УДК 669.712

В.Н.БРИЧКИН, А.В.ЦЫБИЗОВ
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)
Р.С.ГОРДЕЕВ
АО ВАМИ, Санкт-Петербург

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОСАДКОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРИ УЧАСТИИ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Изложены материалы, поясняющие механизм пространственной дифференциации состава раствора при участии газовой фазы и его роль в создании неравновесных условий, обеспечивающих перекристаллизацию твердых продуктов. Представлены расчеты равновесия в ряде систем глиноземного производства. Установлены показатели неравновесности растворов и их зависимость от ведущих технологических параметров процесса.

The materials illustrating the mechanical of spatial differentiation of structure of solution with the participation of gas phase and its role in creation of non-equilibrium conditions, solid products, ensuring crystalline modification are set up. The calculations of equilibrium in system of alumina production are presented in this work. The parameters of nonequilibrium state of solutions and their relation to carrying on technological parameters of process are established.

Производство глинозема в своей практике широко использует процессы массовой кристаллизации из растворов, приводящие к накоплению полупродуктов и получению конечных продуктов. Их свойства с позиций последующей переработки определяются условиями осаждения и подчиняются основным законам кристаллизации и реального кристаллообразования. Классические представления о механизме массовой кристаллизации, как известно, представляют собой ряд основных этапов, включающих индукционный период, собственно кристаллообразование и перекристаллизацию [4]. Перекристаллизация происходит, когда осадок находится в контакте с раствором, благодаря динамическому равновесию между жидкой и твердой фазами как в пересыщенных, так и в насыщенных растворах. В результате перекристаллизации изменяется гранулометрический состав осадка. Осадки становятся более крупными и однородными. При наличии примесей за счет перекристаллизации происходит гомогенизация их распределения по всему объему кристаллов в соответствии с равновесным коэффициентом распределения данной примеси. Понятно, что все этапы, включая завершающий, обеспечивают формирование конечных свойств кристаллической фазы, но применительно к глиноземному производству вклад перекристаллизации в получение твердых продуктов практически неоценен [1, 9].

Одно из объяснений перекристаллизации связано с зависимостью упругости паров над кристаллами разных размеров, которое применительно к растворам описывается уравнением Освальда. Согласно этой зависимости мельчайшие частицы растворяются потому, что по отношению к ним раствор оказывается ненасыщенным. Крупные кристаллы растут, так как растворение мелких частиц приводит к временному пересыщению по отношению к крупным кристаллам. Впоследствии было показано, что для зерен, размеры которых превышают 10 мкм, различие поверхностной энергии и растворимости фактически отсутствует и, следовательно, отсутствует неравновесность системы, обеспечивающая растворение и рост кристаллической фазы.

Другим фактором, влияющим на характер перераспределения вещества, является

степень дефектности зерен. Вследствие этого неоднородные кристаллы имеют преимущество в скорости роста перед однородными [7]. При более или менее одинаковой степени дефектности зерен перекристаллизация, скорее всего, будет определяться различием скоростей роста и растворения частиц неодинакового размера, т.е. для процесса перекристаллизации с укрупнением агрегатов или индивидов одинаковой однородности с размером более 10 мкм определяющим фактором оказывается разная скорость роста и растворения зерен с разной кривизной поверхности, а не различие в поверхностных энергиях и дефектности кристаллов [5]. В этом случае необходимым условием становится колебание какого-либо фактора, определяющего динамику процесса, т.е. изменение растворимости относительно точки равновесного состава.

В заводской практике глиноземного производства применение температурных и концентрационных колебаний для потоков больших объемов трудноосуществимо, поэтому воспользоваться ими для рекристаллизации осадков невозможно. Более реальным является изменение химического состава среды кристаллизации на основе обратимых химических взаимодействий. В работе [3] изменение химического состава раствора при гидротермальной кристаллизации достигалось за счет высокотемпературного гидролиза солей и последующей пространственной дифференциации газообразного компонента в объеме автоклава, что обеспечивало перепад кислотности среды до трех единиц pH. Применительно к углекислой обработке нефелиновых шламов нами была экспериментально установлена перекристаллизация $CaCO_3$ как продукта взаимодействия ортосиликата кальция ($2CaO{\cdot}SiO_2$) с углекислым газом [9].

Механизм пространственной дифференциации состава раствора в условиях интенсивного перемешивания, по нашему мнению, может быть обеспечен за счет введения реагента с газовой фазой. Более высокий коэффициент диффузии в газовой фазе обуславливает на ее границе со стороны жидкой фазы состав раствора, близкий к равновесному, в то время как состав в объеме раствора определяется концентрацией реагента над его поверхностью [4]. Таким образом, возникает механизм пленочной дифференциации состава, что создает условия для различной растворимости твердой фазы при обогащении раствора реагентом и в отсутствии вводимой газовой фазы. Тем самым обеспечиваются условия роста и растворения твердой фазы, стремящейся к минимуму поверхностной энергии и укрупнению частиц.

При гидрохимической обработке нефелинового шлама углекислым газом ввиду пассивации поверхности $2CaO{\cdot}SiO_2$ карбонатом кальция возникает многокомпонентная система, близкая по составу к $CaO - H_2O - CO_2$ [10]. Растворимость в ней $CaCO_3$ зависит от кислотности среды и определяется условиями равновесия следующих процессов:

$$CO_{2,ã} = \tilde{N}\hat{I}_{2,æ},\ K_1 = \frac{[CO_2]_æ}{Ð_{\tilde{N}\hat{I}_2}} = 3{,}95\cdot10^{-2}; \quad (1)$$

$$\tilde{N}\hat{I}_2 + \acute{I}_2\hat{I} = \acute{I}_2\tilde{N}\hat{I}_3,\ K_2 = \frac{[\acute{I}_2\tilde{N}\hat{I}_3]}{[\tilde{N}\hat{I}_2]} = 3{,}35; \quad (2)$$

$$\acute{I}_2\tilde{N}\hat{I}_3 = \acute{I}^+ + \acute{I}\tilde{N}\hat{I}_3^-,$$
$$K_3 = \frac{[HCO_3^-][\acute{I}^+]}{[H_2CO_3]} = 4{,}2\cdot10^{-7}; \quad (3)$$

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-},$$
$$K_4 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4{,}8\cdot10^{-11}; \quad (4)$$

$$H_2O = H^+ + OH^-,\ K_\omega = [H^+][OH^-]; \quad (5)$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3,$$
$$ÏÐ_1 = L_{Ca}\cdot[CO_3^{2-}] = 4{,}4\cdot10^{-9}; \quad (6)$$

$$Ca^{2+} + H_2O = CaO\acute{I}^+ + H^+,$$
$$K_5 = \frac{[CaO\acute{I}^+][H^+]}{[Ca^{2+}]} = 1{,}7\cdot10^{-13}. \quad (7)$$

Дополнительные условия, связанные с установлением равновесия, отражают мате-

риальный баланс кальция и углерода, а также баланс зарядов:

$$L_{Ca} = [Ca^{2+}] + [CaOH^{+}]; \quad (8)$$

$$[CO_{2,æ}] = [CO_2] + [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]; \quad (9)$$

$$2[Ca^{2+}] + [CaOH^{+}] + [H^{+}] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-]. \quad (10)$$

Совместное решение уравнений (1-10) позволяет установить зависимость растворимости кальция от парциального давления CO_2 в газовой фазе и кислотности среды. Результаты расчетов следующее:

pH	P_{CO_2}, кПа	$[Ca^{2+}]$, моль/л
6,0	115,3	$6{,}77\cdot10^{-3}$
7,0	9,4	$3{,}5\cdot10^{-3}$
8,0	2,46	$9{,}7\cdot10^{-4}$
9,0	1,08	$2{,}24\cdot10^{-4}$
10,0	$1{,}77\cdot10^{-1}$	$1{,}93\cdot10^{-4}$
11,0	$2{,}6\cdot10^{-2}$	$5{,}05\cdot10^{-4}$
12,0	$2{,}1\cdot10^{-3}$	$4{,}6\cdot10^{-3}$

Так как в исследуемой области составов $[CaOH^+] << [Ca^{2+}]$, то концентрации катионов $CaOH^+$ не являются определяющими. Из полученных результатов видно, что раствор, равновесный с газовой фазой промышленных составов (около 10 % CO_2), имеет концентрацию Ca^{2+}, превышающую в 18 раз ее величину при стационарном значении pH ≈ 10 в ходе карбонизации [9, 10]. Следовательно, на границе раствора с газовой фазой и в объеме пульпы возникают значительные отличия в растворимости $CaCO_3$, что делает термодинамически возможным его перекристаллизацию.

Для производства глинозема также практический интерес представляет изменение кристаллофизических свойств гидроксида алюминия за счет перекристаллизации в условиях пленочной дифференциации состава раствора. При этом кроме термодинамической вероятности процесса необходима наибольшая скорость отдельных стадий. Как известно, интенсивность в зародыше определяется коэффициентом пересыщения $\gamma = C/C_0$, а скорость роста – абсолютным пересыщением $S = C - C_0$, где C – концентрация пересыщенного раствора; C_0 – равновесная концентрация [2, 4]. В условиях пространственной дифференциации, с учетом кристаллизации в объеме среды, C_0 отвечает равновесной растворимости твердой фазы, равновесной с атмосферой воздуха, а C – равновесной растворимости в пленке раствора на контакте с газовой фазой. Таким образом, задача термодинамического анализа в данном случае заключается в выборе оптимального состава среды кристаллизации с учетом технологических особенностей глиноземного производства.

Для системы $Al_2O_3 - H_2O - CO_2$ в области устойчивого существования гиббсита равновесие с жидкой и газовой фазами определяется условиями (1-5), которые должны быть дополнены равновесием Al_2O_3 с жидкой фазой при его растворении по типу кислоты:

$$Al(OH)_3 + 2H_2O = H_3O^+ + Al(OH)_4^-, \quad (11)$$

$$ÏÐ_2 = [Al(OH)_4^-][H^+] = 3{,}7\cdot10^{-15},$$

и по типу основания [9]:

$$Al(OH)_3 = Al^{3+} + 3OH^-, \; ÏÐ_3 = [Al^{3+}][OH^-]^3 = 5{,}7\cdot10^{-32}. \quad (12)$$

Растворимость алюминия в этом случае

$$L_{Al} = [Al^{3+}] + [Al(OH)_4^-] = \frac{ÏÐ_3[H^+]^3}{K_\omega^3} + \frac{ÏÐ_2}{[H^+]}, \quad (13)$$

а равновесная концентрация водородных ионов может быть рассчитана из уравнений (1-5, 9, 11, 12) с учетом баланса зарядов:

$$3[Al^{3+}] + [H^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] + [Al(OH)_4^-]. \quad (14)$$

Абсолютное пересыщение системы $Al_2O_3 - H_2O - CO_2$ по алюминию находится по разности растворимостей при заданном давлении CO_2 в подаваемой газовой смеси и давлением CO_2 над раствором, близким к давлению атмосферного воздуха. Соответственно рассчитывается и коэффициент пересыщения (табл.1).

Таблица 1

Равновесие и устойчивость системы $Al_2O_3 – H_2O – CO_2$ в условиях пространственной дифференциации

Равновесное давление CO_2 в газовой фазе P_{CO_2}, кПа	Показатели равновесных растворов и их пересыщения			
	pH	Растворимость алюминия L_{Al}, моль/л	Абсолютное пересыщение раствора S_{Al}, моль/л*	Коэффициент пересыщения γ_{Al}
$4{,}5\cdot10^{-2}$	5,75	$3{,}24\cdot10^{-7}$	0,0	1,0
2,51	5,2	$1{,}43\cdot10^{-5}$	$1{,}40\cdot10^{-5}$	44,1
14,32	5,0	$5{,}70\cdot10^{-5}$	$5{,}67\cdot10^{-5}$	175,9
86,50	4,8	$2{,}27\cdot10^{-4}$	$2{,}27\cdot10^{-4}$	700,6
214,4	4,7	-	-	-

* При $P_{CO_2} = 4{,}5\cdot10^{-2}$ кПа

Так как более высокий уровень концентраций создает предпосылки для больших скоростей химического взаимодействия, то нами была проведена оценка устойчивости рассматриваемой системы при кислотности, обеспечивающей согласно (13) повышенную растворимость алюминия. С добавлением к системе $Al_2O_3 – H_2O – CO_2$ сильной кислоты H_nA, уравнение электронейтральности растворов (14) должно быть дополнено количеством зарядов, вводимых с анионом:

$$3[Al^{3+}] + [H^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + \\ + [OH^-] + [Al(OH)_4^-] + n[A^{n-}]. \qquad (15)$$

Расчет равновесия и устойчивости системы $Al_2O_3 – H_2O – CO_2 – HCl$ в условиях пространственной дифференциации составов при парциальном давлении CO_2 в реакционной газовой смеси 9,81 кПа показывает, что электронейтральность равновесных растворов достигается только при pH < 5,0, но при этом $S_{Al} < 0$ и $\gamma_{Al} < 1$. Полученные результаты вполне объяснимы, так как в области реального существования такой системы введение углекислого газа приводит к образованию слабодиссоциированной угольной кислоты, понижению кислотности и растворимости алюминия в пограничном слое. Следовательно, введение сильных кислот, несмотря на общее повышение растворимости алюминия, не обеспечивает должной пространственной дифференциации в присутствии CO_2.

Так как растворимость алюминия в растворах, близких к нейтральным, является сложной функцией кислотности среды из-за его амфотерности, то представляет интерес пространственное изменение растворимости в системе $Al_2O_3 – H_2O – CO_2 – Na_2O$. Расчет проводился для максимальной кислотности среды, которая может быть обеспечена при $P_{CO_2} = 9{,}81$ кПа в присутствии катионов натрия, т.е. с учетом ранее полученного результата для pH = 5,1. В этом случае в левой части уравнения (14) появится количество зарядов натрия. Расчетная концентрация натрия в этих условиях составила $1{,}87\cdot10^{-5}$ моль/л, а растворимость алюминия $2{,}85\cdot10^{-5}$ моль/л. Понижение парциального давления CO_2 до атмосферного уровня увеличивает pH равновесных растворов до 9,1. Растворимость алюминия согласно уравнению (13) составляет $4{,}66\cdot10^{-5}$ моль/л, а коэффициент относительного пересыщения $2{,}85\cdot10^{-5}/4{,}66\cdot10^{-6} = 6{,}12$.

В заключение был выполнен расчет растворимости алюминия в присутствии соли сильной кислоты и сильного основания применительно к системе $Al_2O_3 – H_2O – CO_2 – CaCl_2$. В этом случае в дополнение к равновесиям (1-5) и (11, 12) необходимо учитывать равновесие (6).

Так как в нейтральной и слабокислой среде равновесная концентрация $ÑÎ_3^{2-}$ исчезающе мала и в расчетах не учитывается, она может быть выражена через K_4:

$$ÏÐ_{CaCO_3} = [Ca^{2+}]K_4\frac{[HCO_3^-]}{[H^+]}. \qquad (16)$$

Уравнение электронейтральности

$$3[Al^{3+}] + [H^+] + 2[Ca^{2+}] = \\ = [HCO_3^-] + [Al(OH)_4^-] + [Cl^-] + [OH^-]. \qquad (17)$$

При совместном решении с уравнениями (1-5, 9, 11, 12, 17) можно установить активную концентрацию Ca^{2+} в растворе как функ-

Таблица 2

Термодинамическая устойчивость системы $Al_2O_3 – H_2O – CO_2 – CaCl_2$ в условиях пространственной дифференциации

$a_{Ca^{2+}}$, моль/л	Показатели равновесных растворов и возможно пересыщенных						
	$[CaCl_2]$, моль/л	pH′	pH″	L'_{Al}	L''_{Al}	S_{Al}	γ_{Al}
$9{,}45\cdot10^{-2}$	0,184	6,0	7,75	$8{,}94\cdot10^{-8}$	$8{,}49\cdot10^{-7}$	< 0	< 1
0,269	0,594	5,75	7,3	$9{,}10\cdot10^{-7}$	$1{,}47\cdot10^{-7}$	$7{,}63\cdot10^{-7}$	62,19
0,788	1,21	5,5	6,9	$5{,}16\cdot10^{-6}$	$5{,}95\cdot10^{-8}$	$5{,}10\cdot10^{-6}$	86,7
1,91	2,42	5,3	6,65	$1{,}59\cdot10^{-5}$	$2{,}91\cdot10^{-8}$	$1{,}59\cdot10^{-5}$	546,4

Примечание. pH′ и pH″ – кислотность раствора, равновесного с газовой фазой при парциальном давлении CO_2 соответственно 9,81 и $4{,}5\cdot10^{-2}$ кПа; L'_{Al} и L''_{Al} – растворимость алюминия, отвечающая кислотности среды, моль/л.

цию кислотности среды и с учетом определяющего значения $CaCl_2$ в ионную силу раствора найти концентрацию последнего [8]. Коэффициенты активности ионов алюминия в равновесных растворах рассчитывались по эмпирическому уравнению Дэвиса [4], что позволило установить растворимость алюминия с учетом солевого эффекта (табл.2).

На основе выполненных расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Механизм пространственной дифференциации состава в системе $CaO – H_2O – CO_2$ термодинамически подтверждается различной растворимостью твердой фазы в зависимости от равновесного парциального давления CO_2, что позволяет объяснить экспериментальные результаты по укрупнению частиц нефелинового шлама при гидрохимической обработке углекислым газом.

2. Перекристаллизация гидроксида алюминия (по механизму пространственной дифференциации раствора) термодинамически возможна при участии газовой фазы, содержащей CO_2. Показана ведущая роль парциального давления углекислого газа и концентрации хлористого кальция в создании условий, благоприятных для укрупнения кристаллической фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бричкин В.Н.* Равновесная перекристаллизация гидроксида алюминия / В.Н.Бричкин, А.В.Старшинов, А.В.Цыбизов // Металлургические технологии и экология. СПб: Руда и металлы, 2003. С.45-48.

2. *Бричкин В.Н.* Индукционный период разложения алюминатных растворов / В.Н.Бричкин, Е.А.Андреева // Металлургические технологии и экология. СПб: Руда и металлы, 2003. С.41-45.

3. *Ганеев И.Г.* Некоторые химические аспекты выращивания кристаллов и природного минералообразования // Неоднородность минералов и рост кристаллов. М.: Наука, 1980. 195 с.

4. *Зеликман А.Н.* Теория гидрометаллургических процессов / А.Н.Зеликман, Г.М.Вольдман, Л.В.Беляевская. М.: Металлургия, 1975. 504 с.

5. *Краснова Н.И.* Генезис минеральных индивидов и агрегатов / Н.И.Краснова, Т.Г.Петров. СПб: Невский курьер, 1997. 197 с.

6. *Лидин Р.А.* Справочник по неорганической химии / Р.А.Лидин, Л.Л.Андреева, В.А.Молочко. М.: Химия, 1987. 239 с.

7. *Пунин Ю.О.* К вопросу о механизме перекристаллизации // Записки Всесоюзного минералогического общества. 1965. Ч.94. Вып.4. С.459-462.

8. *Рабинович В.А.* Краткий химический справочник / В.А.Рабинович, З.Я.Хавин. Л.: Химия, 1978. С.334-339.

9. *Сизяков В.М.* О механизме химического разложения нефелинового шлама методом карбонизации / В.М.Сизяков, В.Н.Бричкин // Цветные металлы. 2003. № 7. С.98-100.

10. *Сизяков В.М.* Кинетические закономерности углекислотной активации нефелиновых шламов / В.М.Сизяков, В.Н.Бричкин // Цветные металлы. 2003. № 10. С.27-29.