УДК 669.712

В.Н.БРИЧКИН, *д-р техн. наук, профессор, kafmetall@mail.ru*
Н.А.НОВИКОВ, *аспирант, kafmetall@mail.ru*
А.А.БЕСЕДИН, *студент, kafmetall@mail.ru*
Е.Е.ГОРДЮШЕНКОВ, *студент, kafmetall@mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный университет

V.N.BRICHKIN, *Dr. in eng. sc., professor, kafmetall@mail.ru*
N.A.NOVIKOV, *post-graduate student, kafmetall@mail.ru*
A.A.BESEDIN, *student, kafmetall@mail.ru*
E.E.GORDJUSHENKOV, *student, kafmetall@mail.ru*
Saint Petersburg State Mining University

ПРОЦЕССЫ КРИСТАЛЛООБРАЗОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ОСАДКОВ

Показана роль термодинамических и кинетических факторов в процессе формирования реальной структуры химических осадков. На примере осаждения гиббсита из алюминатных щелочных растворов установлено значение параллельно протекающих процессов кристаллизации в формировании продукционных (реологических) свойств твердой фазы, образующейся при химическом взаимодействии.

***Ключевые слова*:** кинетика, кристаллизация, формы роста, химические осадки.

PROCESSES OF CHEMICAL DEPOSIT CRYSTALIZATION

The role of thermodynamic and kinetic factors in the formation of the real structure of chemical precipitation. On the example of gibbsite precipitation from alkaline aluminate solutions is set to take place in parallel crystallization processes in the formation of production (rheological) properties of the solid phase formed during the chemical interaction is presented.

***Key words*:** kinetics, crystallization, growth form, chemical deposit.

Формирование оптимальной структуры поликристаллических осадков, безусловно, относится к одной из важнейших задач химико-металлургической технологии, так как именно на этапе выделения твердой фазы из раствора (или расплава) закладываются ее продукционные и технологические свойства, позволяющие эффективно использовать или перерабатывать полученный продукт. При кристаллизации из растворов зачастую требуется обеспечить химическую однородность и чистоту осадка, коррозионную устойчивость или химическую активность, оптимальные физико-механические характеристики, такие как низкая слеживаемость и пыление, высокая технологичность в отношении отделения и промывки твердой фазы, сушки и обжига, транспорта и хранения, ряда других операций. Во многих случаях находятся приемлемые технические решения для достижения поставленных целей. Наиболее трудно решаются поставленные задачи в отношении химических осадков, т.е. малорастворимых продуктов химических реакций, характерных для гидрометаллургии цветных металлов. Все сказанное в полной мере относится к задачам, решаемым при осаждении гидроксида алюминия из растворов в производстве глинозема. Особенно эти вопросы актуальны в последнее время в связи с повышенными требованиями к качеству глинозема при использовании алюминиевых электролизеров, оборудованных системой автоматизированного

питания глиноземом. В то же время интерес к разработке фундаментальных основ кристаллизации гидроксида алюминия и подходов направленного формирования его кристаллофизических свойств имеет достаточно давнюю историю [1]. Одно из наиболее обстоятельных исследований по морфологии гиббсита приведено в работе [2]. Последние десятилетия заметный интерес к механизму кристаллизации гидроксида алюминия связан с изучением процессов агломерации дисперсных частиц, что имеет большое практическое значение для улучшения производственных показателей. Несмотря на высокую степень изученности массовой кристаллизации из растворов, существует известная неопределенность, связанная с выбором режима для получения продукции с заданными кристаллофизическими свойствами, из-за сложности и многофакторности процессов, сопровождающих химическое осаждение в реальных технологических условиях. С учетом общности законов кристаллизации, действующих в природных и искусственных системах, часть ответов на поставленные вопросы может быть получена на основе известных закономерностей ростовой кристаллографии. В соответствии с принципом Кюри и условием равновесия Гиббса состояние энергетического минимума для равновесного многогранника определяется выражением

$$\sum \sigma_i S_i = \min; \; V = \text{const},$$

где σ_i – удельная свободная поверхностная энергия границы фаз; S_i – величина поверхности i-й грани; V – объем кристалла.

Следовательно, из всех возможных кристаллических форм равновесной и наиболее вероятной является та, которая обладает наименьшей свободной или межфазной энергией. По теореме Вульфа, чем выше поверхностная энергия, тем меньше площадь грани. Вследствие этого исчезают неустойчивые грани, а стабильные увеличиваются в размерах, и в конечной стадии роста кристалла сохраняются грани с наименьшей скоростью роста. Большинство форм макроскопических кристаллов, проявляющихся в результате кристаллизации, не являются равновесными, и в реальных условиях скорости роста различных граней не пропорциональны поверхностным энергиям. В этом смысле принцип Гиббса – Кюри – Вульфа к формам роста неприменим, так как помимо полиэдрических реальные кристаллы имеют все возможные иные формы роста, характеризующиеся завышенной поверхностной энергией. При этом общее условие термодинамически предпочтительного неравновесного состояния системы, соответствующее экстремальности производства теплоты диссипации и минимуму ее изменения во времени, может быть записано в виде [3]

$$\left|\frac{dQ}{d\tau}\right| = \left|\frac{AjdS}{d\tau}\right| = \min,$$

где Q – теплота рассеяния; τ – время; A – химическое сродство; j – удельная скорость роста или растворения (поток); S – поверхность кристаллической фазы.

Отсюда видно, что при росте и растворении кристалл как бы стремится поддержать общее производство теплоты рассеяния (диссипации), приобретая форму, максимально препятствующую его изменению во времени. При этом проявляется внутрен-

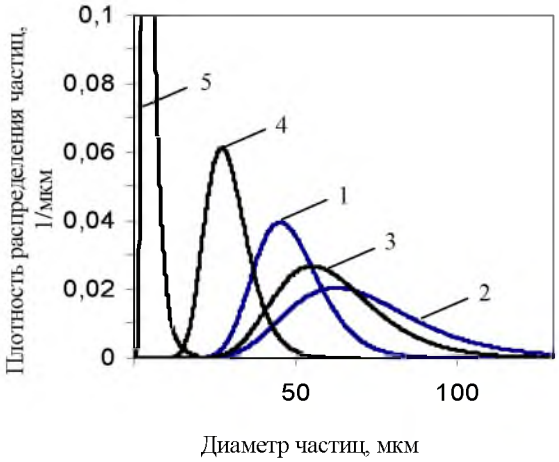


Рис.1. Плотность распределения по крупности осадков гидроксида алюминия, полученных осаждением на затравке из алюминатных растворов

1 – затравочный гидрат (узкая фракция); 2 – широкая фракция затравочного (байеровского) гиббсита; 3 – продукт осаждения на байеровской затравке; 4 – осадок на карбонизационной затравке; 5 – осадок на затравке

няя противоречивость неравновесной системы, стремящейся максимально быстро перейти в состояние равновесия и в то же время сохранить состояние с прежним производством теплоты. Один из наиболее распространенных путей перехода неравновесной системы в такое состояние заключается в реализации механизмов, увеличивающих дисперсность кристаллической фазы и соответственно ее поверхность. На рис.1 приведены результаты дисперсионного анализа затравочного гидроксида алюминия и продуктов декомпозиции, выполненной в однотипных условиях. При использовании затравки различной природы и фракционного состава, в зависимости от кинетической предпочтительности процесса, система переходит в неравновесное стационарное состояние различными путями, формирующими адекватную структуру осадка. Наиболее распространенные примеры перехода твердой фазы в дисперсное состояние связаны с преимущественным развитием механизмов гомогенного и гетерогенного зародышеобразования и хорошо известны из практики химического осаждения. При невозможности реализации подобных процессов отклик системы на неравновесные условия связан с развитием механизмов реального кристаллообразования. С ними связано изменение гранных форм, неполногранный и дендритный рост, расщепление и двойникование, эпитаксиальный и блочный рост, выклинивание и др. На рис.2 приведены изображения кристаллов гиббсита, образующихся в различных условиях декомпозиции алюминатных растворов [2]. Еще более глубокие изменения кристаллических индивидов возможны в процессе карбонизации алюминатных растворов, включая образование сферолитов различной структуры [4].

Оценить вклад каждого из механизмов в формирование структуры конечного продукта можно исходя из принципа независимости параллельных процессов, а следовательно, и независимости их скорости с учетом распространенного описания кинетики осаждения гидроксида алюминия уравнением вида

$$-dC/d\tau = K(C - C_р)^2, \qquad (1)$$

где C, $C_р$ – концентрация Al_2O_3 в пересыщенном и равновесном растворе; τ – время; K – константа скорости реакции, являющаяся в общем случае функцией конкретного механизма процесса.

После интегрирования (1) при начальных условиях ($\tau = 0$ и $C = C_0$) запишем уравнение в виде

$$(C_0 - C) = K\tau(C_0 - C_р)(C - C_р). \qquad (2)$$

Осуществляя процесс по ряду параллельных механизмов, подчиняющихся кинетическому уравнению (1), получим уравнение

$$-dC/d\tau = -dC_1/d\tau - dC_2/d\tau \ldots -dC_i/d\tau =$$
$$= K_1(C - C_р)^2 + K_2(C - C_р)^2 + \ldots + K_i(C - C_р)^2. \qquad (3)$$

После подстановки C из уравнения (2) в кинетическое уравнение понижения концентрации по первому и последующим параллельным процессам имеем

$$-\frac{dC_1}{d\tau} = K_1\left[\frac{1 + K\tau(C_0 - C_\delta)}{C_0 + K\tau(C_0 - C_\delta)} - C_\delta\right]^2. \qquad (4)$$

Учитывая постоянство множителя в уравнении (4), справедливы следующие соотношения:

$$dC_1/dC_2 = K_1/K_2;$$

$$dC_1/dC_3 = K_1/K_3;\ dC_1/dC_i = K_1/K_i. \qquad (5)$$

После интегрирования уравнений (5) от C_0 до C_1, C_2, C_3, … C_i получим

$$(C_0 - C_1)/(C_0 - C_2) = K_1/K_2;$$

$$(C_0 - C_1)/(C_0 - C_3) = K_1/K_3;$$

$$(C_0 - C_1)/(C_0 - C_i) = K_1/K_i. \qquad (6)$$

Поделив левые части уравнений (6) на $C_0 - C_р$, перейдем к относительным величинам, выражающим степень протекания процесса по каждому из механизмов. Тогда доля продуктов (α_i), образовавшихся по одному из параллельных механизмов, при условии $\alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_i = n$

$$\alpha_i = nK_i/(K_1 + K_2 + \ldots + K_i), \qquad (7)$$

где n – суммарная степень завершения процесса к данному моменту времени.

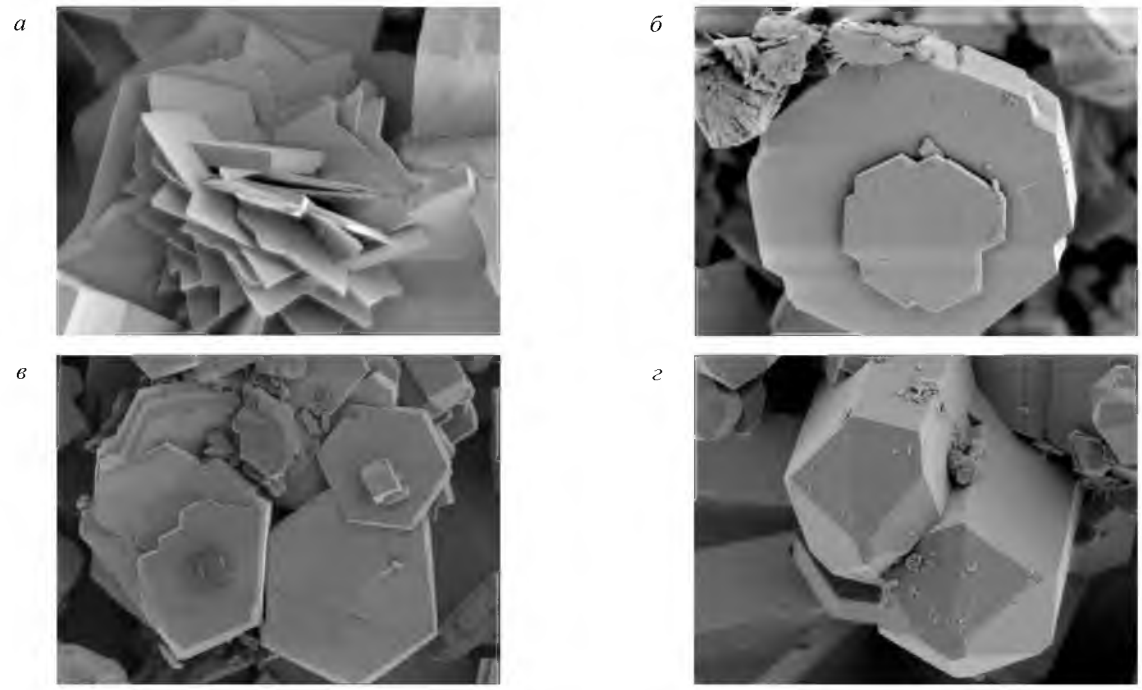


Рис.2. Формы роста кристаллов гиббсита, образующихся при осаждении из алюминатных растворов [2]: *а* – сложный агрегат, образованный путем расщепления в плоскости симметрии гиббсита пластинчатых двойников по {110}; *б* – автоэпитаксия двойника гиббсита; *с* – сложный расщепленный относительно оси симметрии кристалл гиббсита, образованный при участии процессов двойникования и эпитаксии; *г* – двойник гиббсита по {100}

Таким образом, наблюдается закономерное влияние неравновесных условий кристаллизации гиббсита на его продукционные свойства посредством механизмов, преимущественно реализуемых в данных условиях, а доля участия конкретного механизма определяется его кинетическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бричкин В.Н.* Рост и морфология технического гидроксида алюминия / В.Н.Бричкин, Е.В.Сизякова // Цветные металлы. 2006. № 9. С.62-65.

2. *Кузнецов С.И.* Характер роста кристаллов гидраргиллита в процессе декомпозиции алюминатных растворов // Цветные металлы. 1956. № 11. С.59-63.

3. *Трейвус Е.Б.* Кинетика роста и растворения кристаллов. Л.: Изд-во ЛГУ,1979. 248 с.

4. *Sweegers C.* Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions / C.Sweegers, H.C. de Coninck, H.Meekes and other // Journal of Crystal Growth. 2001. V.233. P.567-582.

REFERENCES

1. *Brichkin V.N., Sizyakova E.V.* Growth and Morphology of technical aluminum hydroxide // Non-Ferrous Metals. 2006. N 9. P.62-65.

2. *Kuznetsov S.I.* Nature of crystal growth hydrargillite during decomposition of aluminate solutions // Non-Ferrous Metals. 1956. N 11. P.59-63.

3. *Treyvus E.B.* Kinetics of growth and dissolution of crystals. Leningrad University Publishers. 1979. 248 p.

4. *Sweegers C.* Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions / C.Sweegers, H.C. de Coninck, H.Meekes and other // Journal of Crystal Growth. 2001. V.233. P.567-582.