3 видно, что в 1-м и 3-м случаях одна и та же характеристика пересекает обе границы области: $y = x(\cos \varphi)^{\pm 1}$. Это значит, что ставить граничное условие можно только на одной из них (на другой линии решение задачи вычисляется). Рассматривая прямые задачи развития процесса по времени вперед, следует принять за линию, на которой ставятся граничные условия, в первом варианте $y = x/\cos \varphi$, в третьем $y = x \cos \varphi$. Перемещение решения по характеристикам при возрастании времени показано на рис. 3 стрелками.

Во втором случае граничные условия необходимо ставить на обеих линиях $y = x(\cos \varphi)^{\pm 1}$. Обратим внимание, что во втором случае исчезновения граней кристалла не происходит. Из рис. 3 ясно, что оно будет иметь место на той линии $y = x(\cos \varphi)^{\pm 1}$, на которую приходят характеристики уравнения (1.3). Отмеченные выше вырожденные варианты представляют собой случаи, когда характеристические линии параллельны лу-

чам $y = x/\cos\varphi$ и $y = x\cos\varphi$, т. е. реализуются равенства $U(C) = V(C)\cos\varphi$ или $U(C)\cos\varphi = V(C)$. Заметим, что поскольку поле характеристик зависит только от функции C , а через нее от времени, то с течением времени в принципе возможны ситуации, когда картина поля характеристик переходит от одного варианта (рис. 3) к другому.

Одним из популярных подходов решения задач кристаллизации, к сожалению, не всегда применимый, является моментный подход. Его удается использовать, когда система моментных уравнений получается замкнутой без каких-либо приближенных приемов. При однопараметрическом описании размера кристалла радиусом шара, объем которого равен объему кристалла, в случае, когда скорость роста кристаллов зависит от этого радиуса степенным образом: $V \cong r^{-\alpha}$, $\alpha = \text{const}$ (достаточно общий случай, включающий ряд часто используемых на практике режимов роста), как показано в [17], моментный подход применим при дискретных значениях параметра $\alpha = 3/n - 1$, где n — целое число, в частности, при $\alpha = 0$ (кинетический режим, как в данной работе). Отметим, что в некоторых приведенных случаях следует вводить моменты дробного порядка; моментный подход может быть применен и при использовании других (не степенных) законов роста кристаллов, например уравнения $V \cong a_0 + a_1 r$ (a_0 и a_1 — постоянные). Перечисленные варианты относятся к «однопараметрическому по размеру» описанию роста кристаллов. Для кристаллов формы параллелепипеда возможность применения моментного подхода показана в [12].

Введем следующие обозначения для моментов от функций f, f_+, f_- :

$$M_{i,j,k} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \xi^i \eta^j z^k f(\xi/\sin\varphi + \eta \operatorname{ctg}\varphi, \xi \operatorname{ctg}\varphi + \eta/\sin\varphi, z, t) d\xi d\eta dz, \quad (3.1)$$

$$M_{i,j}^+ = \int_0^\infty \int_0^\infty y^i z^j f_+(y, z, t) dy dz, \quad M_{i,j}^- = \int_0^\infty \int_0^\infty x^i z^j f_-(x, z, t) dx dz \quad (i, j, k = 0, 1, 2, \dots).$$

Уравнения для моментов (3.1) получим после умножения уравнений для функций f, f_+, f_- на $\xi^i \eta^j z^k, y^i z^j, x^i z^j$ соответственно и интегрирования от нуля до бесконечности по всем координатам, описывающим размеры частиц. В результате найдем

$$\frac{dM_{i,j,k}}{dt} = iV_\xi(C)M_{i-1,j,k} + jV_\eta(C)M_{i,j-1,k} + kW(C)M_{i,j,k-1} \quad (i, j, k \geq 1); \quad (3.2)$$

$$\frac{dM_{i,j}^+}{dt} = iV(C)M_{i-1,j}^+ + jW(C)M_{i,j-1}^+ - V_\eta(C)\sin\varphi(\cos\varphi)^i \nu_{ij} \quad (i, j \geq 1); \quad (3.3)$$

$$\frac{dM_{i,j}^-}{dt} = iU(C)M_{i-1,j}^- + jW(C)M_{i,j-1}^- - V_\xi(C)\sin\varphi(\cos\varphi)^i \mu_{ij} \quad (i, j \geq 1), \quad (3.4)$$

где

$$\nu_{ij} = \int_0^\infty \int_0^\infty y^i z^j f(y, y\cos\varphi, z, t) dy dz, \quad \mu_{ij} = \int_0^\infty \int_0^\infty x^i z^j f(x\cos\varphi, x, z, t) dx dz.$$

Эти уравнения выведены в предположении, что i, j, k больше единицы. Когда один (или два) из индексов равен нулю, зависимости (3.2)–(3.4) несколько изменятся:

$$\frac{dM_{0,j,k}}{dt} = jV_\eta(C)M_{0,j-1,k} + kW(C)M_{0,j,k-1} + V_\xi(C)(\sin\varphi)^{j+1} \mu_{jk} \quad (j, k \geq 1); \quad (3.5)$$

$$\frac{dM_{i,0,k}}{dt} = iV_\xi(C)M_{i-1,0,k} + kW(C)M_{i,0,k-1} + V_\eta(C)(\sin\varphi)^{i+1} \nu_{ik} \quad (i, k \geq 1),$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_{i,j,0}}{dt} &= iV_{\xi}(C)M_{i-1,j,0} + jV_{\eta}(C)M_{i,j-1,0} \quad (i, j \geq 1), \\ \frac{dM_{0,0,k}}{dt} &= J_S(C)\delta_{0,k} + V_{\xi}(C)\sin\varphi\mu_{0k} + V_{\eta}(C)\sin\varphi\nu_{0k} \quad (k \geq 0), \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_{i,0,0}}{dt} &= iV_{\xi}(C)M_{i-1,0,0} + V_{\eta}(C)(\sin\varphi)^{i+1}\nu_{i0} \quad (i \geq 1), \\ \frac{dM_{0,j,0}}{dt} &= jV_{\eta}(C)M_{0,j-1,0} + V_{\xi}(C)(\sin\varphi)^{j+1}\mu_{j0} \quad (j \geq 1); \\ \frac{dM_{0,j}^+}{dt} &= jW(C)M_{0,j-1}^+ - V_{\eta}(C)\sin\varphi\nu_{0j} \quad (j \geq 1), \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_{i,0}^+}{dt} &= iV(C)M_{i-1,0}^+ - V_{\eta}(C)\sin\varphi(\cos\varphi)^i\nu_{i0} \quad (i \geq 1), \quad \frac{dM_{0,0}^+}{dt} = J_+(C) - V_{\eta}(C)\sin\varphi\nu_{00}; \\ \frac{dM_{0,j}^-}{dt} &= jW(C)M_{0,j-1}^- - V_{\xi}(C)\sin\varphi\mu_{0j} \quad (j \geq 1), \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\frac{dM_{i,0}^-}{dt} = iU(C)M_{i-1,0}^- - V_{\xi}(C)\sin\varphi(\cos\varphi)^i\mu_{i0} \quad (i \geq 1), \quad \frac{dM_{0,0}^-}{dt} = J_-(C) - V_{\xi}(C)\sin\varphi\mu_{00}.$$

Здесь $\delta_{0,k}$ — символ Кронекера. Уравнение для $M_{0,0,0}$ фактически уже выведено (см. (1.4)), поскольку $N_S = M_{0,0,0}$. В силу равенств $N_+ = M_{0,0}^+$, $N_- = M_{0,0}^-$ легко убеждаемся, что сложение уравнений (1.4), (3.7), (3.8) приводит к уравнению (2.6). Используя (2.3) и определение моментных функций (3.1), запишем уравнение (1.7) в виде

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= -\beta[2V(C)M_{1,0,1} + 2U(C)M_{0,1,1} + 2W(C)M_{1,1,0}/\sin\varphi + \operatorname{ctg}\varphi W(C)(M_{2,0,0} + M_{0,2,0}) + \\ &+ \operatorname{tg}\varphi[2U(C)M_{1,1}^- + 2V(C)M_{1,1}^+ + W(C)(M_{2,0}^- + M_{2,0}^+)]]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Комбинируя (3.9) с умноженными на соответствующие множители уравнениями (3.5), (3.6) при определенных значениях параметров i, j, k , после интегрирования получим

$$C + \beta[2M_{1,1,1} + \operatorname{ctg}\varphi(M_{2,0,1} + M_{0,2,1}) + \operatorname{tg}\varphi(M_{2,1}^- + M_{2,1}^+)] = \operatorname{const}, \quad (3.10)$$

где постоянная в правой части определяется начальными условиями (2.1), которые позволяют находить начальные данные для моментных уравнений. Соотношение (3.10) есть закон сохранения массы при кристаллизации.

4. Примеры. Как отмечено выше, решение задачи зависит от структуры поля характеристик основного уравнения для функции распределения (1.3) или (2.4). Наиболее прост для анализа случай, когда $\cos\varphi < V/U < 1/\cos\varphi$ (выше он назван вторым). При этом основной (полной) системой уравнений задачи будут уравнения (1.4) ($N_S = M_{0,0,0}$), (3.3)–(3.9) при значениях индексов, дающих в левой части производные от искомым функций: $C, M_{0,0,0}, M_{0,0,1}, M_{0,1,0}, M_{1,0,0}, M_{1,0,1}, M_{0,1,1}, M_{1,1,0}, M_{2,0,0}, M_{0,2,0}, M_{0,0}^-, M_{0,1}^-, M_{1,0}^-, M_{1,1}^-, M_{2,0}^-, M_{0,0}^+, M_{0,1}^+, M_{1,0}^+, M_{1,1}^+, M_{2,0}^+$. Причем все слагаемые, содержащие интегралы от функции f (т. е. ν_{ij} и μ_{ij} при соответствующих уравнениям (3.3)–(3.8) значениях индексов i и j), следует считать известными (заданными).

Таким образом, мы имеем замкнутую систему из 20 обыкновенных дифференциальных уравнений при начальных условиях, получаемых из (2.1) после вычисления соответствующих моментов. Подобная система уравнений для численных методов серьезных трудностей не представляет, хотя использование только одного параметра для характеристики

размера кристалла (эквивалентного радиуса) приводило к системе всего из четырех дифференциальных уравнений при кинетическом режиме роста кристаллов. Возможны также варианты при практически значимых функциях $U(C)$, $V(C)$, $W(C)$, $J_S(C)$, $J_+(C)$, $J_-(C)$, когда можно получить и аналитическое решение (см. подобные случаи в [17]).

Для поиска приближенного аналитического решения можно воспользоваться приемом, предложенным в [18]. После того как найдена функция $C(t)$, нетрудно получить и функции распределения f , f_+ , f_- из содержащих уже известные коэффициенты линейных уравнений (1.3) (или (2.4)), (1.5), (1.6) при соответствующих дополнительных условиях с известными коэффициентами.

Более сложные для решения варианты (первый $V/U < \cos \varphi$ и третий $V/U > 1/\cos \varphi$) рассматриваются аналогично, так как совпадают с точностью до обозначений. Поэтому ограничимся только третьим и для краткости некоторые дополнительные условия возьмем в упрощенном виде. При этом характерные особенности уравнений будут сохранены. В третьем варианте воспользоваться методикой второго нельзя, поскольку неизвестны (известные во втором) слагаемые в виде интегралов типа ν_{ij} и μ_{ij} при определенных значениях индексов. Их произвольное задание приведет в общем случае к противоречию при попытках найти функцию f на одной из линий $y = x(\cos \varphi)^{\pm 1}$ при помощи уравнения (1.3). Поэтому поступим следующим образом. Будем временно считать C известной функцией времени, на основании чего получим ряд соотношений, которые далее будут согласованы между собой, в результате придем к искомой системе уравнений кристаллизации при $V/U > 1/\cos \varphi$. Рассмотрим сначала уравнение (1.3) при дополнительных условиях

$$f|_{t=0} = f_0(x, y, z), \quad f|_{y=x \cos \varphi} = 0, \quad J_S(C) = 0, \quad (4.1)$$

где последнее соотношение (отсутствие нуклеации для кристаллов, описываемых функцией f) дополняется соответствующими условиями (2.5) при $J_\xi = J_\eta = J_z = 0$. Также будем считать $f_+|_{t=0} = 0$ и $J_+(C) = 0$, эти условия и (2.5) позволяют получить нулевое решение для функции f_+ ($f_+(y, z, t) = 0$). Решение же уравнения (1.3) при условиях (4.1) имеет вид

$$f(x, y, z, t) = f_0[x - \lambda_x(t), y - \lambda_y(t), z - \lambda_z(t)]H[x - \lambda_x(t)]H[y - \lambda_y(t)]H[z - \lambda_z(t)],$$

$$H(z) = \begin{cases} 1, & z \geq 0, \\ 0, & z < 0, \end{cases} \quad (4.2)$$

в чем можно убедиться непосредственной проверкой. Здесь $(x, y, z) \in S$; $H(z)$ — функция Хевисайда; функции λ_x , λ_y , λ_z , которые определяют характеристику уравнения (1.3), выходящую из начала координат, удовлетворяют соотношениям

$$\frac{d\lambda_x}{dt} = U(C), \quad \frac{d\lambda_y}{dt} = V(C), \quad \frac{d\lambda_z}{dt} = W(C), \quad \lambda_x|_{t=0} = \lambda_y|_{t=0} = \lambda_z|_{t=0} = 0. \quad (4.3)$$

Дополнительные условия для уравнения (1.6) возьмем в полной форме из (2.1), (2.2). С учетом (4.2) уравнение (1.6) принимает вид

$$\frac{\partial f_-}{\partial t} + U(C) \frac{\partial f_-}{\partial x} + W(C) \frac{\partial f_-}{\partial z} = -ig \varphi^V(C) f_0[x - \lambda_x(t), x/\cos \varphi - \lambda_y(t), z - \lambda_z(t)]H[x - \lambda_x(t)]H[x/\cos \varphi - \lambda_y(t)]H[z - \lambda_z(t)]. \quad (4.4)$$

Решение (4.4) можно найти при помощи преобразования Лапласа по переменным x и z . После некоторых выкладок для функции f_- получим

$$f_-(x, z, t) = f_0^- [x - \lambda_x(t), z - \lambda_z(t)]H[x - \lambda_x(t)]H[z - \lambda_z(t)] +$$

$$\begin{aligned}
 & + \int_0^t J_-[C(\zeta)]\delta[x - \lambda_x(t) + \lambda_x(\zeta)]\delta[z - \lambda_z(t) + \lambda_z(\zeta)] d\zeta - \\
 & - \operatorname{tg} \varphi \int_0^t V_\xi[C(\zeta)]d\zeta f_0\{x - \lambda_x(t), [x + \lambda_x(\zeta) - \lambda_x(t)]/\cos \varphi - \\
 & - \lambda_y(\zeta), z - \lambda_z(t)\} H[x - \lambda_x(t)]H\{[x + \lambda_x(\zeta) - \lambda_x(t)]/\cos \varphi - \lambda_y(\zeta)\} H[z - \lambda_z(t)]. \quad (4.5)
 \end{aligned}$$

Вычислим моменты функции f_- , необходимые для уравнения (1.7) или (3.9):

$$\begin{aligned}
 M_{i,j}^- = & \int_0^\infty \int_0^\infty [x + \lambda_x(t)]^i [z + \lambda_z(t)]^j f_0^-(x, z) dx dz + \int_0^t J_-[C(\zeta)][\lambda_x(t) - \lambda_x(\zeta)]^i [\lambda_z(t) - \lambda_z(\zeta)]^j d\zeta - \\
 & - \operatorname{tg} \varphi \int_0^t V_\xi[C(\zeta)] d\zeta \int_0^\infty \int_0^\infty [x + \lambda_x(t) + \cos \varphi \lambda_y(\zeta) - \lambda_x(\zeta)]^i \times \\
 & \times [z + \lambda_z(t)]^j f_0[x + \cos \varphi \lambda_y(\zeta) - \lambda_x(\zeta), x/\cos \varphi, z] dx dz. \quad (4.6)
 \end{aligned}$$

При выводе (4.6) использовано неравенство $\lambda_y > \lambda_x/\cos \varphi$, вытекающее из (4.3), и неравенство $V(C) > U(C)/\cos \varphi$ (третий случай). При необходимых конкретных значениях i и j (нам нужны моменты $M_{1,1}^-$ и $M_{2,0}^-$) формулы (4.6) несколько упрощаются. Необходимые для уравнения (3.9) формулы для моментов функции f $M_{1,0,1}$, $M_{0,1,1}$, $M_{1,1,0}$, $M_{2,0,0}$, $M_{0,2,0}$ выражаются простыми квадратурами, однако в общем случае функциональная зависимость соответствующих моментов от переменных λ_x , λ_y , λ_z может быть достаточно сложной. Для краткости приведем только выражение для $M_{1,0,1}$:

$$\begin{aligned}
 M_{1,0,1} = & \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \xi z f_0[\xi/\sin \varphi + \eta \operatorname{ctg} \varphi - \lambda_x(t), \xi \operatorname{ctg} \varphi + \eta/\sin \varphi - \lambda_y(t), z - \lambda_z(t)] \times \\
 & \times H[\xi/\sin \varphi + \eta \operatorname{ctg} \varphi - \lambda_x(t)]H[\xi \operatorname{ctg} \varphi + \eta/\sin \varphi - \lambda_y(t)]H[z - \lambda_z(t)] d\xi d\eta dz, \quad (4.7)
 \end{aligned}$$

которое можно несколько преобразовать за счет уточнения области интегрирования, вытекающей из свойств функции Хевисайда.

Соотношения (3.9), (4.3) с учетом (4.6), (4.7) и т. п., а также равенств $M_{1,1}^+ \equiv M_{2,0}^+ \equiv 0$ образуют замкнутую систему уравнений, решив которую, т. е. найдя функции $C(t)$, $\lambda_x(t)$, $\lambda_y(t)$, $\lambda_z(t)$, получим и решение задачи кристаллизации, поскольку функции распределения f , f_- будут выражены явным образом через функции $C(t)$, $\lambda_x(t)$, $\lambda_y(t)$, $\lambda_z(t)$. Отметим, что эта система допускает понижение порядка, если сначала искать решение в виде $C = C(\lambda_x)$, $\lambda_y = \lambda_y(\lambda_x)$, $\lambda_z = \lambda_z(\lambda_x)$, а затем установить связь параметра λ_x со временем из квадратуры

$$t = \int_0^{\lambda_x} U^{-1}[C(\zeta)] d\zeta.$$

Дальнейшее продвижение к решению в данном случае может быть осуществлено при конкретных функциях $f_0(x, y, z)$, $J_-(C)$. В иллюстративных целях ограничимся одним примером, приняв следующие выражения для необходимых функций: $f_0(x, y, z) = N_S \delta(x - x_0)\delta(y - y_0)\delta(z - z_0)$, $J_-(C) \equiv 0$, $f_0^-(x, z) = N_- \delta(x - x_0^-)\delta(z - z_0^-)$, где x_0 , y_0 , z_0 , x_0^- ,

z_0^- — определенные постоянные. Когда какая-нибудь функция распределения имеет подобный (δ -образный) вид, будем называть ее монодисперсной. Функции $U(C)$, $V(C)$, $W(C)$ возьмем линейными: $U(C) = UC$, $V(C) = VC$, $W(C) = WC$ при $U, V, W = \text{const}$. Следует заметить, что подобная ситуация имеет большое практическое значение, поскольку теоретические соображения и экспериментальные данные приводят к пропорциональной C (или близкой к ней) зависимости для скорости роста, что позволяет использовать соотношение типа $V = AC$ для каждой грани кристалла и (по необходимости) вычислять поправку методом возмущений [19]. Обсуждение функциональных связей скорости роста кристаллов с пересыщением и отличия их от закона $V = AC$ ($A = \text{const}$) на основе экспериментальных фактов проведено, например, в [8, 20].

Вычисление интеграла (4.6) приводит к выражению

$$M_{i,j}^- = N_- [x_0^- + \lambda_x(t)]^i [z_0^- + \lambda_z(t)]^j + N_S [x_0 + \lambda_x(t)]^i [z_0 + \lambda_z(t)]^j H \left[\lambda_x(t) \left(\frac{V}{U} - \frac{1}{\cos \varphi} \right) - \xi_0 \right], \quad (4.8)$$

где $\xi_0 = x_0 / \sin \varphi - y_0 \operatorname{ctg} \varphi$ (см. (2.3)). При выводе (4.8) использовалось равенство

$$\frac{\lambda_x(t)}{U} = \frac{\lambda_y(t)}{V} = \frac{\lambda_z(t)}{W}, \quad (4.9)$$

вытекающее из соотношений (4.3). Далее находим интеграл (4.7) и аналогичные интегралы. Подставляя результат и выражения (4.8) в (3.9), получим уравнение для описания эволюции пересыщения

$$\begin{aligned} -(\beta C)^{-1} \frac{dC}{dt} = & N_S \{ 2(z_0 + \lambda_z) [V(\xi_0 + \lambda_\xi) + U(\eta_0 + \lambda_\eta)] + W \operatorname{ctg} \varphi [(\xi_0 + \lambda_\xi)^2 + (\eta_0 + \lambda_\eta)^2 + \\ & + 2(\xi_0 + \lambda_\xi)(\eta_0 + \lambda_\eta) / \cos \varphi] \} + \operatorname{tg} \varphi \{ N_- [2U(x_0^- + \lambda_x)(z_0^- + \lambda_z) + W(x_0^- + \lambda_x)^2] + \\ & + N_S [2U(x_0 + \lambda_x)(z_0 + \lambda_z) + W(x_0 + \lambda_x)^2] H[\lambda_x(t)(V/U - 1/\cos \varphi) - \xi_0] \}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Здесь $\lambda_\xi = (\lambda_x - \lambda_y \cos \varphi) / \sin \varphi$; $\lambda_\eta = (\lambda_y - \lambda_x \cos \varphi) / \sin \varphi$. Из (4.9) видно, что уравнение (4.10) можно представить как

$$-(\beta C)^{-1} dC/dt = A_0 + A_1 \lambda_x + A_2 \lambda_x^2 + (B_0 + B_1 \lambda_x + B_2 \lambda_x^2) H[\lambda_x(t)(V/U - 1/\cos \varphi) - \xi_0],$$

где постоянные A_j, B_j ($j = 0, 1, 2$) находятся из (4.10) (для краткости их не выписываем). Разделив последнее уравнение на (4.3) для функции $\lambda_x(t)$ и проинтегрировав, имеем связь между пересыщением и λ_x :

$$\begin{aligned} U(C_0 - C)/\beta = & A_0 \lambda_x + A_1 \lambda_x^2/2 + A_2 \lambda_x^3 + (B_0 \lambda_x + B_1 \lambda_x^2 + B_2 \lambda_x^3) - (B_0 Z + B_1 Z^2 + B_2 Z^3), \\ & \begin{cases} Z = \lambda_x & \text{при } \lambda_x \leq \lambda_*, \\ Z = \lambda_* & \text{при } \lambda_x > \lambda_*. \end{cases} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Здесь $\lambda_* = \xi_0 / [V/U - 1/\cos \varphi]$. Завершает решение задачи квадратура (4.3) (первое уравнение), куда следует подставить кубический полином $C = C(\lambda_x)$ из (4.11). Эта квадратура связывает параметр λ_x со временем. Все остальные представляющие интерес функции f , f_- и т. д. уже выражены через λ_x .

Из функций распределения f, f_+, f_- в данном простом примере основной интерес представляет монодисперсная (в силу начального условия $f_0(x, y, z) = N_S \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0)$ и соотношения (4.2)) фракция, описываемая функцией f , поскольку она определяет рост наиболее «представительных» кристаллов со всеми гранями. Физический смысл параметра λ_* заключается в достижении этой фракцией при $\lambda_x = \lambda_*$ границы области

$y = x / \cos \varphi$, где происходит исчезновение некоторых граней кристалла. Процесс продолжается до полного снятия пересыщения ($C = 0$). Монотонный характер зависимости (4.11) показывает, что пересыщение обязательно достигает нуля в точке $\lambda_x = \lambda_k$. Если $\lambda_* < \lambda_k$, то в процессе эволюции монодисперсная фракция достигает состояния с исчезнувшими гранями и далее будут расти кристаллы формы правильного k -угольника в поперечном сечении (здесь также присутствует фракция, описываемая функцией f_- (4.5)). Если же $\lambda_* > \lambda_k$, то кристаллизация прекратится, так и не достигнув границы области $y = x / \cos \varphi$. Естественно, что в более сложных случаях (при общих дополнительных условиях) анализ провести труднее, хотя основные его черты в известной степени аналогичны рассмотренному примеру и физический смысл ряда соотношений имеет геометрическую интерпретацию, связанную с характеристиками уравнения (1.3) в плоскости (x, y) .

В заключение сделаем несколько замечаний. Определение скорости роста граней кристалла представляет собой отдельную проблему, многочисленные аспекты которой актуальны и в настоящее время [7, 8, 21]. Дело в том, что получили свое теоретическое обоснование несколько механизмов роста кристаллов, например «термодинамические теории», «дислокационные теории» и др. [7–9, 21]. Известно также [8, 21], что на скорость роста грани заметно влияют примеси, причем одно и то же вещество по-разному «действует» на разные грани одного и того же кристалла. Поэтому на практике при использовании закона для скоростей роста граней обычно выясняют, какому механизму роста кристаллов лучше всего соответствуют экспериментальные данные. Далее подбирают коэффициенты в теоретических моделях, добиваясь соответствия эксперименту, и одновременно учитывают трудно контролируемые «неидеальности» протекания процесса. Как теория, так и эксперимент [21] приводят к разным значениям скорости роста различных граней кристалла, причем в некоторых случаях различие в скоростях роста граней может быть весьма значительным. Так, в [22] было установлено, что и скорости роста двух видов граней кристаллов сульфата кальция (гипса) (в м/с) отличаются примерно на два порядка и для их определения используются формулы:

$$V_1 = 67982(C - C_*)^2 \exp \left[- \frac{(61,147 \pm 19,031) \cdot 10^3}{RT} \right],$$

$$V_2 = 29424 \frac{C^2}{(RT)^2 \ln^2(C/C_*)} \exp \left[- \frac{(15,40 \pm 3,56) \cdot 10^3}{(RT)^2 \ln(C/C_*)} \right],$$

полученные по описанной выше методике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорохов И. Н., Кафаров В. В., Кольцова Э. М. Уравнения термогидромеханики двухфазной полидисперсной среды с фазовыми переходами при непрерывном распределении частиц по размерам // ПМТФ. 1978. № 1. С. 103–110.
2. Дорохов И. Н., Кафаров В. В., Кольцова Э. М. Уравнения термогидромеханики для описания процессов массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы // ПМТФ. 1981. № 6. С. 152–160.
3. Бувич Ю. А. О кинетике массообмена полидисперсной системы частиц с окружающей средой // ПМТФ. 1966. № 1. С. 50–57.
4. Лукин А. Я., Степанов А. М. Динамика формирования аэрозоля из пересыщенного пара // ПМТФ. 1984. № 3. С. 94–104.

5. **Мошинский А. И., Сибирев М. И.** Массовая кристаллизация с учетом пульсаций скорости роста кристаллов // ПМТФ. 1984. № 6. С. 102–107.
6. **Мелихов И. В., Небылицын Б. Д.** О флуктуациях формы кристаллов. Т. 12. Рост кристаллов. Ереван: Изд-во ЕГУ, 1977. С. 108–115.
7. **Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Кольцова Э. М.** Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. М.: Наука, 1983.
8. **Стрикленд-Констебл Р. Ф.** Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра, 1971.
9. **Мелихов И. В.** Кристаллизация как массообменный процесс // Теорет. основы хим. технологии. 1993. Т. 27, № 2. С. 142–147.
10. **Бувечич Ю. А., Мансуров В. В., Наталуха И. А.** Слабонелинейные автоколебания при кристаллизации в объеме // Инж.-физ. журн. 1985. Т. 49, № 2. С. 233–242.
11. **Мошинский А. И.** Об одном предельном режиме кристаллизации полидисперсной системы из растворов // ПМТФ. 1993. Т. 34, № 6. С. 75–83.
12. **Мошинский А. И.** Анализ массовой кристаллизации веществ, кристаллы которых имеют форму параллелепипеда // Теорет. основы хим. технологии. 1989. Т. 23, № 3. С. 309–315.
13. **Мошинский А. И.** Массовая кристаллизация из растворов веществ, кристаллы которых имеют форму параллелепипеда, при диффузионном режиме роста частиц // Коллоидн. журн. 1993. Т. 55, № 2. С. 120–127.
14. **Мелихов И. В., Берлинер Л. Б.** Кинетика периодической кристаллизации при наличии затравочных кристаллов, растущих с флуктуирующими скоростями // Теорет. основы хим. технологии. 1985. Т. 19, № 2. С. 158–165.
15. **Меньшов В. Н., Клименко Е. Т.** Исследование массовой кристаллизации парафинов из раствора // Теорет. основы хим. технологии. 1987. Т. 21, № 4. С. 549–552.
16. **Годунов С. К.** Уравнения математической физики. М.: Наука, 1971.
17. **Мошинский А. И.** Некоторые случаи кристаллизации солей из растворов // Теорет. основы хим. технологии. 1984. Т. 18, № 4. С. 256–258.
18. **Мошинский А. И.** О приближенном методе решения задач периодической кристаллизации из растворов // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60, № 5. С. 1066–1069.
19. **Коул Дж.** Методы возмущений в прикладной математике. М.: Мир, 1972.
20. **Маллин Дж.** Измерение скоростей роста кристаллов для конструирования и оценки работы промышленных кристаллизаторов // Теорет. основы хим. технологии. 1969. Т. 3, № 2. С. 181–191.
21. **Чернов А. А., Гиваргизов Е. И., Багдасаров Х. С. и др.** Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980.
22. **Линников О. Д.** Кинетика и механизм роста кристаллов сульфата кальция при его кристаллизации на поверхности теплообмена // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69, № 1. С. 89–93.

*Поступила в редакцию 22/VI 1995 г.,
в окончательном варианте — 21/X 1996 г.*
