УДК 669.712

В.Н.БРИЧКИН, *д-р техн. наук, профессор, (812) 328-84-59*
Н.А.НОВИКОВ, *аспирант, (812) 328-84-59*
В.В.РАДЬКО, *аспирант, (812) 328-84-59*
В.В.ВАСИЛЬЕВ, *аспирант, (812) 328-84-59*
Санкт-Петербургский государственный горный университет

V.N.BRICHKIN, *Dr. in eng. sc., professor, (812) 328-84-59*
N.A.NOVIKOV, *post-graduate student, (812) 328-84-59*
V.V.RADKO, *post-graduate student, (812) 328-84-59*
V.V.VASILYEV, *post-graduate student, (812) 328-84-59*
Saint Petersburg State Mining University

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ РАСТВОРОВ НА КИНЕТИКУ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Представлены материалы экспериментального исследования, устанавливающего зависимость кинетики массовой кристаллизации гидроксида алюминия от степени метастабильности щелочных алюминатных растворов. Показано, что изменение уровня метастабильности среды кристаллизации имеет отставание во времени от изменения параметров состояния физико-химической системы. Предложено теоретическое обоснование перехода системы от одного уровня метастабильного состояния к другому в связи с временными ограничениями изменения структуры лабильных растворов.

***Ключевые слова*:** кинетика, осаждение, гидроксид алюминия, метастабильность.

THE EFFECT OF DEGREE OF METASTABLE SOLUTIONS ON MASS CRYSTALLIZATION KINETICS

The materials of the pilot study, which establishes the dependence of the kinetics of mass crystallization of aluminum hydroxide on the extent of metastable alkaline aluminate solutions. Shown that changes in the level of metastability of the environment of crystallization is the lag in time from changes in state parameters of physico-chemical system. The theoretical a justification of the transition from one level of the metastable state to another due to time constraints, changing the structure of unstable solutions.

***Key words*:** kinetics, precipitation, aluminum hydroxide, metastability.

Метастабильное состояние физико-химических систем является весьма распространенным явлением, которое достаточно широко используется на практике. Особую роль это состояние играет при осаждении кристаллических продуктов на затравке, что делает возможным получение продуктов с заданными свойствами. Внешним проявлением и характерным признаком метастабильной устойчивости системы является наличие индукционного или латентного периода неопределенной длительности. При этом процессы, протекающие в индукционном периоде, не сопровождаются заметными изменениями состава среды кристаллизации и, как правило, скрыты от непосредственного наблюдения при использовании традиционных методов анализа. Несмотря на внешнее разнообразие процессов, имеющих индукционный период кристаллизации, всех их объединяет единая термодинамическая основа, заключающаяся в необходимости совершения дополнительной работы, связанной с образованием поверхности раздела фаз [3].

В меньшей степени, чем термодинамические аспекты, разработаны вопросы кинетики метастабильных систем из-за низкой доступности протекающих в них процессов для экспериментального исследования. Физико-химическая природа индукционного периода позволяет использовать этот параметр в качестве одной из немногих характеристик латентного периода, доступных для лабораторного наблюдения. Наиболее хорошо экспериментально полученные результаты описываются зависимостью индукционного периода от условий кристаллизации по уравнению М.Л.Чепелевецкого, представляющего аналитическое развитие теории флуктуаций М.Фольмера [2, 3].

В практическом смысле чаще приходится иметь дело с последствиями проявления этих закономерностей, чем с их непосредственным наблюдением и исследованием. Характерным примером процессов, зависящих от условий метастабильного существования технологических систем, является получение глинозема щелочными способами. В производственной практике это обеспечивает возможность снижения потерь полезных компонентов с отвальными продуктами и селективного осаждения на затравках индивидуальных фаз, среди которых необходимо отметить гидроалюмосиликаты щелочных и щелочно-земельных металлов, гидроксид алюминия, оксалат натрия и ряд других соединений, присутствующих в алюминатном растворе в метастабильном состоянии.

Преодоление термодинамического сопротивления системы для осаждения компонента раствора в виде самостоятельной фазы производится с использованием хорошо отработанного приема введения затравки, основанного на исключении затрат работы кристаллообразующей среды на образование новой поверхности. Проявлению кинетических факторов метастабильности в этом случае не придается значение. В то же время современная теория алюминатных растворов исходит из факта стадийности процессов, протекающих при осаждении из раствора гидроксида алюминия [1, 2]. Очевидно, что процессы, сопровождающие эти изменения, должны подчиняться закономерностям химической кинетики и при относительно низкой концентрации кластеров и ассоциатов могут быть значительно растянуты во времени. Таким образом, вполне вероятно запаздывание, связанное с образованием равновесной структуры и состава метастабильной системы относительно физико-химических условий ее существования по кинетическим причинам. Влияние этого запаздывания на показатели процесса осаждения гидроксида алюминия незаметно и при неразвитости кинетики метастабильного состояния подлежит в первую очередь экспериментальной оценке.

Проведенные нами экспериментальные исследования выполнялись применительно к условиям производства глинозема способом Байера. При этом в лабораторном масштабе моделировался не только процесс разложения алюминатных растворов, но и условия состояния физико-химической системы, отвечающие предшествующей технологической операции, – сгущению красных шламов. Последний этап в отличие от декомпозиции проводится при более высокой температуре [1]. В связи с этим растворы, подготовленные к разложению, подвергались нагреву и выдержке при температуре 100 °С в течение 2 ч. Затем интенсивно охлаждались до температуры декомпозиции и выдерживались при этой температуре установленное время, а с момента введения затравки начиналось кинетическое исследование разложения алюминатных растворов. Таким образом, возникала возможность оценки влияния кинетических факторов предшествующих процессов на показатели осаждения гидроксида алюминия. Все опыты проводились в однотипных условиях, что позволяет делать корректную оценку влияния изменяемых факторов, к которым кроме продолжительности выдержки раствора без затравки также относится состав примесей в растворе, обусловленный использованием различных исходных материалов. На рис.1 приведена зависимость степени разложения алюминатных растворов, приготовленных путем щелочного растворения продукционного гидроксида алюминия, от длительно-

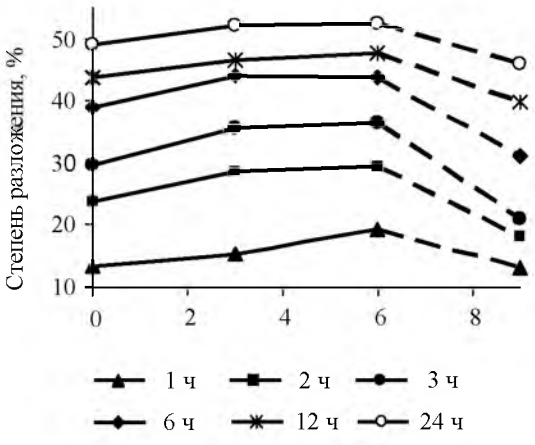


Рис.1. Зависимость степени разложения алюминатных растворов, приготовленных растворением продукционного гидроксида алюминия, от длительности предварительной выдержки и времени декомпозиции

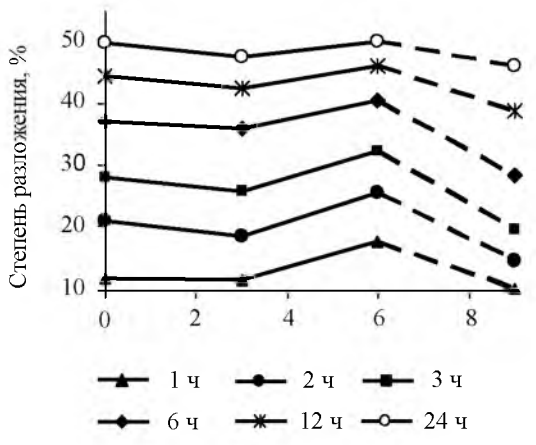


Рис.2. Зависимость степени разложения алюминатных растворов, приготовленных на основе заводских материалов, от операции декомпозиции

сти предварительной выдержки. На рис.2 приведена аналогичная зависимость для растворов, синтезированных с использованием заводского алюминатного раствора, от операции декомпозиции, а на рис.3 эта зависимость получена для растворов, приготовленных путем щелочного растворения гранулированного металлического алюминия марки Ч.

Полученные результаты наглядно иллюстрируют влияние продолжительности предварительной выдержки на показатели процесса декомпозиции растворов. Необходимо отметить, что для сравнения на рис.1 и 2 приведены данные о разложении растворов, не подвергнутых предварительному нагреву до температуры 100 °С. Более того, в соответствии с известной отраслевой методикой приготовление алюминатных растворов производится в области термодинамически устойчивых составов, обеспечивающих возможность длительного хранения растворов при температуре лаборатории.

Следовательно, показатели, отнесенные к использованию таких материалов, можно расценивать, как результаты, отвечающие длительной (бесконечно большой) выдержке растворов при температуре значительно ниже принятой при выделении гидроксида алюминия на затравке. Именно поэтому линия, соединяющая точки, отвечающие предварительной выдержке длительностью 6 ч с последующими по времени, выделена пунктиром как отнесенная к неопределенной длительности этого события и продолжительному нахождению таких растворов в переохлажденном состоянии по отношению к условиям декомпозиции. При этом можно отметить существенное отставание показателей разложения растворов, подготовленных по данной методике, по сравнению с

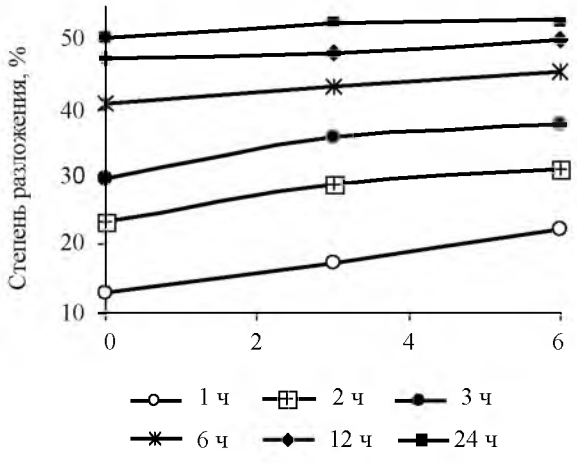


Рис.3. Зависимость степени разложения алюминатных растворов, приготовленных методом щелочного растворения металлического алюминия

растворами, прошедшими предварительный нагрев. В этом смысле для достижения повышенных технологических показателей реальные заводские условия более благоприятны по сравнению с лабораторными. Понятно, что здесь оценивается лишь один фактор из тех, которые могут быть существенными на производстве.

Таким образом, приведенные материалы достаточно убедительно иллюстрируют временную ограниченность перехода системы от одного уровня метастабильности системы к другому и влияние связанных с этим структурных изменений кристаллообразующей среды на показатели последующих процессов. Заметный интерес представляет оценка влияния комплекса примесей, переходящих в раствор, на кинетику процессов скрытого периода кристаллизации. При этом достаточно хорошо известно влияние комплексообразующего взаимодействия кремнезема, растворенного в щелочных алюминатных растворах, на его метастабильную устойчивость [1].

В выполненной экспериментальной работе использовался подход рейтинговой оценки влияния примесей, накопление которых в растворе связано с особенностями методики их приготовления и используемыми при этом материалами. По этому показателю представленные материалы могут быть выстроены в порядке возрастания количества примесей: растворы из металлического алюминия и каустика (рис.3); растворы из продукционного гидроксида и каустика (см. рис.1); растворы из заводских оборотов и продукционного гидроксида (рис.2).

Анализ представленных материалов обращает внимание на минимальную стойкость наиболее чистых растворов (см. рис.1), которые к концу предварительной выдержки длительностью 6 ч самопроизвольно разлагаются на 11 %, тем самым значительно опережая разложение растворов с большим содержанием примесей. Только наличием примесей можно объяснить и другие кинетические особенности декомпозиции растворов (рис.1-3).

Таким образом, можно констатировать экспериментально установленный факт влияния кинетики процессов индукционного периода, протекающих в метастабильных системах, на показатели последующих взаимодействий, что необходимо учитывать в практике последовательно реализуемых технологических операций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамов В.Я.* Физико-химические основы комплексной переработки алюминиевого сырья (щелочным способом) / В.Я.Абрамов, Г.Д.Стельменова, И.В.Николаев. М.: Металлургия, 1985. 288 с.

2. *Бричкин В.Н.* Элементарные процессы при осаждении гидроксида алюминия / В.Н.Бричкин, А.В.Цыбизов // Записки Горного института. 2006. Т.169. С.84-88.

3. *Мейер К.* Физико-химическая кристаллография. М.: Металлургия, 1972. 480 с.

REFERENCES

1. *Abramov V.Y.*, *Stelmenova G.*D., *Nikolaev I.*V. Physic-chemical basis of complex processing of aluminum raw materials (alkali method). Moscow: Metallurgiya, 1985. 288 p

2. *Brichkin V.N.*, *Tsybizov A.*V. Elementary processes during the precipitayion of aluminum hydroxide // Notes of the Mining Institute. 2006.V.169. P.84-88.

3. *Meyer K.* Physicochemical Crystallography. Moscow: Metallurgiya, 1972. 480 p.