

# Металлургия и обогащение

## Metallurgy and mineral processing

---

УДК 669.712

### КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ВЛИЯНИЕ ЗАТРАВКИ НА ПОКАЗАТЕЛИ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ОСАДКОВ

**В.Н.БРИЧКИН**, *д-р техн. наук, профессор, kafmetall@mail.ru*

**Д.А.КРЕМЧЕЕВА**, *канд. техн. наук, ассистент, kafmetall@mail.ru*

*Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, Россия*

**В.А.МАТВЕЕВ**, *д-р техн. наук, зав. лабораторией, matveev@chemy.kolasc.net.ru*

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева  
КНЦ РАН, Апатиты, Россия*

Одной из задач, решаемых в ходе выделения из раствора кристаллических осадков, является получение продуктов с заданными технологическими свойствами. В зависимости от способа создания пересыщения и требований, предъявляемых к качеству кристаллического осадка, можно использовать два принципиально отличающихся подхода для ее решения. При высоких пересыщениях центры роста возникают самопроизвольно и их количество в заметной степени определяет свойства конечного продукта. Кристаллизация в метастабильной области растворов не допускает самопроизвольного зародышеобразования и в этом случае становится неизбежным введение затравочной фазы, природа которой в известной степени определяет свойства конечного продукта.

В реальном процессе проявляются механизмы, нарушающие нормальный рост кристаллов, вызывая их искажение, приводящее к гетерогенному зародышеобразованию и даже перекристаллизации с измельчением затравочного материала. Границей проявления этих тенденций служит величина предельного пересыщения, отнесенного к единице поверхности раздела фаз. При этом развитие соответствующих ростовых механизмов пропорционально отклонению удельного пересыщения раствора от его предельного значения. Традиционным источником гетерогенного зародышеобразования является механическое взаимодействие частиц, вероятность которого пропорциональна их концентрации. Для частиц затравки одинаковой природы и морфологии в условиях воспроизводимой турбулентности потока наиболее существенным фактором гетерогенного зародышеобразования становится масса частиц и, следовательно, их размер. Математическое описание этих тенденций позволило установить зависимость конечного размера частиц от концентрации затравки в исходной пульпе и показать существование минимума для количества частиц конечного продукта.

Экспериментальное исследование свойств химических осадков в зависимости от количества затравки выполнялось применительно к разложению алюминатных растворов глиноземного производства. Процесс выделения гидроксида алюминия позволил установить количество затравочного гидроксида алюминия, приводящего к получению продукта максимальной крупности и тем самым подтвердить справедливость теоретических выводов.

**Ключевые слова:** кристаллизация, метастабильная область, затравка, закономерности, химические осадки, свойства, гидроксид алюминия.

Одной из задач, решаемых в ходе выделения кристаллических осадков из растворов, является получение продуктов с заданными технологическими свойствами. В зависимости от способа создания пересыщения и требований, предъявляемых к качеству кристаллического осадка, можно использовать два принципиально отличающихся подхода для ее реше-

ния. Как известно, все пересыщенные растворы по термодинамической способности к образованию устойчивого кристаллического зародыша разделяются на лабильную и метастабильную области [5, 6, 9, 10]. В первом случае центры кристаллизации возникают самопроизвольно, и их количество в заметной степени определяет свойства конечного продукта. При этом известное кинетическое описание скорости зародышеобразования имеет лишь качественное соответствие реальному процессу, а контроль количества первичных центров кристаллообразования представляет заметную проблему [5, 6, 10]. В то же время имеется достаточно большое количество примеров использования подобного подхода в условиях реального технологического процесса, например при гидролитической очистке никелевого электролита от железа и кобальта, выделении «рыжей» соды и содово-сульфатного осадка в процессе выпарки алюминатных растворов, при кристаллизации соды и поташа из растворов глиноземного производства и во многих других случаях [1, 7].

При невозможности или недопустимости получения осадков в соответствии с описанным принципом, процесс кристаллизации ведут в метастабильной области пересыщенных растворов, которая не допускает самопроизвольного зародышеобразования. В этом случае становится неизбежным введение затравочной фазы, природа которой в известной степени определяет условия кристаллизации. При соответствии структуры подложки (затравки) отлагающемуся материалу среда кристаллизации испытывает наименьшее сопротивление осуществляемому процессу. Структурное несоответствие фаз приводит к дополнительным термодинамическим и кинетическим сопротивлениям, которые проявляются в виде индукционного периода различной продолжительности [5, 10]. Характерным примером крупномасштабного использования затравочных материалов различной природы является производство глинозема и, в частности, выделение гидроксида алюминия из щелочных алюминатных растворов, которое предъявляет исключительно высокие требования к конечной продукции и соответственно затравочным материалам [1, 3]. К сожалению, современная теория массовой кристаллизации не позволяет в полной мере оценить влияние качества и количества затравки на показатели процесса, что сохраняет значение экспериментальных исследований в данном вопросе и их влияние на развитие теоретических представлений.

Наиболее простая и хорошо известная закономерность, определяющая влияние затравки на свойства конечного продукта, получается в предположении постоянства количества частиц в ходе кристаллизации. При равенстве плотностей затравки и продукта получаем

$$m_3 / m_{\Pi} = r^3 K' / R^3 K'' ,$$

где  $m_3$  и  $m_{\Pi}$  – масса затравочных и продукционных кристаллов;  $r$  и  $R$  – соответствующий характерный размер кристаллов;  $K'$  и  $K''$  – соответственно коэффициент формы кристаллов.

Тогда конечный размер продукционных кристаллов

$$R = r (m_{\Pi} K' / m_3 K'')^{1/3} .$$

Такая закономерность является идеальной и может проявляться только в отсутствии гомогенного и гетерогенного зародышеобразования, процессов перекристаллизации частиц и других ростовых механизмов, изменяющих количество частиц. Но это не характерно для условий массовой кристаллизации.

Согласно современным представлениям любым неравновесным системам присуще стремление к переходу в термодинамически предпочтительное состояние не зависимо от того, является оно равновесным или нет, а его достижение определяется кинетическими преимуществами конкурирующих процессов. В процессе массовой кристаллизации достижение термодинамически предпочтительного неравновесного состояния связано с максимумом производства теплоты диссипации и минимумом его изменения во времени согласно принципам неравновесной термодинамики И.Р.Пригожина [8]. Такому состоянию отвечают процессы, протекающие на развитой поверхности твердой фазы, и несоответствие начального состояния системы указанным требованиям приводит к интенсивному зароды-

шеобразованию. При этом проявляются механизмы, нарушающие нормальный рост кристаллов, вызывая их искажение (блочный рост, двойникование, дендритообразование и т.д.), приводящее к гетерогенному зародышеобразованию и даже перекристаллизации с измельчением затравочного материала. В присутствии развитой затравочной поверхности проявляется иная тенденция, связанная со стремлением системы к минимуму поверхностной энергии согласно принципу Кюри – Гиббса, которая выражается в укрупнении частиц и кристаллических индивидов и сопровождается проявлением форм, отвечающих минимуму межфазной энергии. Границей этих тенденций служит величина предельного пересыщения, отнесенного к единице поверхности раздела фаз:

$$[(C - C_0)/S]_{\text{пред}},$$

где  $C$ ,  $C_0$  – соответственно концентрация пересыщенного и равновесного раствора;  $S$  – поверхность раздела фаз.

Тогда условию  $\{(C - C_0)/S - [(C - C_0)/S]_{\text{пред}}\} < 0$  соответствует послойный рост затравки и увеличение геометрического размера частиц, а при  $\{(C - C_0)/S - [(C - C_0)/S]_{\text{пред}}\} > 0$  рост затравки сопровождается перекристаллизацией с измельчением. Так как поверхность затравки с заданным распределением по крупности частиц или воспроизводимым средним медианным диаметром частиц прямо пропорциональна массе затравки, то изменение количества частиц в результате развития рассмотренных механизмов может подчиняться следующей зависимости:

$$\Delta N_1 = K_1 \{(C - C_0)/m_3 - [(C - C_0)/m_3]_{\text{пред}}\}, \quad (1)$$

где  $\Delta N_1$  – совокупное изменение количества частиц полученного продукта;  $K_1$  – коэффициент пропорциональности.

Независимо от рассмотренных ростовых процессов, традиционным источником гетерогенного зародышеобразования является механическое взаимодействие частиц, вероятность которого пропорциональна их концентрации. Эффективное влияние удара на образование устойчивого зародыша определяется закономерностями не вполне упругого столкновения, уменьшение кинетической энергии в ходе которого определяется следующим соотношением [4]:

$$-\Delta W_k = (m_1 m_2 / 2(m_1 + m_2))(v_1 - v_2)^2(1 - k^2), \quad (2)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – массы соударяющихся частиц;  $v_1$  и  $v_2$  – соответственно их скорости;  $k$  – коэффициент восстановления, характеризующий степень упругости столкновения.

Из уравнения (2) видно, что часть механической энергии удара преобразуется во внутреннюю энергию системы и в реальном процессе может затрачиваться на деформацию частиц, включая образование самостоятельных структурных единиц. При этом существенное влияние на последствия удара оказывает степень его упругости, масса частиц и скорость их относительного движения. Таким образом, для частиц затравки одинаковой природы и морфологии в условиях воспроизводимой турбулентности потока наиболее существенным фактором гетерогенного зародышеобразования становится масса частиц и, следовательно, их размер. Для статистически воспроизводимых условий столкновения частиц в процессе массовой кристаллизации величину самозатравливания по этой причине можно принять постоянной и пропорциональной понижению кинетической энергии системы в выражении (2). Вероятность этого события согласно закону формальной кинетики пропорциональна квадрату концентрации частиц [4], что приводит к следующему выражению для увеличения количества частиц в результате механического соударения:

$$\Delta N_2 = K_2(m_3)^2, \quad (3)$$

где  $K_2$  – коэффициент самозатравливания.

С учетом рассмотренных изменений количества частиц, для однотипных условий процесса по его продолжительности и количеству образующего продукта, конечное количество частиц

$$N = N_3 + K_1 \{ (C - C_0) / m_3 - [(C - C_0) / m_3]_{\text{пред}} \} + K_2 (m_3)^2, \quad (4)$$

где  $N_3$  – число частиц, введенных с затравкой,  $N_3 = m_3 / (\rho r^3 K')$ ;  $\rho$  – плотность затравки и кристаллизующегося компонента;  $1 / (\rho r^3 K')$  – ввиду постоянства обозначим через  $K$ .

После дифференцирования выражения (4) по массе затравки

$$(dn / dm_3) = K - K_1 (C - C_0) / (m_3)^2 + 2K_2 m_3. \quad (5)$$

Приравнявая функцию (5) к нулю, находим решение полученного уравнения исключительно в области положительных значений аргумента и положительных значений функции, поскольку все входящие в это уравнение величины обладают физическим смыслом и положительны. Анализ уравнения (5) показывает, что решение находится на пересечении степенной функции  $1 / (m_3)^2$  и секущей ее линейной функции, смещенной по оси ординат на величину  $K / K_1 (C - C_0)$  с угловым коэффициентом  $2K_2 / K_1 (C - C_0)$ . Тем самым существует единственное значение массы затравки, отвечающее минимуму функции (4) по количеству частиц конечного продукта, так как максимум функции не имеет физических ограничений.

Экспериментальное исследование влияния количества затравки на показатели осаждения химических продуктов выполнялось применительно к разложению алюминатных растворов глиноземного производства при переработке нефелинового сырья. В связи с этим составы исходных алюминатных растворов по величине каустического модуля, концентрации  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  были приняты по данным заводской практики переработки кольских нефелиновых концентратов. Разложение алюминатных растворов выполнялось в две стадии.

На первом этапе, продолжительность которого составляла 3 ч, разложение раствора проводилось способом декомпозиции, т.е. самопроизвольного гидролиза алюмината натрия на затравке гидроксида алюминия. Затем проводилась карбонизация алюминатного раствора в течение 6 ч с использованием технического углекислого газа, что обеспечивало получение требуемой степени осаждения гидроксида алюминия. Все опыты проводились при использовании однотипных реакторных систем и при постоянном объеме щелочного алюминатного раствора. Его разложение проводилось при постоянной температуре и скорости вращения перемешивающего устройства (двухлопастной мешалки). В качестве затравки использовали выделенную фракцию  $-60 + 40$  мкм производного гидроксида алюминия, получаемого при переработке кольских нефелиновых концентратов. Контроль состава растворов по содержанию  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  осуществлялся с использованием отраслевых методик. Фракционный состав продуктов разложения выполнялся с использованием метода лазерного микроанализа на приборе Mastersizer-2000.

На рис.1 приведены кинетические кривые разложения алюминатных растворов при введенной затравке гидроксида алюминия 75-175 г/л, что говорит об однотипности наблюдаемых зависимостей и некотором увеличении скорости процесса с ростом концентрации затравки. На рис.2 приведены дифференциальные кривые распределения по крупности частиц осадка в конце процесса для времени разложения 9 ч. Хорошо заметно, что осадки, полученные при концентрации затравочного материала 125 г/л, содержат максимальное количество частиц в диапазоне 80 мкм и минимальное количество пылящих фракций – 40 мкм.

На рисунке также показаны изменения среднего диаметра частиц осадка при разложении алюминатных растворов, который является высокочувствительным показателем ростовых процессов [2].

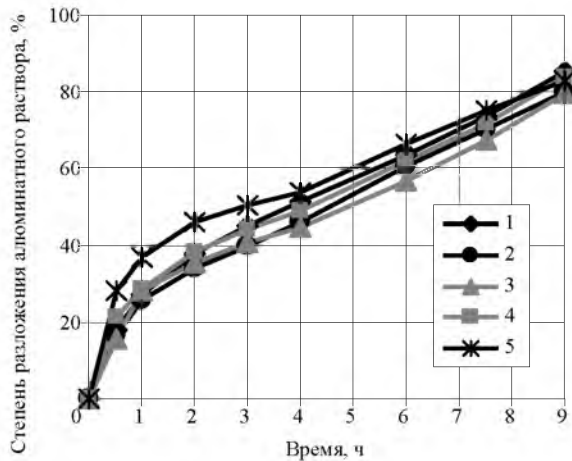


Рис. 1. Кинетика разложения алюминатных растворов по степени осаждения гидроксида алюминия при различном количестве затравки гидроксида алюминия

Концентрация затравочного гидроксида алюминия:  
1 – 75; 2 – 100; 3 – 125; 4 – 150; 5 – 175 г/л

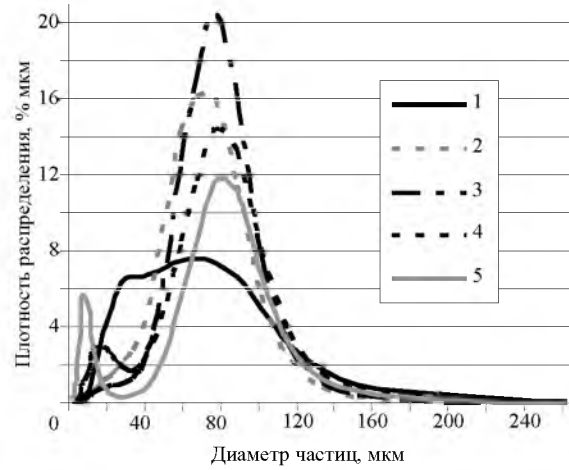


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения по крупности частиц гидроксида алюминия для времени разложения алюминатных растворов 9 ч  
Условные обозначения см. на рис. 1

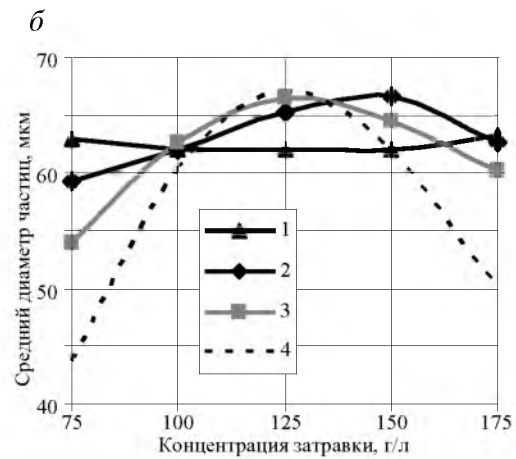
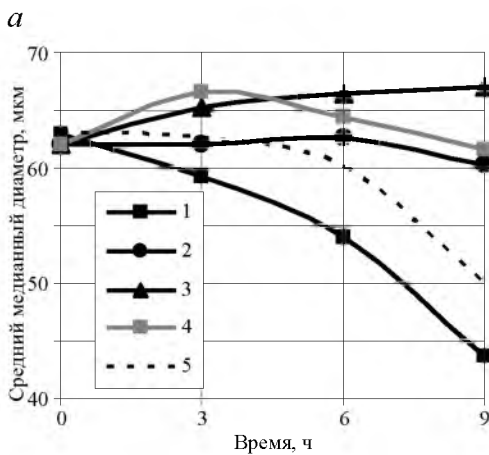


Рис. 3. Зависимость среднего диаметра частиц гидратной пульпы от времени (а) и от концентрации затравки (б):  
а – концентрация затравки, г/л: 1 – 75; 2 – 100; 3 – 125; 4 – 150; 5 – 175; б – продолжительность процесса: 1 – 0 ч (затравка); 2 – 3 ч; 3 – 6 ч; 4 – 9 ч

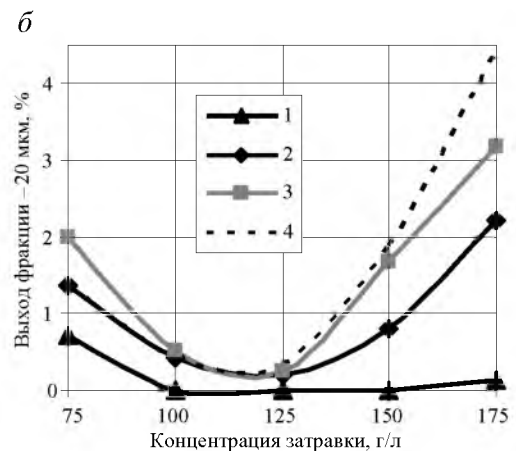
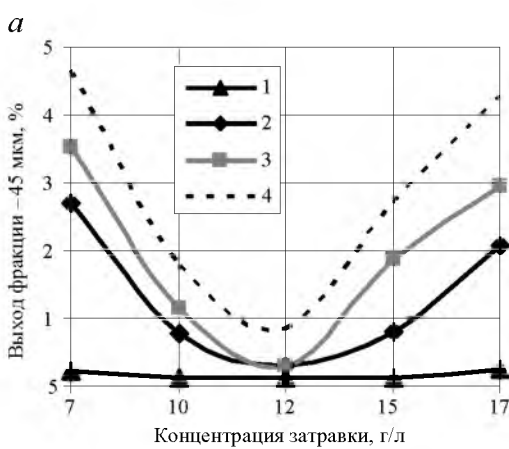


Рис. 4. Выход фракции гидроксида алюминия – 45 мкм (а) и – 20 мкм (б) в зависимости от концентрации затравки для различного времени разложения алюминатных растворов  
1-4 – продолжительность процесса: 1 – 0 ч (затравка); 2 – 3 ч; 3 – 6 ч; 4 – 9 ч

Только при количестве затравки 125 г/л (рис.3, а) наблюдается устойчивый рост частиц гидроксида алюминия во всем временном интервале, а изменение концентрации затравки в пределах 50 г/л в большую и меньшую сторону является существенным фактором уменьшения конечного размера частиц. При этом хорошо заметны отличия в кинетике соответствующих процессов, что позволяет говорить о различии в природе наблюдаемых явлений. Еще ярче эти отличия представлены на рис.3, б, который устанавливает зависимость среднего диаметра частиц от концентрации затравки для различной длительности процесса.

На рис.4 приведены зависимости выхода фракции – 45 мкм и – 20 мкм, которые подтверждают существование единственного значения концентрации затравки, позволяющего обеспечивать ее устойчивый рост и соответственно минимальный выход мелких фракций. При этом наиболее яркая картина наблюдается при оценке показателей по выходу фракции – 40 мкм, хотя и для фракции – 20 мкм сохраняется данная закономерность.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют говорить о существенном влиянии рассмотренных тенденций роста и перекристаллизации с измельчением на формирование фракционного состава продукта массовой кристаллизации в присутствии затравки. При этом теоретически обосновано и экспериментально установлено существование единственного значения количества затравки, которое обеспечивает получение продукта максимальной крупности.

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Государственный контракт № 14.577.21.0127 от 20 октября 2014 г.).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамов В.Я.* Комплексная переработка нефелино-апатитового сырья / В.Я.Абрамов, А.И.Алексеев, Х.А.Бадалянц. М.: Metallurgiya, 1990. 392 с.
2. *Бричкин В.Н.* Влияние калия на растворимость гидроксида алюминия в щелочных алюминатных растворах и их декомпозицию / В.Н.Бричкин, Е.А.Алексеева, Н.В.Николаева, Е.Е.Гордошенко // Записки Горного института. 2012. Т.196. С.113-116.
3. *Бричкин В.Н.* Процессы массовой кристаллизации из растворов в производстве глинозема / В.Н.Бричкин, В.М.Сизяков. Санкт-Петербургский государственный горный институт. СПб, 2005. 134 с.
4. *Жуховицкий А.А.* Физическая химия / А.А.Жуховицкий, Л.А.Шварцман. М.: Metallurgiya, 1976. 543 с.
5. *Зеликман А.И.* Теория гидрOMETALLургических процессов / А.И.Зеликман, Г.М.Вольдман, Л.В.Беляевская. М.: Metallurgiya, 1975. 504 с.
6. *Мейер К.* Физико-химическая кристаллография. М.: Metallurgiya, 1972. 479 с.
7. *Позин М.Е.* Физико-химические основы неорганической технологии / М.Е.Позин, Р.Ю.Зинок. СПб: Химия, 1993. 440 с.
8. *Пригожин И.Р.* Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Иностранная литература, 1960. 127 с.
9. *Трейбус Е.Б.* Кинетика роста и растворения кристаллов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. 248 с.
10. *Хамский Е.В.* Кристаллизация из растворов. Л.: Наука, 1967. 151 с.
11. *Яворский Б.М.* Справочник по физике для инженеров и студентов вузов / Б.М.Яворский, А.А.Детлаф. М.: Наука, 1977. 942 с.

#### REFERENCES

1. *Abramov V.Ya., Alekseev A.I., Badal'yants Kh.A.* Kompleksnaya pererabotka nefelino-apatitovogo syr'ya (*Complex processing of nepheline-apatite materials*). Moscow: Metallurgiya, 1990, p.392.
2. *Brichkin V.N., Alekseeva E.A., Nikolaeva N.V., Gordyushenkov E.E.* Vliyanie kaliya na rastvorimost' gidroksida alyuminiya v shchelochnykh alyuminatnykh rastvorakh i ikh dekompozitsiyu (*Influence of potassium on aluminum hydroxide solvability in solutions and their decomposition*). Zapiski Gornogo instituta. 2012. Vol.196, p.113-116.
3. *Brichkin V.N., Sizyakov V.M.* Protsestry massovoi kristallizatsii iz rastvorov v proizvodstve glinozema (*Processes of mass solution crystallization in alumina production*). Sankt-Peterburgskii gosudarstvennyi gornyi institut. St Petersburg, 2005, p.134.
4. *Zhukhovitskii A.A., Shvartsman L.A.* Fizicheskaya khimiya (*Physical chemistry*). Moscow: Metallurgiya, 1976, p.543.
5. *Zelikman A.I., Vol'dman G.M., Belyaevskaya L.V.* Teoriya gidrometallurgicheskikh protsessov (*Theory of hydro-metallurgical processes*). Moscow: Metallurgiya, 1975, p.504.

6. Meier K. Fiziko-khimicheskaya kristallografiya (*Physical and chemical crystallography*). Moscow: Metallurgiya, 1972, p.479.
7. Pozin M.E., Zinyuk R.Yu. Khimiya Fiziko-khimicheskie osnovy neorganicheskoi tekhnologii (*Physical and chemical basis of inorganic technology*). St Petersburg: Khimiya, 1993, p.440.
8. Prigozhin I.R. Vvedenie v termodinamiku neobratimyykh protsessov (*Introduction to thermodynamics of irreversible processes*). Moscow: Inostrannaya literatura, 1960, p.127.
9. Treivus E.B. Kinetika rosta i rastvoreniya kristallov (*Crystals' growth and dissolution kinetics*). Leningrad: Izd-vo LGU, 1979, p.248.
10. Khamskii E.V. Kristallizatsiya iz rastvorov (*Solution crystallization*). Leningrad: Nauka, 1967, p.151.
11. Yavorskii B.M., Detlaf A.A. Spravochnik po fizike dlya inzhenerov i studentov vuzov (*Physics guidebook for engineers and HEI students*). Moscow: Nauka, 1977, p.942.

---

---

## QUANTITATIVE SEED IMPACT ON MASS CRYSTALLIZATION INDICATORS OF CHEMICAL SEDIMENTS

V.N.BRICHKIN, *Dr. of Engineering Sciences, Professor, kafmetall@mail.ru*

D.A.KREMCHEEVA, *PhD in Engineering Sciences, Assistant Lecturer, kafmetall@mail.ru*  
*National Mineral Resources University (Mining University), St Petersburg, Russia*

V.A.MATVEEV, *Dr. of Engineering Sciences, head of laboratory, matveev@chemy.kolasc.net.ru*  
*The I.V.Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials KSC RAS, Apatitu, Russia*

One of the problems to be solved in the course of exsolution of crystal sediments is to receive products with desired technological properties. Two fundamentally different approaches can be applied for its resolution depending on method of supersaturation and requirements to the crystal sediments quality. In case of high supersaturation growth centers arise spontaneously and their number determines the properties of the final product to a large degree. The crystallization in the metastable region of solutions prevents spontaneous crystal nucleation and an introduction of the seed phase becomes inevitable in this case. The nature of this phase determines the properties of the final product to some extent.

During the real process there are mechanisms that disrupt the normal growth of crystals, causing distortion, leading to heterogeneous nucleation and recrystallization with degradation of seed material even. The line between these trends is the limiting supersaturation value, attributed to the unit of phase interface. In this case the development of appropriate growth mechanisms is proportional to the deviation of the specific supersaturation of the solution from its value limit. The traditional source of heterogeneous nucleation is the mechanical interaction of the particles. The interaction probability is proportional to their concentration. Particles' mass and their size becomes the most significant heterogeneous nucleation factor for seed particles of the same nature and morphology at the conditions of reproducible stream turbulence. Mathematical description of these trends has allowed to establish the dependence of the final particles' size on the seed concentration in the feed pulp and to show the existence of a minimum number of particles of the final product.

Experimental study of the of chemical sediments' properties that depend on the seed amount, was carried out in relation to the breaking-up of aluminate solutions of alumina production. The process of selection of aluminum hydroxide has allowed to establish the amount of the seed aluminum hydroxide, resulting in a product of maximum size, and thus to confirm the theoretical conclusions.

**Key words:** crystallization, metastable region, seed, regularities, chemical sediments, properties, aluminum hydroxide.